

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 332**

51 Int. Cl.:

**F41H 5/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2008 PCT/US2008/071486**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2009 WO09048674**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2008 E 08838213 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2174090**

54 Título: **Estructuras balísticas de tela compuesta para aplicaciones a blindajes duros**

30 Prioridad:

**01.08.2007 US 888479**

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

**30.05.2018**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD  
MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**ARDIFF, HENRY G.;  
STEENKAMER, DAVID A.;  
ARVIDSON, BRIAN;  
POWERS, DANELLE;  
BHATNAGAR, ASHOK y  
GRUNDEN, BRADLEY**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 670 332 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Estructuras balísticas de tela compuesta para aplicaciones a blindajes duros

### Antecedentes de la invención

5

### Campo de la invención

Esta invención se refiere a materiales compuestos que son útiles para aplicaciones balísticas y otras, y a su formación.

10

### Descripción de la técnica relacionada

Se conoce el uso de resinas termoestables en una estructura compuesta fibrosa para resistencia balística. Típicamente, estas se usan en aplicaciones a blindajes duros o rígidos. Sin embargo, estas resinas se aplican típicamente en disolventes orgánicos que aumentan los problemas medioambientales por el manejo y la eliminación. Además, los materiales compuestos formados a partir de estas resinas necesitan almacenarse en un ambiente controlado y tienen una vida útil relativamente corta antes de la formación del producto final.

15

También se conoce el uso de resinas termoplásticas en estos materiales compuestos, incluyendo copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno y poliuretanos. Estos materiales se pueden aplicar a partir de dispersiones acuosas que son más fáciles de manejar y tienen menos problemas medioambientales, incluyendo la eliminación. Estos tipos de resinas se usan habitualmente en productos de blindaje flexibles.

20

Especialmente para aplicaciones a blindajes rígidos o duros, existe una necesidad de tener un producto compuesto que tenga la rigidez requerida. Sería deseable proporcionar una estructura de material compuesto para blindajes rígidos que se pudiera aplicar a partir de un medio acuoso y sin embargo tuviera en nivel de rigidez deseado.

25

### Sumario de la invención

Según esta invención, se proporciona un material compuesto balísticamente resistente útil en blindajes rígidos de acuerdo con la reivindicación 1.

30

También de acuerdo con esta invención, se proporciona un elemento preimpregnado útil para la formación de artículos de blindajes rígidos, comprendiendo el elemento preimpregnado al menos dos capas adyacentes consolidadas de una red de fibras de alta tenacidad en un material de matriz termoplástico, donde dicho material de matriz termoplástico y fibras de alta tenacidad son tal como se han definido en la reivindicación 1.

35

Además, de acuerdo con esta invención, se proporciona un material compuesto balísticamente resistente útil en aplicaciones de blindajes rígidos, comprendiendo el material compuesto al menos una red consolidada de fibras de alta tenacidad en un material de matriz termoplástico, comprendiendo el material de matriz termoplástico una resina de poliuretano termoplástico que es semicristalina a temperatura ambiente, comprendiendo las fibras de alta tenacidad fibras de polietileno de alta tenacidad, comprendiendo la red de fibras de alta tenacidad una tela no tejida orientada unidireccionalmente, donde antes de la consolidación el material de matriz comprende dicha resina de poliuretano en un medio acuoso, teniendo el material de matriz de poliuretano cuando está seco un módulo de tracción (con 100% de elongación) de al menos 1000 psi (6.89 MPa), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de al menos 1000 psi (6.89 MPa), una resistencia a la tracción final de al menos 4000 psi (27.6 MPa) y una dureza Shore A de al menos 60 cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos.

40

45

Se ha encontrado sorprendentemente que las propiedades balísticas mejoradas se alcanzan en una tela balística compuesta cuando se usa para el material de matriz una resina de poliuretano termoplástico que es semicristalina, en oposición a un poliuretano amorfo que se ha sugerido previamente. Los materiales compuestos resultantes y los artículos elaborados a partir de los mismos son especialmente útiles en aplicaciones de blindaje balístico de tipo rígido.

50

55

### Descripción detallada de la invención

Para los propósitos de la presente invención, una fibra es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Según esto, el término "fibra" incluye formas monofilamentosas, multifilamentosas, de cinta, tira, discretas y otras formas de fibra picada, cortada o discontinua y similares que tienen secciones transversales regulares o irregulares. El término "fibra" incluye una pluralidad de cualquiera de las anteriores o una combinación de las mismas. Un hilo es una hebra continua comprendida por muchas fibras o filamentos. Las fibras también pueden estar en la forma de película o cinta dividida.

60

Las secciones transversales de las fibras útiles en la presente pueden variar ampliamente. Pueden ser de sección transversal circular, plana u oblonga. También pueden ser de sección transversal multilobular 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 sección transversal sustancialmente circular, plana u oblonga, lo más preferiblemente circular.

Según se usa en la presente, el término "fibras de alta tenacidad" significa fibras que tienen tenacidades iguales a o mayores de aproximadamente 7 g/d. Preferiblemente, estas fibras tienen módulos de tracción iniciales de al menos aproximadamente 150 g/d y energías de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g según se miden mediante ASTM D2256. Según se usan en la presente, los términos "módulo de tracción inicial", "módulo de tracción" y "módulo" significan el módulo de elasticidad según se mide mediante ASTM 2256 para un hilo y mediante ASTM D638 para un elastómero o material de matriz.

Preferiblemente, las fibras de alta tenacidad tienen tenacidades iguales a o mayores de aproximadamente 10 g/d, más preferiblemente iguales a o mayores de aproximadamente 16 g/d, aún más preferiblemente iguales a o mayores de aproximadamente 22 g/d, y lo más preferiblemente iguales a o mayores de aproximadamente 28 g/d.

Las fibras de alta resistencia en los hilos y las telas de la invención incluyen fibras de poliolefina de alto peso molecular muy orientadas, particularmente fibras de polietileno y fibras de polipropileno de alto módulo (o alta tenacidad), fibras de aramida, fibras de polibenzazol tales como polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de poli(alcohol vinílico), fibras de poliácronitrilo, fibras de copoliésteres de cristal líquido, fibras de poliamida, fibras de poliéster, fibras de vidrio, fibras de grafito, fibras de carbono, fibras de basalto u otros minerales, fibras de polímero de barra rígida, y mezclas y combinaciones de las mismas. Fibras de alta resistencia preferidas útiles en esta invención incluyen fibras de poliolefina (más preferiblemente fibras de polietileno de alta tenacidad), fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de grafito, y mezclas y combinaciones de las mismas. Las más preferidas son las fibras de polietileno de alta tenacidad y/o las fibras de aramida.

La Pat. EE. UU. N° 4.457.985 analiza generalmente estas fibras de polietileno y polipropileno de alto peso molecular. En el caso de las fibras de polietileno, fibras adecuadas son las de peso molecular medio de al menos aproximadamente 150.000, preferiblemente al menos aproximadamente un millón y más preferiblemente entre aproximadamente dos millones y aproximadamente cinco millones. Estas fibras de polietileno de alto peso molecular se pueden hilar en solución (véanse la Pat. EE. UU. N° 4.137.394 y la Pat. EE. UU. N° 4.356.138), o un filamento hilado a partir de una solución para formar una estructura tipo gel (véase la Pat. EE. UU. N° 4.413.110, Off. Alemana N° 3.004.699 y la Patente de Reino Unido N° 2051667), o las fibras de polietileno se pueden producir mediante un procedimiento de laminado y estiramiento (véase la Pat. EE. UU. N° 5.702.657). Según se usa en la presente, el término polietileno significa un material de polietileno predominantemente lineal que puede contener pequeñas cantidades de ramificación de cadena o comonomeros que no superan aproximadamente 5 unidades modificadoras por 100 átomos de carbono de la cadena principal, y que también puede contener mezclado con el mismo no más de aproximadamente 50 por ciento en peso de uno o más aditivos poliméricos tales como polímeros de alqueno-I, en particular polietileno, polipropileno o polibutileno de baja densidad, copolímeros que contienen monoolefinas como monómeros primarios, poliolefinas oxidadas, copolímeros poliolefínicos de injerto y polioximetilenos, o aditivos de bajo peso molecular tales como antioxidantes, lubricantes, agentes de protección de la radiación ultravioleta, colorantes y similares que se incorporan comúnmente.

Las fibras de polietileno de alta tenacidad (también denominadas fibras de polietileno de cadena extendida o alto peso molecular) se prefieren y están disponibles, por ejemplo, bajo la marca comercial fibras e hilos SPECTRA® de Honeywell International Inc. de Morristown, New Jersey, EE. UU. de A.

Dependiendo de la técnica de formación, la relación de estiramiento y las temperaturas, y otras condiciones, puede ser impartida a estas fibras una variedad de propiedades. La tenacidad de las fibras de polietileno son al menos aproximadamente 7 g/d, preferiblemente al menos aproximadamente 15 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 g/d, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 25 g/d y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 30 g/d. De forma similar, el módulo de tracción inicial de las fibras, según se mide mediante una máquina para pruebas de tracción Instron, es preferiblemente al menos aproximadamente 300 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 500 g/d, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 1.000 g/d y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1.200 g/d. Estos valores más altos para el módulo de tracción inicial y la tenacidad se pueden obtener generalmente solo al emplear procedimientos de crecimiento en solución o hilatura en gel. Muchos de los filamentos tienen puntos de ebullición superiores al punto de ebullición del polímero a partir del cual se formaban. Así, por ejemplo, el polietileno de alto peso molecular de aproximadamente 150.000, aproximadamente un millón y aproximadamente dos millones de peso molecular tiene generalmente puntos de fusión en masa de aproximadamente 138°C. Los filamentos de polietileno muy orientados hechos de estos materiales tienen puntos de fusión de aproximadamente 7°C a aproximadamente 13°C mayores. Así, un ligero incremento en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y una orientación cristalina superior de los filamentos en comparación con el polímero en masa.

Preferiblemente, el polietileno empleado es un polietileno que tiene menos de aproximadamente un grupo metilo por mil átomos de carbono, más preferiblemente menos de aproximadamente 0,5 grupos metilo por mil átomos de carbono y menos de aproximadamente 1 por ciento en peso de otros constituyentes.

5 De forma similar, se pueden usar fibras de polipropileno de alto peso molecular muy orientadas de peso molecular medio en peso al menos aproximadamente 200.000, preferiblemente al menos aproximadamente un millón y más preferiblemente al menos aproximadamente dos millones. Este polipropileno de cadena extendida se puede formar en filamentos razonablemente bien orientados mediante las técnicas prescritas en las diversas referencias mencionadas anteriormente, y especialmente mediante la técnica de la Pat. EE. UU. N° 4.413.110. Puesto que el polipropileno es un material mucho menos cristalino que el polietileno y contiene grupos metilo colgantes, los valores de tenacidad alcanzables con polipropileno son generalmente sustancialmente inferiores que los valores correspondientes para el polietileno. Según esto, una tenacidad adecuada es preferiblemente al menos aproximadamente 8 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 11 g/d. El módulo de tracción inicial para el polipropileno es preferiblemente al menos aproximadamente 160 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 200 g/d. El punto de fusión del polipropileno generalmente se eleva varios grados mediante el procedimiento de orientación, de modo que el filamento de polipropileno tiene preferiblemente un punto de fusión principal de al menos 168°C, más preferiblemente al menos 170°C. Los intervalos particularmente preferidos para los parámetros descritos anteriormente pueden proporcionar ventajosamente un comportamiento mejorado del artículo final. Emplear fibras que tienen un peso molecular medio de al menos aproximadamente 200.000 acoplado con los intervalos preferidos para los parámetros descritos anteriormente (módulo y tenacidad) puede proporcionar un comportamiento ventajosamente mejorado en el artículo final.

En el caso de las fibras de polietileno de cadena extendida, la preparación y el estiramiento de las fibras de polietileno hiladas en gel se describen en diversas publicaciones, incluyendo las Patentes de EE. UU. 4.413.110, 4.430.383, 4.436.689, 4.536.536, 4.545.950, 4.551.296, 4.612.148, 4.617.233, 4.663.101, 5.032.338, 5.246.657, 5.286.435, 5.342.567, 5.578.374, 5.736.244, 5.741.451, 5.958.582, 5.972.498, 6.448.359, 6.969.553 y la publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2005/0093200.

En el caso de las fibras de aramida, se describen fibras adecuadas formadas a partir de poliamidas aromáticas, por ejemplo, en la Pat. EE. UU. N° 3.671.542. Las fibras de aramida preferidas tendrán una tenacidad de al menos aproximadamente 20 g/d, un módulo de tracción inicial de al menos aproximadamente 400 g/d y una energía de rotura al menos aproximadamente 8 J/g, las fibras de aramida particularmente preferidas tendrán una tenacidad de al menos aproximadamente 20 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 20 J/g. Las fibras de aramida más preferidas tendrán una tenacidad de al menos aproximadamente 23 g/d, un módulo de al menos aproximadamente 500 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 30 J/g. Por ejemplo, los filamentos de poli(p-fenilentereftalamida) que tienen valores de módulos y tenacidad moderadamente altos son particularmente útiles para formar materiales compuestos balísticamente resistentes. Ejemplos son Twaron® T2000 de Teijin que tiene un denier de 1000. Otros ejemplos son Kevlar® 29 que tiene 500 g/d y 22 g/d como valores del módulo de tracción inicial y la tenacidad, respectivamente, así como Kevlar® 129 y KM2 que están disponibles en 400, 640 y 840 denier de du Pont. También se pueden usar en esta invención fibras de aramida de otros fabricantes. También se pueden usar copolímeros de poli(p-fenilentereftalamida), tales como co-poli(p-fenilentereftalamida 3,4'-oxidifenilentereftalamida). También son útiles en la práctica de esta invención fibras de poli(m-fenilenoisftalamida) vendidas por du Pont bajo el nombre comercial Nomex®.

45 Fibras de poli(alcohol vinílico) (PV-OH) de alto peso molecular que tienen alto módulo de tracción se describen en la Pat. EE. UU. N° 4.440.711 de Kwon y cols. Las fibras de PV-OH de alto peso molecular deben tener un peso molecular medio en peso de al menos aproximadamente 200.000. Las fibras de PV-OH particularmente útiles deben tener un módulo de al menos aproximadamente 300 g/d, una tenacidad preferiblemente de al menos aproximadamente 10 g/d, más preferiblemente al menos aproximadamente 14 g/d y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 17 g/d, y una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g. Una fibra de PV-OH que tiene estas propiedades también se puede producir, por ejemplo, mediante el procedimiento divulgado en la Pat. EE. UU. N° 4.599.267.

En el caso del poliacrilonitrilo (PAN), la fibra de PAN debe tener un peso molecular medio en peso de al menos aproximadamente 400.000. Una fibra de PAN particularmente útil debe tener una tenacidad preferiblemente de al menos aproximadamente 10 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g. Una fibra de PAN que tiene un peso molecular de al menos aproximadamente 400.000, una tenacidad de al menos aproximadamente 15 a 20 g/d y una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g es la más útil; y estas fibras se divulgan, por ejemplo, en la Pat. EE. UU. N° 4.535.027.

60 Fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención se divulgan, por ejemplo, en las Pat. EE. UU. N° 3.975.487, 4.118.372 y 4.161.470. Fibras de copoliéster de cristal líquido están disponibles bajo la denominación fibras Vectran® de Kuraray America Inc.

Fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención se divulgan, por ejemplo, en las Pat. EE. UU. N° 5.286.833, 5.296.185, 5.356.584, 5.534.205 y 6.040.050. Fibras de polibenzazol están disponibles bajo la denominación fibras Zylon® de Toyobo Co.

5 Fibras de barra rígida se divulgan, por ejemplo, en las Pat. EE. UU. N° 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478. Estas fibras están disponibles bajo la denominación fibras M5® de Magellan Systems International.

Preferiblemente, las fibras en la red de fibras se seleccionan del grupo de poliolefina de alta tenacidad (más preferiblemente fibras de polietileno de alta tenacidad), fibras de aramida, fibras de PBO, fibras de grafito y combinaciones de las mismas.

La red o redes de fibras usadas en el material compuesto de esta invención pueden estar en la forma de telas tejidas, tricotadas, no tejidas, trenzadas, de papel u otros tipos de telas formadas a partir de fibras de alta tenacidad. Preferiblemente, al menos 50% en peso de las fibras de la tela son fibras de alta tenacidad, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% en peso de las fibras de la tela son fibras de alta tenacidad, y lo más preferiblemente todas o sustancialmente todas las fibras de la tela son fibras de alta tenacidad.

Los hilos útiles en las diversas capas fibrosas de la invención pueden ser de cualquier denier adecuado, y pueden ser de denieres iguales o diferentes en cada capa. Por ejemplo, los hilos pueden tener un denier de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000. La selección está gobernada por consideraciones de eficacia balística, otras propiedades deseadas y el coste. Para telas tejidas, los hilos más finos son más costosos de fabricar y de tejer, pero pueden producir una eficacia balística mayor por unidad de peso. Los hilos son preferiblemente de aproximadamente 200 denier a aproximadamente 3000 denier. Más preferiblemente, los hilos son de aproximadamente 400 denier a aproximadamente 2000 denier. Lo más preferiblemente, los hilos son de aproximadamente 500 denier a aproximadamente 1600 denier.

Si se emplea una tela tejida, puede ser de cualquier patrón de tejido, incluyendo tafetán, esterilla, sarga, raso, telas tejidas tridimensionales, y cualquiera de sus diversas variaciones. Las telas de tafetán y esterilla se prefieren y se prefieren más estas telas que tienen un número igual de urdimbre y trama. La tela puede estar tejida con diferentes fibras o hilos en las direcciones de urdimbre y trama, o en otras direcciones.

Con respecto a las telas tricotadas, hay construcciones compuestas por mallas entremezcladas, siendo los cuatro tipos principales estructuras de tipo tricot, raschel, red y orientadas. Debido a la naturaleza de la estructura de la malla, los tricotados de las tres primeras categorías no son tan adecuados ya que no aprovechan al máximo la resistencia de una fibra. Sin embargo, las estructuras tricotadas orientadas usan hilos embutidos rectos mantenidos en su lugar mediante costuras tricotadas de denier fino. Los hilos son absolutamente rectos sin el efecto de rizado encontrado en las telas tejidas debido al efecto de entrelazado sobre los hilos. Estos hilos embutidos se pueden orientar en una dirección monoaxial, biaxial o multiaxial dependiendo de los requerimientos técnicos. Se prefiere que el equipo de tricotado específico usado para embutir la carga que soporta los hilos sea tal que los hilos no penetren.

Un tipo preferido de tela no tejida es una tela orientada unidireccionalmente. Como se sabe, en esta disposición, las fibras orientadas unidireccionalmente están alineadas sustancialmente paralelas entre sí a lo largo de una dirección común de las fibras. La tela orientada unidireccionalmente puede incluir una pequeña cantidad de un material que proporciona alguna estabilidad transversal al producto; este material puede estar en la forma de fibras, hilos o hilos adhesivos, ninguno de los cuales son materiales de alta tenacidad, o resinas, adhesivos, películas y similares que pueden estar separados a lo largo de la longitud de la tela orientada unidireccionalmente pero se extienden con un ángulo con la misma. Estos materiales, si están presentes, pueden comprender hasta aproximadamente 10%, más preferiblemente hasta aproximadamente 5%, en peso del peso total de la tela no tejida.

Estas telas no tejidas unidireccionales se emplean típicamente en múltiples capas, extendiéndose las fibras de una capa en una dirección y extendiéndose las fibras de una capa adyacente con un ángulo con respecto a la dirección de las fibras de la primera capa. Por ejemplo, los estratos sucesivos pueden estar girados uno con relación a otro, por ejemplo con ángulos de 0°/90°, 0°/90°/0°/90°, 0°/45°/90°/45°/0° o con otros ángulos.

Las telas no tejidas unidireccionales se pueden construir a través de una variedad de métodos. Preferiblemente, se suministran haces de hilos de filamentos de alta tenacidad a partir de una fileta y se conducen a través de guías y a un peine colimador. El peine colimador alinea los filamentos coplanarmente y de un modo sustancialmente unidireccional. A continuación, las fibras se pueden conducir en una o más barras ensanchadoras que pueden estar incluidas en un aparato de revestimiento, o se pueden situar antes o después del aparato de revestimiento.

Otro tipo de tela no tejida que se puede emplear en la presente son telas tales que están en la forma de un fieltro, tales como fieltros punzonados. Un fieltro es una red no tejida de fibras orientadas aleatoriamente, preferiblemente al menos una de las cuales es una fibra discontinua, preferiblemente una fibra discreta que tiene de aproximadamente 0,64 cm (0,25 pulgadas) a aproximadamente 25 cm (10 pulgadas). Estos fieltros se pueden formar mediante varias técnicas conocidas en la especialidad, tales como mediante cardado o deposición de fluidos, soplado en estado fundido y deposición por hilatura. La red de fibras se consolida mecánicamente tal como mediante punzonado,

costura, hidroenmarañamiento, enmarañamiento al aire, fusión, encaje o similares, químicamente tal como con un adhesivo, o térmicamente con una unión de fibra a punto o una fibra combinada con un punto de fusión inferior.

5 Con respecto a las telas de papel, estas se pueden formar, por ejemplo, al formar pasta papelera a partir de un líquido que contiene las fibras de alta tenacidad.

Preferiblemente, se emplea una pluralidad de capas de la red de fibras de alta tenacidad. En un ejemplo, se forma un material compuesto de dos capas. En otro ejemplo, se forma un material compuesto de cuatro capas. Como se sabe en la técnica, se pueden usar múltiples capas de tal material compuesto o preimpregnado para formar el artículo balísticamente resistente.

15 Las redes de fibras de alta tenacidad de la invención se revisten con la composición de resina de matriz de la invención, como se describe más a fondo posteriormente. Según se usa en la presente, el término "revestimiento" se usa en un sentido amplio para describir una red de fibras en la que las fibras individuales bien tienen una capa continua de la composición de matriz que rodea las fibras o bien una capa discontinua de la composición de matriz sobre las superficies de las fibras. En el primer caso, se puede decir que las fibras están totalmente embebidas en la composición de matriz. Los términos revestimiento e impregnación se usan intercambiamente en la presente.

20 La red de fibras se puede revestir mediante cualquier técnica deseada. Por ejemplo, la resina de matriz se puede aplicar mediante pulverización, inmersión, revestimiento con laminador, revestimiento con fusión en caliente o similares. Aunque se prefiere que la red de fibras esté revestida con la resina de matriz, alternativamente o en combinación, las fibras o los hilos individuales se pueden revestir con la resina de matriz.

25 Según la invención, la resina de matriz usada con la red de fibras de alta tenacidad es una resina de poliuretano termoplástico que es semicristalina a temperatura ambiente, estando la resina de poliuretano en un medio acuoso. La composición de resina está en un medio acuoso, y puede estar en la forma de una dispersión, emulsión o solución acuosa de la resina de poliuretano. Se ha encontrado que estas resinas dan como resultado artículos balísticos que tienen propiedades balísticas mejoradas en comparación con termoplásticos de resina de poliuretano amorfos. Las resinas usadas en esta invención son resinas cristalinas, más precisamente resinas semicristalinas, en oposición a las resinas amorfas.

35 Estos termoplásticos de resina de poliuretano semicristalinos están en contraste con las resinas de poliuretano amorfas que se han propuesto previamente. Una resina de poliuretano termoplástico amorfa es una resina que tiene una cristalinidad aproximadamente cero. Las resinas de poliuretano semicristalinas tienen cristalinidades de al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 30% y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 40%. Estas cristalinidades se basan en medidas de muestras secadas de la resina de poliuretano o de películas moldeadas delgadas de la resina de poliuretano.

40 La cristalinidad de las resinas termoplásticas se determina preferiblemente usando análisis por difracción de rayos X (XRD). También se pueden emplear otras técnicas analíticas, tales como calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las medidas de la cristalinidad mediante DSC pueden ser algo menores que las determinadas mediante XRD. La cristalinidad del producto compuesto puede ser superior o inferior a la cristalinidad de la resina de poliuretano en forma de película debido a la influencia de la cristalinidad de los otros componentes del material compuesto, etc.

45 Los termoplásticos de resina de poliuretano usados en la presente se caracterizan por ciertas propiedades. Estas propiedades incluyen el módulo de tracción (con 100% de elongación), el módulo de tracción (con 300% de elongación) y la resistencia a la tracción final. Propiedades ventajosas de estas resinas incluyen la elongación en la rotura y la dureza Shore A.

50 Con respecto al módulo de tracción (con 100% de elongación), las resinas de poliuretano útiles en la invención tienen este módulo de al menos aproximadamente 3,45 MPa (500 psi), preferiblemente al menos aproximadamente 6,89 MPa (1000 psi), más preferiblemente al menos aproximadamente 7,58 MPa (1100 psi) y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 8,27 MPa (1200 psi).

55 Además, con respecto al módulo de tracción (con 300% de elongación), los poliuretanos usados en la presente tienen este módulo de al menos aproximadamente 3,45 MPa (500 psi), preferiblemente al menos aproximadamente 6,89 MPa (1000 psi), más preferiblemente al menos aproximadamente 7,58 MPa (1100 psi) y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 8,27 MPa (1200 psi).

60 Los poliuretanos termoplásticos también tienen una resistencia a la tracción final de al menos aproximadamente 13,78 MPa (2000 psi), preferiblemente al menos aproximadamente 27,56 MPa (4000 psi), más preferiblemente al menos aproximadamente 34,45 MPa (5000 psi) y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 37,90 MPa (5500 psi).

Otras propiedades deseables de estas resinas de poliuretano cristalinas incluyen una elongación en la rotura de al menos 500%, preferiblemente al menos aproximadamente 600%, más preferiblemente al menos aproximadamente 650% y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 700%.

5 Las resinas de poliuretano cuando están secas tienen una dureza relativamente alta cuando se mide mediante una escala de dureza Shore A. Las resinas de poliuretano tienen preferiblemente una dureza Shore A de al menos aproximadamente 60, cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos. Más preferiblemente, la dureza Shore A del poliuretano es al menos aproximadamente 80, cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos.

10 Para medir esta dureza, una película de la resina de poliuretano se calienta a 80°C durante 60 minutos para descristalizar la película, y a continuación la película se deja enfriar hasta temperatura ambiente durante 60 minutos.

15 Las composiciones de poliuretano usadas en la presente pueden tener un intervalo de contenido de sólidos. Por ejemplo, el contenido de sólidos puede variar de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por ciento en peso y más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 por ciento en peso, siendo el resto agua. Aditivos tales como cargas, modificadores de la viscosidad y similares se pueden incluir en la composición de resina.

20 La proporción del material de matriz de resina a fibra en las capas de material compuesto puede variar ampliamente dependiendo del uso final. El material de matriz de resina forma preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 98 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 por ciento en peso y aún más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso, basado en el peso total del material compuesto (fibras y matriz de resina).

30 Después del revestimiento, la capa fibrosa revestida se puede hacer pasar a continuación por un horno para secado en el que la capa o las capas de red de fibras revestida se someten a suficiente calor para evaporar el agua en la composición de matriz. La red fibrosa revestida se puede colocar a continuación sobre una banda portadora, que puede ser un papel o un sustrato pelicular, o las telas se pueden poner inicialmente sobre una banda portadora antes de revestir con la resina de matriz. El sustrato y la matriz de resina que contiene la capa o las capas de tela se pueden arrollar a continuación en un rollo continuo de un modo conocido.

35 Después del revestimiento de la capa o las capas de tela con la matriz de resina, las capas preferiblemente se consolidan de un modo conocido para formar un preimpregnado. Por "consolidar" se entiende que el material de matriz y la capa de red fibrosa se combinan en una sola capa unitaria. La consolidación se puede producir a través de secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos.

40 Preferiblemente, el material compuesto de la invención tiene al menos dos capas de la red de fibras consolidada que se puede considerar un par de capas, tal como una construcción de dos capas estratificadas cruzadamente. Una pluralidad de estas capas puede formar el material compuesto balísticamente resistente. En otra realización, se emplean cuatro capas de redes de fibras consolidadas, tal como cuatro capas que estas estratificadas de forma cruzada alternadamente. El número total de capas de la red de fibras consolidada puede variar ampliamente, dependiendo del tipo de artículo que se vaya a producir, el comportamiento deseado y el peso deseado. Por ejemplo, el número de capas puede variar de aproximadamente 2 a aproximadamente 500 capas, más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 200 capas y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 capas. Las capas pueden ser de cualquier grosor adecuado. Por ejemplo, cada capa de una sección de la pluralidad de capas de fibras puede tener un grosor de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 1016 µm ( de 1 a 40 milésimas de pulgada), más preferiblemente de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 762 µm (de 1 a 30 milésimas de pulgada) y lo más preferiblemente de aproximadamente 51 µm a aproximadamente 508 µm (de 2 a 20 milésimas de pulgada).

55 Preferiblemente, las capas de fibras del artículo están formadas por el mismo tipo químico de fibras, aunque es posible incluir redes de fibras de una combinación de dos o más fibras, así como redes de fibras de diferentes tipos de fibras. Por ejemplo, las fibras en una capa de una estructura estratificada cruzadamente pueden estar formadas por un tipo de fibra, por ejemplo fibras de polietileno de alta tenacidad, y las fibras en la capa adyacente pueden estar formadas por un tipo químico diferente de fibra, por ejemplo una fibra de aramida.

60 También se prefiere que las estructuras de tela balísticas compuestas no tengan películas plásticas unidas a sus superficies. Además, se prefiere que el material compuesto balísticamente resistente consista esencialmente en, o consista en, al menos una red consolidada de fibras de alta tenacidad en la resina de poliuretano termoplástico predominantemente cristalina según se describe anteriormente.

65 Se apunta que la Patente de EE. UU. 5.690.526 sugiere una estructura compuesta formada por un poliuretano termoplástico en forma acuosa; el poliuretano es descrito por su fabricante como un material amorfo. Además, el documento WO 00/29468 divulga el uso de un poliuretano que se dice que es más amorfo que el de la susodicha

Patente de EE. UU. 5.690.526, y se dice que mejora la deformación del reverso de los productos formados a partir del mismo.

Se describe que la resina de poliuretano divulgada en la susodicha Patente de EE. UU. 5.690.526 tiene un módulo de tracción (con 100% de elongación) de aproximadamente 1311 a 1725 kPa (190 a 250 psi) y un módulo de tracción (con 300% de elongación) de aproximadamente 2587 a 3105 kPa (375 a 450 psi). Se describe por su fabricante que la resina específica divulgada en la Patente de EE. UU. 5.690.526 (Dispercoll U-42) tiene una resistencia a la tracción final de 3,66 MPa (530 psi). Se puede observar que los valores para el módulo de tracción y la resistencia a la tracción final para la resina divulgada en la Patente de EE. UU. 5.690.526 son considerablemente inferiores que los de las resinas empleadas en la presente invención. Además, se describe por su fabricante que la Dispercoll U-42 tiene una dureza Shore A de aproximadamente 39, cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos. Esta también es considerablemente menor que los valores de dureza de las resinas empleadas en la presente. También se apunta que la elongación en la rotura de las resinas divulgadas en la susodicha Patente de EE. UU. 5.690.526 es al menos de aproximadamente 650 a aproximadamente 1000%.

Se ha encontrado sorprendentemente que se alcanzan propiedades balísticas mejoradas cuando se usa un poliuretano termoplástico que es predominantemente cristalino, en oposición a un poliuretano amorfo sugerido por las susodichas publicaciones.

La solicitud de Patente de EE. UU. N° de Serie 11/213.253 presentada el 26 de agosto de 2005, en tramitación junto con la presente, de cesionario común, divulga materiales compuestos balísticamente resistentes que son resistentes a la captación de líquidos y emplean un poliuretano termoplástico como la matriz de resina, pero las resinas de poliuretano predominantemente cristalinas usadas en la presente invención no se divulgan en esta solicitud.

La solicitud publicada PCT WO 2000/29468 divulga materiales compuestos de poliuretano en los que se usa un poliuretano amorfo.

Las telas compuestas de esta invención se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones balísticamente resistentes, tales como paneles de vehículos, petos (con o sin cara cerámica), cascos militares y para las fuerzas de orden público, escudos antidisturbios y de mano, paredes y separaciones balísticas móviles, maletines, revestimiento contra el lanzamiento de piedras, y similares. Las telas compuestas son especialmente útiles en placas de protección de vehículos (vehículos terrestres, navales y/o aéreos).

Los siguientes ejemplos no limitativos se presentan para proporcionar una comprensión más completa de la invención. Las técnicas, condiciones, materiales, proporciones y datos presentados indicados para ilustrar los principios de la invención, específicos, son ejemplares y no se debe considerar que limiten el alcance de la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (comparativo)

Se formó un material compuesto no tejido de cuatro estratos a partir de capas de hilos de polietileno de alta tenacidad de 1300 denier orientados unidireccionalmente (Spectra® 1000 de Honeywell International Inc.). Se formaron cintas unitarias al hacer pasar las fibras desde una fileta y a través de una estación de peinado para formar una red unidireccional. La red de fibras se puso a continuación sobre una banda portadora y las fibras se revistieron con una resina de matriz de copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (Prinlin® B7137HV de Henkel Corp.).

A continuación, la red de fibras revestida se hizo pasar a través de un horno para evaporar el agua de la composición y se arrolló en un rollo, con la banda portadora separada de la misma. La estructura resultante contenía aproximadamente 16 por ciento en peso de la resina de matriz, basado en el peso total del material compuesto. Se prepararon de esta manera cuatro rollos continuos de preimpregandos fibrosos unidireccionales, y se estratificaron cruzadamente cuatro cintas unitarias a fin de formar un rodillo consolidado de 0°/90°/0°/90°. Paneles de este material que medían 30,5 x 30,5 cm (12 x 12 pulgadas) se usaron para formar una estructura compuesta.

Un total de 68 capas de este producto de 4 estratos se puso en un troquel adaptado de una prensa hidráulica y se moldearon a 115,6 °C (240 °F) a una presión de moldeo de 3,43 MPa (500 psi) durante un período de 20 minutos. El estratificado que se formaba tenía una configuración sustancialmente plana. Después del moldeo, el estratificado se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

El panel se probó con respecto a las propiedades balísticas usando una bola M80 (7,62 x 51 mm). Los paneles tenían un peso de 17,2 kg/m<sup>2</sup> (3,5 libras por pie cuadrado) y se probaron sobre una arcilla de Plastilina #1 de 12,7 cm (5 pulgadas) de grosor. La prueba se realizó según MIL-STD 662 E. Los resultados se muestran en la Tabla 1, posteriormente.



Ejemplo 2 (comparativo)

- En este ejemplo, las propiedades balísticas se comprobaron sobre el mismo tipo de fibras que en el Ejemplo 1, pero las fibras se revistieron con una resina como la descrita en el Ejemplo 1 de la susodicha solicitud de Patente de EE. UU. N° de Serie 11/213.253. La resina de matriz era una resina de poliuretano termoplástico descrita por su fabricante por tener una mezcla copolimérica de resinas de poliuretano en agua (40-60% de resina), que tenía una densidad relativa de 1,05 g/cc a 23°C y una viscosidad de 40 cps a 23°C. Cuando estaba seca, la resina de matriz comprendía aproximadamente 16 por ciento en peso del material compuesto.
- Paneles de este material también se probaron con respecto a su comportamiento balístico usando el mismo tipo de proyectiles que en el Ejemplo 1. Los resultados también se indican en la Tabla 1, posteriormente.

Ejemplo 3

- Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la resina de matriz era una resina de poliuretano termoplástico semicristalina (Dispercoll® U 53 de Bayer) en una dispersión acuosa. Cuando está seca, la resina de poliuretano tiene las siguientes propiedades: un módulo de tracción (con 100% de elongación) de 8,47 MPa (1230 psi), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de 9,23 MPa (1340 psi), una resistencia a la tracción final de 38,65 MPa (5610 psi) y una elongación en la rotura de 710%. Además, el material de matriz de poliuretano cuando está seco tiene una dureza Shore A de aproximadamente 92, cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos. El contenido de resina en la dispersión acuosa era 40% en peso.

Cuando estaba seca, la resina de matriz también comprendía aproximadamente 16 por ciento en peso del material compuesto resultante.

La cristalinidad de una muestra de resina U53 secada al aire se determinó mediante análisis tanto de XRD como de DSC.

Para el análisis de XRD, los patrones de XRD de la resina se determinaron usando un difractómetro Philips PW3710 con geometría parafocal usando radiación K $\alpha$  de Cu. El patrón de difracción se ajustaba a los picos de 10° a 30° con el programa SHADOW usando 5 picos cristalinos y 1 pico amorfo. El porcentaje de cristalinidad se calculó usando la suma del área de los picos cristalinos dividida por el total de dispersión neta. Se encontró que el porcentaje de cristalinidad (índice cristalino) era 44%.

Para el análisis de DSC, se prepararon especímenes (5 mg) de la resina secada U53 usando un método de corte/sin rizado y cubetas PE A1 y se analizó en una atmósfera de nitrógeno fluyente usando un DSC Seiko RDC 220. Los especímenes se calentaron de temperatura ambiente hasta 195 °C a 20°C/min, se enfriaron hasta aproximadamente -140 °C a 10 C/min y a continuación se recalentaron hasta 200°C a 10 °C/min. Se determinó que la cristalinidad estaba entre 36 y 39%.

También se probaron paneles de este material con respecto a su comportamiento balístico usando el mismo tipo de proyectiles que en el Ejemplo 1. Los resultados también se indican en la Tabla 1, posteriormente.

Tabla 1

Ejemplo	Peso del panel, kg/m <sup>2</sup> (pfs)	Bola M80, V50, mps (fps)	SEAT, Jm <sup>2</sup> /kg
1*	17,2 kg/m <sup>2</sup> (3,5)	838,7 (2750)	198
2*	17,2 kg/m <sup>2</sup> (3,5)	781,7 (2563)	172
3	17,2 kg/m <sup>2</sup> (3,5)	852,4 (2795)	204

\* = ejemplo comparativo

Se puede observar que los materiales compuestos en los que la resina de matriz es un poliuretano semicristalino tiene propiedades balísticas significativamente mejoradas con un proyectil de bola M80 (que es una bala para rifle deformable de alta energía) sobre materiales compuestos formados a partir de una resina de matriz de poliuretano empleada previamente, y también tiene propiedades balísticas mejoradas con una bala M80 sobre materiales compuestos formados por una resina de matriz de estireno-isopreno-estireno empleada previamente. La resina cristalina de alto módulo y alta dureza proporciona la mayor resistencia balística.

Se apunta que el Ejemplo 4 de la susodicha Patente de EE. UU. 5.690.526 proporciona datos balísticos similares usando resina Dispercoll U 42, que se describe en dicha patente que tiene un módulo de tracción (100% de elongación) de 1,52 MPa (220 psi) y un módulo de tracción (300% de elongación) de 2,83 MPa (410 psi). La densidad superficial de los tres paneles probados en el Ejemplo 4 es 18,94 kg/m<sup>2</sup> (3,88 psf) (en comparación con 17,2 kg/m<sup>2</sup> (3,5 psf) en el Ejemplo 3 anterior). Los datos presentados en el Ejemplo 4 de esta patente (usando el

mismo tipo de proyectil) tenían una V50 de 865 m/s (2837 pies/s). Equivale a un SEAT de 190 en comparación con el SEAT superior de 204 en el Ejemplo 3 anterior. SEAT se calcula como  $C \times (V50/1000)^2 / \text{densidad superficial}$ , donde V50 se mide en m/s (fps), la densidad superficial se mide en  $\text{kg/m}^2$  (psf) y C es una constante igual a  $0,61 \times$  la masa del proyectil en granos. Para la bola M80, C es igual a 91,5. El Ejemplo 5 de esta patente también presenta resultados para un panel de densidad superficial muy superior (promedio de  $23,78 \text{ kg/m}^2$  (4,87 psf)). Así, se puede observar que el uso de resinas de poliuretano semicristalinas como para la presente invención proporciona un comportamiento balístico mejorado en comparación con resinas de poliuretano amorfas.

La resina U42 es descrita por su fabricante como una resina amorfa, en contraste con la descripción de la susodicha solicitud publicada WO 2000/29468. La cristalinidad de la resina de poliuretano U42 también se determinó a partir de una muestra de la resina secada al aire. El análisis de XRD usando el difractor usado en el Ejemplo 3 determinó que las resinas U42 era amorfa (básicamente 0% de cristalinidad), sin picos cristalinos. El análisis de DSC confirmaba que la resina de poliuretano U42 era amorfa. Así, al contrario de lo que se indica en la solicitud publicada, la resina U42 es de hecho una resina amorfa.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 y paneles que tenían un peso de  $17,6 \text{ kg/m}^2$  (3,6 libras por pie cuadrado) se probaron con respecto al comportamiento balístico frente a una bala AK-47 (7,62 x 39 mm). Los resultados se muestran en la Tabla 2, posteriormente.

Ejemplo 5 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2 y paneles que tenían un peso de  $17,6 \text{ kg/m}^2$  (3,6 libras por pie cuadrado) se probaron con respecto al comportamiento balístico frente a una bala AK-47 (7,62 x 39 mm). Los resultados se muestran en la Tabla 2, posteriormente.

Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 3 y paneles que tenían un peso de  $17,6 \text{ kg/m}^2$  (3,6 libras por pie cuadrado) se probaron con respecto al comportamiento balístico frente a una bala AK-47 (7,62 x 39 mm). Los resultados se muestran en la Tabla 2, posteriormente.

Tabla 2

Ejemplo	Peso del panel, $\text{kg/m}^2$ (psf)	Bala AK 47, V50, fps (mps)
4*	$17,6 \text{ kg/m}^2$ (3,6 psf)	703,9 (2308)
5*	$17,6 \text{ kg/m}^2$ (3,6 psf)	582,8 (1911)
6	$17,6 \text{ kg/m}^2$ (3,6 psf)	752,7 (2468)

\* = ejemplo comparativo

Se puede observar que los materiales compuestos en los que la resina de matriz es un poliuretano semicristalino tienen propiedades balísticas significativamente mejoradas con una bala AK 47 (que es un proyectil de alta energía con un penetrador con blindaje de acero inoxidable en una envuelta deformable) sobre materiales compuestos formados a partir de una resina de matriz de poliuretano empleada previamente y materiales compuestos formados por una resina de matriz de estireno-isopreno-estireno empleada previamente.

Ejemplo 7 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 y paneles que tenían un peso de  $19,6 \text{ kg/m}^2$  (4,0 libras por pie cuadrado) se probaron con respecto al comportamiento balístico frente a una bala Russian Dragnov (7,62 x 54R mm). Los resultados se muestran en la Tabla 3, posteriormente.

Ejemplo 8 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2 y paneles que tenían un peso de  $19,6 \text{ kg/m}^2$  (4,0 libras por pie cuadrado) se probaron con respecto al comportamiento balístico frente a una bala Russian Dragnov (7,62 x 54R mm). Los resultados se muestran en la Tabla 3, posteriormente.

Ejemplo 9

Se repitió el Ejemplo 3 y paneles que tenían un peso de  $19,6 \text{ kg/m}^2$  (4,0 libras por pie cuadrado) se probaron con respecto al comportamiento balístico frente a una bala Russian Dragnov (7,62 x 54R mm). Los resultados se muestran en la Tabla 3, posteriormente.

Tabla 3

Ejemplo	Peso del panel, kg/m <sup>2</sup> (psf)	Bala AK 47, V50, fps (mps)
7*	19,6 kg/m <sup>2</sup> (4,0 psf)	710,0 (2328)
8*	19,6 kg/m <sup>2</sup> (4,0 psf)	643,2 (2109)
9	19,6 kg/m <sup>2</sup> (4,0 psf)	749,3 (2457)

\* = ejemplo comparativo

Se puede observar que los materiales compuestos en los que la resina de matriz es un poliuretano semicristalino tienen propiedades balísticas significativamente mejoradas frente al proyectil de bala Russian Dragrov de alta energía (que tiene un penetrador de acero suave en una envuelta deformable) sobre materiales compuestos formados a partir de una resina de matriz de poliuretano empleada previamente y materiales compuestos formados por una resina de matriz de estireno-isopreno-estireno empleada previamente.

#### 10 Ejemplo 10

Se repite el Ejemplo 3 usando como la resina de poliuretano Dispercoll® U 54 de Bayer. Esta resina se caracteriza como un poliuretano cristalino y tiene las siguientes propiedades: un módulo de tracción (con 100% de elongación) de 7,85 MPa (1140 psi), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de 7,92 MPa (1150 psi), una resistencia a la tracción final de 38,52 MPa (5610 psi) y una elongación en la rotura de 820%. Además, el material de matriz de poliuretano cuando está seco tiene una dureza Shore A de aproximadamente 95 cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos. El poliuretano estaba en la forma de una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 50% en peso, siendo el resto agua. Cuando los paneles se prueban con respecto al comportamiento balístico, se apuntan resultados similares.

#### 20 Ejemplo 11

Se repite el Ejemplo 3 usando como la resina de poliuretano Dispercoll® U 56 de Bayer. Esta resina se caracteriza por su fabricante como un poliuretano cristalino y tiene las siguientes propiedades: un módulo de tracción (con 100% de elongación) de 7,85 MPa (1140 psi), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de 7,85 MPa (1140 psi), una resistencia a la tracción final de 27,97 MPa (4060 psi) y una elongación en la rotura de 860%. Además, el material de matriz de poliuretano cuando está seco tiene una dureza Shore A de aproximadamente 95, cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos. El poliuretano estaba en la forma de una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 50% en peso, siendo el resto agua. Cuando los paneles se prueban con respecto al comportamiento balístico, se apuntan resultados similares.

La presente invención proporciona así materiales compuestos balísticamente resistentes que son especialmente útiles para aplicaciones a blindajes duros. La presencia de una resina de matriz de poliuretano semicristalino revestida a partir de una dispersión acuosa proporciona propiedades balísticas mejoradas frente a varios tipos de proyectiles. Las resinas de poliuretano termoplástico usadas en la presente proporcionan la rigidez deseada de modo que se pueden emplear eficazmente en el blindaje duro para proporcionar la protección deseada de amenazas de diversos proyectiles. Se puede observar que los materiales compuestos de la invención proporcionan artículos que tienen excelentes propiedades de poder de detención frente a proyectiles, incluyendo los que tienen penetradores de acero embebidos en los mismos.

Habiendo descrito así la invención con bastante detalle, se entenderá que dicho detalle no necesita seguirse estrictamente sino que cambios y modificaciones adicionales le pueden ser sugeridos a un experto en la técnica, estando todos dentro del alcance de la invención según se define en la reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto balísticamente resistente útil en aplicaciones de blindajes rígidos, comprendiendo dicho material compuesto al menos una red consolidada de fibras de alta tenacidad en un material de matriz termoplástico, teniendo dichas fibras de alta tenacidad una tenacidad de al menos 6.174 cN/dtex (7 g/d), caracterizado por que dicho material de matriz termoplástico comprende una resina de poliuretano termoplástico que es semicristalina a temperatura ambiente, que tiene una cristalinidad de al menos un 30%, donde dicho material de matriz de resina de poliuretano termoplástico, cuando está seco, tiene un módulo de tracción (con 100% de elongación) de al menos 500 psi (3.45 MPa), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de al menos 500 psi (3.45 MPa), una elongación en la rotura de al menos un 500% y una resistencia a la tracción final de al menos 2000 psi (13.8 MPa), y donde antes de la consolidación dicho material de matriz comprende dicha resina de poliuretano en un medio acuoso.
2. El material compuesto balísticamente resistente de la reivindicación 1, donde dicho compuesto comprende una pluralidad de dichas redes consolidadas de dichas fibras de alta resistencia.
3. El material compuesto balísticamente resistente de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicho material de matriz de resina de poliuretano termoplástico, cuando está seco, tiene un módulo de tracción (con 100% de elongación) de al menos 1200 psi (8.27 MPa), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de al menos 1200 psi (8.27 MPa) y una resistencia a la tracción final de al menos 5500 psi (37.9 MPa).
4. El material compuesto balísticamente resistente de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho material de matriz de resina de poliuretano termoplástico, cuando está seco, tiene una elongación hasta la rotura de al menos un 600%.
5. El material compuesto balísticamente resistente de la reivindicación 4, donde dicho material de matriz de resina de poliuretano termoplástico, cuando está seco, tiene una elongación en la rotura de al menos un 650%.
6. El material compuesto balísticamente resistente de la reivindicación 4, donde dicho material de matriz de resina de poliuretano termoplástico, cuando está seco, tiene una elongación en la rotura de al menos un 700%.
7. El material compuesto balísticamente resistente de cualquier reivindicación anterior, donde dicho material de matriz de resina de poliuretano termoplástico cuando está seco tiene una dureza Shore A de al menos 60, cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos.
8. El material compuesto balísticamente resistente de cualquier reivindicación anterior, donde, antes de la consolidación, dicho material de matriz comprende una dispersión acuosa de dicha resina de poliuretano termoplástico.
9. El material compuesto balísticamente resistente de cualquier reivindicación anterior, donde dichas fibras están totalmente embebidas en dicho material de matriz termoplástico.
10. El material compuesto balísticamente resistente de la reivindicación 1, donde dichas fibras de alta tenacidad comprenden fibras de polietileno de alta tenacidad, dicha red de fibras de alta tenacidad comprende una tela no tejida orientada unidireccionalmente y donde dicho material de matriz de poliuretano, cuando está seco, tiene un módulo de tracción (con 100% de elongación) de al menos 1000 psi (6.89 MPa), un módulo de tracción (con 300% de elongación) de al menos 1000 psi (6.89 MPa), una resistencia a la tracción final de al menos 4000 psi (27.6 MPa) y una dureza Shore A de al menos 60 cuando se mide después de recristalizar a temperatura ambiente durante 60 minutos.
11. Un artículo que comprende un material compuesto balísticamente resistente tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde dicho artículo se selecciona entre paneles de vehículos, petos, cascos militares y para las fuerzas del orden público, escudos antidisturbios y de mano, paredes y separaciones balísticas móviles, maletines y revestimiento contra el lanzamiento de piedras.
12. Un artículo que comprende un material compuesto balísticamente resistente tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que es una placa de protección de vehículos.
13. Un elemento preimpregnado útil en la formación de artículos de blindajes rígidos, comprendiendo dicho elemento preimpregnado al menos dos capas adyacentes consolidadas de una red de fibras de alta tenacidad en un material de matriz termoplástico, donde dicho material de matriz termoplástico y dichas fibras de alta tenacidad son tal como se han definido en la reivindicación 1.