

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 394**

51 Int. Cl.:

F41H 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2015 PCT/EP2015/063270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2015 E 15730450 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3155359**

54 Título: **Cinta fibrosa.**

30 Prioridad:

16.06.2014 EP 14172525

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

25.10.2018

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon, 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**VAN PUTTEN, KOEN;
CALAZANS-BEHN, MARINA;
MARISSSEN, ROELOF;
VERSPAGEN, ANTOON MARIA;
WEBER, CHRISTA y
STEEMAN, REINARD JOZEF MARIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 687 394 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

Cinta fibrosa.

5 La invención se refiere a una cinta fibrosa hecha de fibras que comprenden un polímero de alta orientación, donde la cinta tiene una tenacidad de al menos 1,2 N/tex y una densidad de área entre 5 y 250 g/m². La invención también se refiere a un proceso para fabricar dicha cinta fibrosa a partir de dichas fibras que comprenden un polímero de alta orientación.

10 Dicha cinta se conoce de la publicación internacional WO2013/131996. La publicación internacional WO2013/131996 describe una cinta fibrosa con una tenacidad de al menos 3,54 N/tex y una densidad de área de alrededor de 35 g/m², hecha de una pluralidad de filamentos UHMWPE fundidos de alta tenacidad. La cinta descrita en la publicación internacional WO2013/131996 también está en contacto con una capa de plastómero con una densidad de área entre 0,2 y 15 g/m².

15 Aunque las cintas según la publicación internacional WO2013/131996 muestran tener rendimientos y fuerza suficiente en aplicaciones tales como paneles antibalísticos, también muestran cierta deficiencia cuando se manipulan las cintas y/o las láminas que comprenden las cintas, lo que resulta en la aparición de defectos en la cinta ocasionados por roturas de la cinta no deseadas. Además, el rendimiento de la cinta en aplicaciones balísticas puede mejorarse más aún.

El objeto de la presente invención es proveer una cinta fibrosa con propiedades de manipulación optimizadas, lo que resulta en menos defectos en la cinta ocasionados por roturas. Un objetivo adicional de la invención puede ser proveer una cinta con un rendimiento balístico mejorado.

20 Este objetivo se consigue según la invención al proveer una cinta con una fuerza transversal de al menos 0,5 MPa. Se ha observado que las cintas con dichas fuerzas transversales mejoradas pueden ofrecer propiedades de manipulación mejoradas. Se ha descubierto que las cintas según la invención pueden manipularse más fácilmente y se pueden procesar en láminas y paneles antibalísticos con sustancialmente menos defectos. Se ha observado además que las cintas según la invención pueden proveer láminas y paneles antibalísticos con rendimientos antibalísticos optimizados.

Las cintas fibrosas también se conocen de otras solicitudes de patentes tales como WO2012/080274 y WO2013/130160. Las cintas fibrosas descritas en dichas patentes tienen una alta tenacidad pero también presentan las deficiencias descritas arriba.

30 En la presente memoria se entiende por "cinta fibrosa" a una cinta que se obtiene por medio de un proceso en el que las fibras que comprenden un polímero se utilizan como un material precursor. Una cinta fibrosa tiene una estructura diferente de una cinta no fibrosa, que normalmente se obtiene al comprimir polvos poliméricos o con disoluciones de hilados o fusión de polímeros. La sección transversal de una cinta fibrosa según la invención, si se observa con un microscopio, tiene límites entre las fibras que forman la cinta. Los límites que se pueden observar de las fibras precursoras se pueden reconocer como límites sustancialmente rectos entre las fibras precursoras en la cinta fibrosa, donde las fibras precursoras pueden tener principalmente una sección transversal poligonal, por ejemplo una sección transversal hexagonal, pentagonal o rectangular.

40 La cinta fibrosa comprende fibras poliméricas solapadas que tienen una longitud de fibra, en donde las fibras solapadas se pueden fusionar entre ellas a lo largo de cierta longitud solapada. Preferiblemente, una pluralidad de fibras, es decir, más de una fibra, se utiliza para hacer dicha cinta, la pluralidad de fibras se puede obtener de un solo hilo o más de un hilo que comprenden las fibras. Preferiblemente, la longitud solapada es al menos el 50% de la longitud de las fibras, más preferiblemente al menos 70%, lo más preferiblemente al menos 90%. Más preferiblemente, la longitud solapada de las fibras poliméricas es casi igual que la longitud de las fibras. La longitud solapada en que las fibras poliméricas solapadas se pueden fundir entre ellas es una medida del grado de fusión de las fibras. El grado de fusión de las fibras se puede ajustar como se detallará de aquí en adelante y la longitud solapada se puede medir con un microscopio, preferiblemente con profundidad de campo ajustable y/o con un dispositivo de intensificación de contraste. La diferencia entre dos fibras fundidas, al menos parcialmente, y dos fibras sin fundir es que las fibras fundidas tienen dificultad para moverse una respecto de la otra en la parte fundida que mantiene las fibras en contacto. En consecuencia, una cinta fibrosa en el contexto de la presente invención tiene una estructura diferente de las capas únicas que se conocen en la técnica, que están comprendidas por fibras y una resina elástica o una matriz polimérica que encapsula las fibras y las mantiene juntas. A diferencia de dichas capas únicas que se conocen en la técnica, las fibras de las presentes cintas se mantienen juntas en esencia por medio de la interacción de las fibras solapadas descrita arriba. Las presentes cintas fibrosas carecen sustancialmente de resinas o adhesivos entre las fibras que forman la cinta. Preferiblemente, las cintas fibrosas carecen sustancialmente de resinas o adhesivos. Con "carecen sustancialmente" se entiende que las cintas fibrosas tienen menos de 5% en peso de resinas o adhesivos, preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso y lo más preferiblemente menos de 1% en peso.

55 En la presente memoria se entiende por cinta a un cuerpo alargado con una dirección longitudinal, un espesor, un grosor, y una relación de aspecto de sección transversal, es decir, la relación entre espesor y ancho. Dicha sección

transversal se define como sustancialmente perpendicular a la dirección longitudinal de la cinta. La dirección longitudinal o la dirección de la máquina de la cinta corresponde en esencia a la orientación de las fibras fundidas. La dimensión de longitud de una cinta de la invención no se ve limitada particularmente. La longitud puede ser mayor que 10 km y depende en su mayor parte de las fibras poliméricas y del proceso utilizado para producir la cinta. Sin embargo, se puede fabricar dicha cinta por razones de conveniencia en tamaños más pequeños, según los requerimientos de las aplicaciones previstas.

En una realización preferente, la cinta de la invención tiene una relación de aspecto de sección transversal media (espesor:ancho) de como máximo 1:50, preferiblemente como máximo 1:100, más preferiblemente como máximo 1:500, e incluso más preferiblemente como máximo 1:1000. El ancho de la cinta fibrosa tiene preferiblemente entre 2 mm y 3000 mm, y más preferiblemente entre 10 mm y 2500 mm, e incluso más preferiblemente entre 20 mm y 2000 mm, e incluso aún más preferiblemente entre 50 mm y 1800 mm, y lo más preferiblemente entre 80 mm y 1600 mm. La cinta fibrosa preferiblemente tiene un espesor entre 1 μm y 200 μm , más preferiblemente entre 3 μm y 120 μm , e incluso más preferiblemente entre 5 μm y 100 μm , e incluso más preferiblemente entre 8 μm y 80 μm , y lo más preferiblemente entre 10 μm y 50 μm . En la presente memoria se entiende por ancho a la dimensión más grande entre dos puntos en el perímetro de una sección transversal de la cinta, donde dicha sección transversal es ortogonal a la longitud de la cinta. En la presente memoria se entiende por espesor a la distancia entre dos puntos en el perímetro de dicha sección transversal, donde dicha distancia es perpendicular al ancho de la cinta. El ancho y el espesor de una cinta se pueden medir con métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, con la ayuda de una regla y un microscopio o un micrómetro, respectivamente. Se ha observado que a diferencia de las cintas del estado de la técnica, las cintas según la invención se pueden fabricar dentro de los anchos y espesores preferentes, donde dichas cintas mantienen una baja cantidad de defectos tras ser procesadas para hacer artículos antibalísticos.

En la presente memoria se entiende por fibra a un cuerpo alargado con una longitud mucho mayor que sus dimensiones transversales. Una fibra puede tener una sección transversal redondeada normal, por ejemplo, ovalada o circular; o una sección transversal irregular, por ejemplo, lobulada, con forma de C o de U. Las fibras pueden tener longitudes continuas, que se conocen en la técnica como filamentos, o longitudes discontinuas, que se conocen en la técnica como fibras cortadas. Las fibras cortadas se obtienen normalmente al cortar o estirar filamentos hasta cortarlos. A fines de la invención, un hilo es un cuerpo alargado que contiene muchas fibras. La fibra tiene una relación de aspecto de sección transversal, es decir, la relación entre la dimensión más grande entre dos puntos en el perímetro de una sección transversal de la fibra y la dimensión más pequeña entre dos puntos del mismo perímetro. Preferiblemente, las proporciones transversales de la fibra tienen un máximo de 10:1, más preferiblemente un máximo de 5:1, e incluso más preferiblemente 3:1.

Los ejemplos de fibras de polímeros adecuados para la presente invención incluyen, pero no se limitan a las fibras fabricadas a partir de poliamidas y poliaramidas, por ejemplo, poli(parafenileno tereftalamida) (conocido como Kevlar®); poli(tetrafluoroetileno) (PTFE); poli{2,6-diimidazol-[4,5b-4',5'e]piridinileno-1,4(2,5-dihidroxi)fenileno} (conocido como M5); poli(p-fenileno-2, 6-benzobisoxazol) (PBO) (conocido como Zylon®); poli(hexametilenoadipamida) (conocido como Nylon 6,6), poli(4-ácido aminobutírico) (conocido como Nylon 6); poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), y poli(1,4 tereftalato de ciclohexilidenedimetileno); alcoholes polivinílicos; polímeros de cristales líquidos termotrópicos (LCP) como se conocen por ejemplo en US 4.384.016; poliolefinas, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros de polietileno y/o polipropileno; y combinaciones de los mismos.

Se pueden obtener buenos resultados cuando el polímero es una poliolefina, preferiblemente un polietileno. Los polietilenos preferentes son polietilenos de peso molecular alto o ultraalto (UHMWPE). Las fibras de polietileno se pueden fabricar con cualquier técnica conocida en la técnica, preferiblemente con un proceso de hilado por fusión o gel. Lo más preferiblemente, las fibras se hilan con gel y son fibras UHMWPE, por ejemplo, las que vende DSM Dyneema, NL, con la marca comercial Dyneema®. Si se utiliza un proceso de hilado por fusión, el material primario de polietileno a utilizar para fabricar las mismas es preferiblemente un polietileno de un alto peso molecular, con un peso molecular medio entre 20.000 y 600.000 g/mol, más preferiblemente entre 60.000 y 200.000 g/mol. Se describe un ejemplo de un proceso de hilado por fusión en el documento EP 1.350.868, que se incorpora en la presente memoria por referencia. Si se utiliza el proceso de hilado con gel para fabricar dichas fibras, se utiliza preferiblemente un UHMWPE con una viscosidad intrínseca (IV) de preferiblemente al menos 5 dL/g, más preferiblemente al menos 8 dL/g, lo más preferiblemente al menos 12 dL/g. Preferiblemente el IV tiene un máximo de 40 dL/g, más preferiblemente un máximo de 30 dL/g, lo más preferiblemente un máximo de 25 dL/g. Preferiblemente, el UHMWPE tiene menos de 1 cadena lateral cada 100 C átomos, más preferiblemente menos de 1 cadena lateral cada 300 C átomos. Preferiblemente las fibras UHMWPE se fabrican con un proceso de hilado con gel como se describe en varias publicaciones, inclusive la US 4413110, GB 2042414 A, GB-A-2051667, WO 01/73173 A1.

La tenacidad o resistencia a la tracción de las fibras poliméricas es preferiblemente de al menos 1,2 N/tex, más preferiblemente al menos 2,5 N/tex, lo más preferiblemente al menos 3,5 N/tex. Se obtuvieron los mejores resultados cuando las fibras de polímeros eran fibras UHMWPE con una tenacidad de al menos 2 N/tex, más preferiblemente al menos 3 N/tex.

La tenacidad de la cinta de la invención tiene preferiblemente al menos 1,5 N/tex, preferiblemente al menos 2,0 N/tex, más preferiblemente al menos 2,5 N/tex, e incluso más preferiblemente al menos 3,0 N/tex y lo más preferiblemente al menos 3,5 N/tex. Se ha observado que las cintas con tenacidad aumentada pueden producir láminas y paneles con propiedades balísticas mejoradas.

5 La cinta fibrosa de la invención tiene una fuerza transversal de al menos 0,5 MPa. Fue una sorpresa para los inventores conseguir dicha fuerza transversal ya que en la técnica se sabe que aumentar la fuerza transversal en una cinta generalmente se obtiene a expensas de otras propiedades mecánicas tales como la tenacidad. Se considera un logro de los inventores haber identificado un proceso que permite producir por primera vez cintas fibrosas con fuerzas transversales que exceden los 0,5 MPa y al mismo tiempo mantienen sustancialmente las tenacidades de las fibras empleadas. Preferiblemente, la fuerza transversal de la cinta de la invención es de al
10 menos 0,6 MPa, más preferiblemente al menos 0,7 MPa, e incluso más preferiblemente al menos 0,8 MPa y lo más preferiblemente al menos 0,9 MPa. Se ha observado que aumentar la fuerza transversal a dichos niveles preferentes mejoró aún más las propiedades de manipulación de las cintas y también puede reducir más aún el número de defectos de los artículos antibalísticos fabricados con las mismas. En el contexto de la presente invención se
15 entiende que la fuerza transversal de una cinta fibrosa es la fuerza, en Newtons (N), necesaria para romper una cinta a lo largo de un área transversal perpendicular a la dirección del ancho de la cinta dividida por la superficie (en mm^2) de dicha área transversal. Dicha fuerza transversal se expresa entonces en MPa o de forma alternativa en N/mm^2 . Se puede encontrar más información detallada sobre la medición de la fuerza transversal en los Métodos de Medición.

20 También se ha observado que el balance entre la fuerza transversal y la tenacidad se puede mejorar más aún si las fibras con las que se fabrica la cinta según la invención contienen entre 10 ppm y 1% en peso de un disolvente para el polímero con el que se fabrican las fibras, en donde el porcentaje en peso se expresa como el peso del disolvente por el peso total de la fibra. Según una realización preferente de las cintas de la presente invención, las fibras constituidas por un polímero con las que se fabrica la cinta comprenden al menos 10 ppm, preferiblemente 20 ppm,
25 lo más preferiblemente 50 ppm de un disolvente para el polímero. Los contenidos mayores a 1% en peso ya no contribuyen en esencia a mejorar o siquiera a debilitar la fuerza transversal. Por las razones descritas arriba, el contenido de disolvente en la fibra es preferiblemente de entre 10 ppm a 1% en peso, más preferiblemente 20 ppm a 0,5% en peso, e incluso más preferiblemente entre 50 ppm a 0,1% en peso, y lo más preferiblemente entre 0,01% a 0,1% en peso.

30 Se entiende en la presente que disolvente es una sustancia que es capaz de disolver el polímero en cuestión. Un experto en la técnica conoce disolventes adecuados para polímeros. Por ejemplo, se puede elegir el disolvente en el "Polymer Handbook" de J. Brandrup y E.H. Immergut, tercera edición, capítulo VII, páginas 379 - 402. Algunos ejemplos de disolvente adecuados para poliolefinas, en particular polietileno, incluyen, separados o en combinación:
35 decalina, tetralina, tolueno, n-alcanos bajos tales como hexano, (para-)xileno, aceite de parafina, escualeno, aceite mineral, cera de parafina, ciclooctano. Por las razones citadas arriba, el disolvente es más preferiblemente aceite de parafina, cera de parafina o decalina.

Preferiblemente, el disolvente es un disolvente con un alto punto de ebullición, tal como el aceite de parafina. Se ha observado que dichos disolventes producen cintas fibrosas con fuerzas transversales aún mejores. Preferiblemente, esos disolventes tienen una temperatura de ebullición que es sustancialmente mayor que la temperatura de fusión
40 del polímero, preferiblemente al menos 50 K, más preferiblemente al menos 100 K. La temperatura de fusión de las fibras se puede determinar con DSC utilizando una metodología que se describe en la página 13 de WO 2009/056286.

La presencia del disolvente en la fibra puede tener múltiples orígenes. Por ejemplo, el disolvente presente en la fibra puede ser un remanente de un disolvente utilizado durante el proceso de hilado de la fibra o puede haber sido
45 añadido expresamente antes, durante o después del proceso de hilado de la fibra o la fabricación de la cinta fibrosa.

En el contexto de la presente invención, las fibras de polímeros de alta orientación se definen de forma tal que las cadenas de polímeros van sustancialmente paralelas a la dirección de la fibra. Es preferible que el grado de orientación F sea de al menos 0,95, más preferiblemente al menos 0,97 e incluso más preferiblemente al menos 0,98. El grado de orientación se define por medio de la fórmula $F = (90^\circ - H^\circ/2)90^\circ$, en donde H° es el ancho a media
50 altura de la intensidad de dispersión a lo largo del anillo de Debye de la reflexión más fuerte en el ecuador.

La cinta fibrosa, o las láminas fabricadas con la misma y/o artículos antibalísticos de la invención también pueden comprender un ligante o un material de matriz. Dicho ligante o material de matriz puede estar presente entre las fibras poliméricas o entre las cintas fibrosas. Se pueden utilizar varios ligantes o matrices, algunos ejemplos incluyen materiales termoestables y termoplásticos. Hay disponibles una gran variedad de materiales termoestables, sin
55 embargo, los más comunes son las resinas epoxi o resinas de poliéster. Se da una lista de materiales termoestables y termoplásticos adecuados en, por ejemplo, WO 91/12136 A1 (páginas 15-21), que se incluye en la presente memoria por referencia. Del grupo de materiales termoestables se prefieren los esteres de vinilo, poliésteres insaturados, epóxidos o resinas de fenoles. Del grupo de materiales termoplásticos se prefieren los poliuretanos, polivinilos, poliacrílicos, politereftalato de butileno (PBT), poliolefinas o copolímeros de bloque elastoméricos

termoplásticos tales como copolímeros de bloque poliisopropeno-poliétileno-butileno-poliestireno o poliestireno-poliisopropeno-poliestireno.

5 Más preferiblemente, sin embargo, es que la cinta fibrosa no tenga sustancialmente ningún ligante o material de matriz entre las fibras poliméricas. Se ha observado que en ausencia de ligantes o materiales de matriz, se pueden mejorar las propiedades balísticas del material de la invención.

Sin embargo, en una realización preferente, el ligante o material de matriz se encuentra presente en y entre las cintas fibrosas como por ejemplo el descrito en WO2013/131996, especialmente en las páginas 9, 11 y 12, que se incluye en la presente memoria por referencia.

La invención también se refiere a un proceso para fabricar las cintas de la invención, que comprende las etapas de:

- 10 (a) proporcionar las fibras que comprenden un polímero de alta orientación, donde dichas fibras tienen una tenacidad de al menos 1,2 N/tex;
- (b) formar una capa que comprenda las fibras;
- (c) aplicar una fuerza de tracción longitudinal sobre las fibras en la capa,
- (d) estirar la capa de fibras a una relación de estiramiento de al menos 1,01 para formar una capa estirada;
- 15 (e) proporcionar la capa estirada a unos medios de compresión a una cierta temperatura de procesamiento T_p ;
- (f) comprimir la capa estirada de fibras al someter la capa a un proceso de compresión mediante los medios de compresión, donde los medios de compresión tienen una temperatura T_c , para formar una cinta fibrosa;
- (g) de manera opcional, estirar la cinta fibrosa a una relación de estiramiento de al menos 1,1 y,
- 20 (h) enfriar la cinta fibrosa a una temperatura de como máximo 80°C a una tensión suficiente para prevenir la pérdida de propiedades mecánicas;

en donde T_m es la temperatura de fusión del polímero, en donde $T_m > T_p \geq T_m - 30$ K, y en donde $T_c \leq T_p - 3$ K.

Se ha observado que con el proceso de la invención se puede obtener una cinta con fuerza transversal aumentada en comparación con cintas fibrosas conocidas.

25 También se ha observado que las propiedades mecánicas de la cinta fibrosa fabricada con el proceso de la invención son similares a las propiedades mecánicas de las fibras utilizadas para fabricar la cinta del mismo proceso. Esto también fue una sorpresa ya que hasta la fecha las propiedades mecánicas de las cintas fabricadas con fibras poliméricas generalmente eran mucho menores que las de las fibras poliméricas. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a una cinta fibrosa que se obtiene por medio del proceso de la invención.

30 Preferiblemente, la cinta fibrosa que se obtiene por medio del proceso de la invención tiene una tenacidad de como máximo 20% menos que la tenacidad de las fibras poliméricas utilizadas para fabricar dicha cinta fibrosa, más preferiblemente como máximo 10%, más preferiblemente, como máximo 5% menos que la tenacidad de las fibras poliméricas utilizadas para fabricar la cinta fibrosa. Si se utilizan fibras poliméricas de varias tenacidades y módulos para fabricar la cinta de la invención, la tenacidad o módulo de las fibras poliméricas a considerar son un promedio de la tenacidad y el módulo de las diferentes fibras poliméricas.

35 Preferiblemente, en una etapa (a) del proceso de la invención se proporciona la pluralidad de fibras de polímeros de alta orientación como al menos un hilo, más preferiblemente más de un hilo, que puede tener o no un doblez. Preferiblemente los hilos tienen menos de 1 doblez cada 100 cm de hilo, más preferiblemente menos de 1 doblez cada 200 cm de hilo, e incluso más preferiblemente menos de 1 doblez cada 400 cm. Lo más preferiblemente, los hilos no tienen sustancialmente dobleces. En el caso de que se proporcione al proceso un hilo con un doblez, el experto en la técnica tendrá conocimiento de medios para eliminar el doblez de los hilos provistos antes o durante la

40 formación de una capa que comprende las fibras, la etapa (b).

Según el proceso de la invención, en la etapa (b) las fibras poliméricas se forman en una capa que comprende las fibras, preferiblemente una capa de fibras. Dicha capa pueden ser fibras dispuestas en configuraciones de varios tipos que pueden comprender fibras orientadas de forma ordenada o aleatoria, tales como disposiciones paralelas.

45 Más preferiblemente la capa de las fibras es una red unidireccional en donde la mayoría de las fibras se disponen de forma sustancialmente paralela a una dirección en común, por ejemplo al menos 50% en masa, más preferiblemente al menos 75% en masa, e incluso más preferiblemente al menos 95% en masa, lo más preferiblemente el 100% en masa de la masa total de las fibras que forman la capa. El alineamiento unidireccional de las fibras poliméricas puede conseguirse por medio de varias técnicas convencionales conocidas en la técnica que son capaces de

50 producir hileras sustancialmente rectas de fibras alineadas unidireccionalmente, de forma tal que las fibras adyacentes se solapan y preferiblemente no hay sustancialmente huecos entre ellas. Un ejemplo de una técnica tal se describe en WO 2009/0056286, que se incluye en la presente memoria como referencia, en donde una capa que comprende fibras poliméricas alineadas unidireccionalmente y solapadas pueden formarse adecuadamente al

proporcionar una fibra polimérica desde una terminal de estiramiento bajo tensión, a través de medios de alineamiento, por ejemplo, una bobina seguida de una pluralidad de barras separadoras. Se ha observado que dicho alineamiento paralelo de las fibras en la capa proporciona cintas con aún mayor fuerza transversal.

5 El espesor de la capa constituida por las fibras poliméricas se selecciona preferiblemente para que proporcione el espesor deseado de la cinta tras las etapas (d) de estiramiento y la etapa (f) de compresión. La capa puede tener un espesor mínimo de aproximadamente el diámetro de las fibras. Preferiblemente, el espesor de la cinta será al menos el doble del espesor de las fibras.

10 Preferiblemente, el proceso de la invención comprende una etapa adicional (b1) en donde las fibras se calientan previamente a una temperatura por debajo de T_m , antes o durante el estiramiento de la capa en la etapa (d). Se puede calentar previamente la capa al mantener la capa durante un tiempo de permanencia en un horno a una temperatura de precalentamiento, lo que somete la capa a irradiación de calor, o al poner la capa en contacto con un medio de calentamiento tal como un fluido caliente o una superficie caliente. Preferiblemente, la temperatura de precalentamiento es entre $T_m - 2$ K y $T_m - 30$ K, más preferiblemente entre $T_m - 3$ K y $T_m - 20$ K, lo más preferiblemente entre $T_m - 5$ K y $T_m - 15$ K. El tiempo de permanencia es entre 2 y 100 segundos, más preferiblemente entre 3 y 60 segundos, lo más preferiblemente entre 4 y 30 segundos.

20 Durante el proceso de la invención, en la etapa (d) la capa se estira a una relación de estiramiento de al menos 1,01. Más preferiblemente, la relación de estiramiento es de al menos 1,03, e incluso más preferiblemente es de al menos 1,05, y lo más preferiblemente es de al menos 1,08. La relación de estiramiento máxima que se puede aplicar a la capa puede verse limitada en esencia por la capacidad de estiramiento de las fibras empleadas en el proceso. Sin embargo se ha observado que aplicar relaciones de estiramiento demasiado altas a la capa antes de la etapa (f) de compactación puede ocasionar deficiencias no deseadas en las cintas fabricadas, tal como la fibrilación o rotura de las cintas durante o después del procesamiento de la cinta fibrosa. Por consiguiente, el proceso de estiramiento en la etapa (d) preferiblemente se limita a una relación de estiramiento de menos de 2,0, preferiblemente menos de 1,8, más preferiblemente menos de 1,5 y lo más preferiblemente menos de 1,3. En incluso otra realización preferente, la relación de estiramiento de la capa puede ser entre 1,01 y 2,0, preferiblemente entre 1,03 y 1,8, más preferiblemente entre 1,05 y 1,5, y lo más preferiblemente entre 1,08 y 1,3. Se ha observado que con dicha relación de estiramiento limitada se pueden obtener cintas fibrosas con aún mejores propiedades.

30 En un proceso alternativo de la invención, el proceso puede formar una parte integral del proceso de fabricación de fibras de alta tenacidad, y en donde la etapa de estiramiento (b) es la última etapa de estiramiento del proceso de estiramiento al que se someten las fibras. Dependiendo del número de etapas de estiramiento y las respectivas relaciones de estiramiento en dichas etapas de estiramiento, la relación de estiramiento de la etapa (d) puede ser entre 2,0 y 10, preferiblemente entre 2,5 y 9,0, más preferiblemente entre 3,0 y 8,0, y lo más preferiblemente entre 4,0 y 7,0. Se ha observado que combinar la etapa (d) de estiramiento con la producción de fibras de alta tenacidad provee ventajas de eficiencia sustanciales, al mismo tiempo que la fuerza transversal de la cinta producida no se ve sustancialmente afectada.

35 En la etapa (e) se proporciona la capa a una temperatura T_p a unos medios de compresión. La temperatura T_p se puede obtener al calentar o enfriar la capa con medios que un experto en la técnica conoce. Preferiblemente la temperatura T_p se encuentra entre $T_m - 1$ K y $T_m - 30$ K, más preferiblemente entre $T_m - 1$ K y $T_m - 15$ K, lo más preferiblemente entre $T_m - 1$ K y $T_m - 5$ K.

40 En la etapa (f) del proceso de la invención, la capa que comprende las fibras poliméricas se comprime con los medios de compresión. Preferiblemente los medios de compresión pueden ser una calandria, una unidad de alisado, una prensa de doble banda, una prensa alterna. Los medios de compresión forman un hueco por el que se procesa la capa. Preferiblemente, dicha capa se introduce en dicho hueco a una velocidad en línea de al menos 1 m/min, más preferiblemente al menos 2 m/min, lo más preferiblemente al menos 3 m/min. La presión transversal a la que se somete a la capa se puede expresar en N/mm o N/mm² dependiendo de la geometría de los medios de compresión. En el caso en el que los medios de compresión son una calandria o un medio de compresión parecido que aplica una compresión a un área de superficie estrecha, la presión en la línea es de al menos 100 N/mm, más preferiblemente al menos 200 N/mm, e incluso más preferiblemente al menos 300 N/mm, lo más preferiblemente al menos 500 N/mm. En el caso en que el medio de compresión sea una prensa, es decir, que aplica una compresión a una superficie amplia, la presión en la superficie es de al menos 1 N/mm², más preferiblemente al menos 5 N/mm², e incluso más preferiblemente al menos 10 N/mm², lo más preferiblemente al menos 20 N/mm². Se ha observado que cuanto más alta es la presión respectiva, más alta es la fuerza transversal de las cintas fibrosas. Se conoce comúnmente en la técnica que una calandria comprende al menos dos rodillos de calandrado de rotación opuesta que forman un punto de compresión, por ejemplo, donde los rodillos se solapan, al aplicar una fuerza de cerrado en dichos rodillos, que preferiblemente es constante. La fuerza de cerrado se mide generalmente por medio de un dinamómetro. La presión de la línea de calandrado se puede determinar entonces fácilmente al dividir la fuerza de cerrado medida por el dinamómetro por el ancho de la capa que comprende la red de fibras. También se conoce comúnmente en la técnica que una prensa comprende al menos 2 superficies de compresión contrapuestas que aplican, preferiblemente de forma constante, una fuerza de cerrado sobre dichas superficies de compresión y por lo tanto aplican una presión en N por mm² sobre el material entre las al menos 2 superficies de compresión.

La etapa (f) de compresión del proceso se realiza a una temperatura T_c de los medios de compresión, en donde T_c es menor a la temperatura T_p a la que la capa que comprende las fibras de polímeros se proporciona a los medios de compresión. Preferiblemente la temperatura de los medios de compresión es de al menos 3 K por debajo de T_p , preferiblemente al menos 5 K, más preferiblemente al menos 10 K, más preferiblemente al menos 20 K, incluso más preferiblemente al menos 30 K y lo más preferiblemente al menos 50 K por debajo de la T_p de la capa. De manera sorprendente, los inventores descubrieron que al aplicar temperaturas más bajas de los medios de compresión se pueden proporcionar cintas con un balance optimizado de propiedades mecánicas. Se ha observado que realizar el proceso según la invención puede proporcionar cintas fibrosas con tenacidad y fuerza transversal optimizadas. La temperatura de los medios de compresión se puede establecer utilizando medios de compresión enfriados o calentados internamente. Dicha temperatura se ve influenciada entre otras cosas por las dimensiones de los medios de compresión (por ejemplo, el diámetro de los rollos de calandrado), la temperatura (T_p) a la que se proporciona la capa, la velocidad en línea y de manera opcional la temperatura que se aplica al espacio más allá de los medios de compresión, tales como el enfriamiento forzado de la cinta fibrosa producida que excita los medios de compresión. En la presente memoria se entiende como temperatura de los medios de compresión (T_c) a la temperatura de la superficie de los medios de compresión en contacto con la capa comprimida. En caso de que dicha superficie sea diferente para posiciones diferentes de los medios de compresión, la T_c se mide en la posición en donde la cinta fibrosa se descarga de los medios de compresión. En el caso en que el medio de compresión es una calandria, los rollos de calandrado tienen un diámetro preferiblemente de entre 100 mm y 1000 mm, más preferiblemente entre 200 mm y 700 mm, lo más preferiblemente entre 300 mm y 600 mm.

En una realización opcional, la cinta fibrosa se estira en una etapa (g) a una relación de estiramiento de como máximo 1,1. Preferiblemente, la relación de estiramiento de la cinta fibrosa es como máximo 1,05, más preferiblemente como máximo 1,03, y lo más preferiblemente como máximo 1,01. De manera sorprendente, se ha observado que dicha limitación de la relación de estiramiento tras comprimir las fibras de polímeros para fabricar una cinta puede proporcionar una cinta fibrosa con aún mayor fuerza transversal.

El proceso inventivo utiliza fibras de polímeros de alta orientación. Dichas fibras pueden ser fibras estiradas completamente, en el sentido de que las fibras han sido estiradas como se desee para la fabricación del producto de la fibra. Ya que el fabricante de una fibra normalmente diseña el producto para que tenga un margen de seguridad, una fibra completamente estirada puede estirarse aún más, aunque el estiramiento en exceso normalmente puede ocasionar que la fibra se averíe. En una realización preferente del proceso inventivo la capa que comprende las fibras poliméricas se estira entre las etapas (a) y (f) hasta obtener una relación de estiramiento total de 1,02 a 3,0, preferiblemente 1,03 y 2,0, más preferiblemente 1,05 a 1,5, y lo más preferiblemente de 1,08 a 1,3. Se ha observado que estos intervalos preferentes de estiramiento durante la fabricación de la cinta optimizarán el balance entre la fuerza de la cinta y la fuerza transversal. Si bien las relaciones de estiramiento altas pueden producir aumentos en la tenacidad de la cinta, también pueden afectar negativamente la fuerza transversal. Si se aplican relaciones de estiramiento demasiado bajas, tanto la fuerza transversal como la tenacidad de la cinta pueden verse afectadas negativamente.

En la etapa (h) mencionada arriba, la cinta fibrosa se enfría de modo tal que la temperatura de la cinta se reduce al menos 25 °C, preferiblemente las cintas se enfrían a temperatura ambiente.

Por consiguiente, en una realización preferente del proceso de la invención T_p y T_c se eligen para respetar las condiciones $T_m > T_p \geq T_m - 15$ K, y en donde $T_c \leq T_p - 15$ K. En otra realización preferente, T_p y T_c se escogen para respetar la condición de $T_m > T_p \geq T_m - 5$ K, y en donde $T_c \leq T_p - 30$ K. Se ha observado que si el proceso de la invención se realiza dentro de los límites descritos arriba, las cintas fibrosas obtenidas tienen un balance óptimo entre la tenacidad y la fuerza transversal, y producirán artículos antibalísticos con un número de defectos sustancialmente reducido.

En un proceso preferente según la invención, las fibras comprenden un polímero UHMWPE, preferiblemente el UHMWPE tiene un IV (medido a 135°C en decalina) entre 5 dL/g y 40 dL/g, más preferiblemente entre 8 y 30 dL/g, y más preferiblemente entre 10 dL/g y 25 dL/g. Se ha observado que dichos intervalos de viscosidades intrínsecas del UHMWPE proporcionan aún mejores rendimientos antibalísticos a las cintas fibrosas fabricadas con los mismos.

Además, el proceso de la presente invención también hace posible fabricar cintas que no se encontraban disponibles antes, es decir, cintas con una combinación única de propiedades mecánicas, es decir, un balance entre propiedades balísticas y defectos de manipulación. Más específicamente, la presente invención hace posible fabricar cintas fibrosas con una tenacidad (TS) de al menos 1,2 N/tex y una fuerza transversal (S_{tr}) de al menos 0,5 MPa. En una realización preferente, la tenacidad y la fuerza transversal de la cinta respetan la relación de la fórmula 1;

$$S_{tr} = 2 \text{ MPa} - a * \rho * TS \quad \text{Fórmula (1)}$$

en donde S_{tr} se expresa en MPa, ρ es la densidad de las fibras en g/mm^3 , TS se expresa en N/tex y el factor a es como máximo 6.5×10^{-3} , más preferiblemente a es como máximo de 5.0×10^{-3} , e incluso más preferiblemente a es como máximo de 4.0×10^{-3} y lo más preferiblemente como máximo de 3.0×10^{-3} . De manera sorprendente, dichas cintas tienen un excelente rendimiento cuando se utilizan para fabricar productos antibalísticos. Dicho alto rendimiento es inesperado en el campo de los productos antibalísticos.

La invención también se refiere a productos tales como láminas y artículos antibalísticos constituidos por las cintas fibrosas de la invención. En particular, la invención se refiere a una lámina constituida por al menos dos capas únicas que comprenden cintas fibrosas según la invención o al menos una capa de cintas fibrosas tejidas según la invención. Preferiblemente, las capas únicas comprenden cintas fibrosas alineadas en una única dirección común.

5 Las láminas también contienen un ligante entre las cintas que forman dicha lámina. El objetivo del ligante puede ser mantener dichas cintas fibrosas ordenadas en sus posiciones para mejorar el funcionamiento de las capas únicas o láminas que las comprenden. Se describen ligantes adecuados en, por ejemplo, EP 0191306 B1, EP 1170925 A1, EP 0683374 B1 y EP 1144740 A1. Se ha observado que se pueden obtener buenos resultados cuando las láminas o el panel fabricado con las mismas no tienen sustancialmente ningún ligante o ningún otro tipo de material con el
10 objetivo de mantener unidas las cintas fibrosas.

En la presente memoria se entiende como una capa única de cintas fibrosas alineadas en una única dirección común a que una mayoría de las cintas fibrosas de la lámina va en la misma dirección común, por ejemplo, al menos 70% de la masa total de cintas fibrosas en dicha capa única, más preferiblemente al menos 90% de la masa, lo más preferiblemente el 100% de la masa. En una lámina que comprende al menos dos capas únicas, la dirección de la
15 cintas fibrosas en una capa única está a un ángulo α de la dirección de una cinta fibrosa en una capa única adyacente. En una capa de cintas fibrosas tejidas que comprende cintas tejidas por trama y urdimbre, las direcciones de orientación de la trama y la urdimbre en las cintas fibrosas tejidas están a un ángulo β , en el que α y β respectivamente preferiblemente tienen entre 20 y 90°, más preferiblemente entre 45 y 90°, y lo más preferiblemente entre 75 y 90°, lo más preferiblemente los ángulos α y β tienen unos 90°.

20 En una realización preferente, las láminas de la invención se compactan al fundir mecánicamente las cintas fibrosas. Dicha fusión mecánica preferiblemente se consigue con una combinación de presión, temperatura y tiempo que no produce sustancialmente una adhesión con fundición. Preferiblemente, no se puede detectar ningún tipo de adhesión con fundición por medio del DSC (10 K/min). La ausencia de adhesión con fundición significa que no se puede detectar ningún efecto endotérmico visible consistente con fibras recristalizadas parcialmente fundidas
25 cuando se analiza la muestra por triplicado. Se ha observado que aplicar altas presiones a una temperatura adecuada por debajo del punto de fusión de las fibras no ocasiona ningún número de fibras recristalizadas fundidas que se puedan detectar, lo que es consistente con la ausencia sustancial de adhesión con fundición.

Por consiguiente, la invención también se refiere a láminas comprimidas que comprenden la cinta fibrosa de la invención. Se ha observado que dicha lámina comprimida tendrá una apariencia más homogénea comparada con
30 láminas comprimidas fabricadas con cintas fibrosas conocidas en la técnica. Como se ha descrito arriba, las cintas fibrosas que son conocidas en la técnica tienden a romperse de forma longitudinal cuando se manipulan. En las láminas fabricadas con las cintas fibrosas de dicha técnica anterior, se pueden observar imperfecciones en la forma de roturas. La presencia de roturas en las cintas puede ocasionar defectos localizados debido a solapamientos o huecos en la cinta. Por lo tanto la invención también se refiere a láminas que comprenden la cinta fibrosa, en donde
35 la longitud de la rotura en la cinta es de menos de 5 m/m² de lámina, preferiblemente menos de 2 m/m² de lámina, e incluso más preferiblemente menos de 1 m/m² de lámina, y lo más preferiblemente menos de 50 cm/m² de lámina. Se ha observado que dicha baja longitud de rotura en una lámina que comprende la cinta mejora el rendimiento antibalístico de los productos fabricados con dichas láminas.

La invención también se refiere a artículos antibalísticos que comprenden la lámina de la invención. Preferiblemente,
40 el artículo antibalístico está comprendido por al menos 2, preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 8 láminas. Se ha observado que los artículos antibalísticos constituidos por dicho número de láminas tienen propiedades antibalísticas mejoradas comparadas con láminas constituidas por las cintas fibrosas que se conocen en la técnica.

En una realización preferente, el artículo antibalístico tiene una densidad de área entre 0,25 Kg/m² y 250 Kg/m²,
45 preferiblemente entre 0,5 Kg/m² y 100 Kg/m², más preferiblemente entre 1 Kg/m² y 75 Kg/m² y lo más preferiblemente entre 2 Kg/m² y 50 Kg/m².

En incluso otra realización preferente, el artículo antibalístico de la invención es un panel. En la presente memoria se entiende por panel a que las láminas individuales han sido comprimidas, de manera opcional bajo una temperatura elevada, para formar una única estructura monolítica. Preferiblemente, el panel de la invención se comprime a una
50 temperatura por debajo de T_m de las fibras poliméricas, más preferiblemente a una temperatura entre dicha T_m y T_m - 100 K y con una presión de al menos 100 bares, más preferiblemente al menos 150 bares, para obtener un panel.

Se ha observado que los paneles constituidos por las cintas según la invención tienen una homogeneidad estructural aumentada y por lo tanto proveen un panel con menos fluctuación de las propiedades antibalísticas comparado con
55 los paneles constituidos por cintas fibrosas conocidas en la técnica anterior. Los inventores observaron que las cintas con roturas pueden ocasionar desplazamientos localizados de fibras y/o cintas en porciones de cintas adyacentes que se meten a presión durante la fabricación en dichas roturas de la cinta intermedia. Dicha migración de porciones de cinta reduce la homogeneidad estructural del panel antibalístico. La ausencia de homogeneidad estructural se puede observar, por ejemplo, con un microscopio en una sección transversal de un panel compactado en donde la sección transversal es perpendicular a la dirección común de la cinta fibrosa alineada en una única

dirección común. En dicha sección transversal (Figura 1 y Figura 2), las cintas fibrosas alineadas en una única dirección común se pueden observar como bandas (1) sustancialmente paralelas y distintas. Un desplazamiento de una capa única (2) debido a una cinta rota puede ocurrir en una ubicación en dicha sección transversal en donde las cintas de las 2 capas únicas (3 y 4) adyacentes, separadas originalmente por la cinta de la capa única (2) intermedia, entran en contacto entre ellas (5). El objetivo de la presente invención es proveer un panel con una homogeneidad estructural aumentada, es decir, con un número reducido de dichos contactos entre las cintas. Por lo tanto la invención también se refiere un artículo antibalístico que comprende un número de contactos entre 2 cintas separadas por al menos una cinta intermedia, llamada alternativamente la cinta separadora, en donde el número de contactos es menos de 20 por cada unidad de ancho de 1 metro de la cinta intermedia, mientras que un contacto corresponde a una interacción entre cinta y cinta de dos cintas separadas por una cinta intermedia, que ocurre a través de una rotura de la cinta intermedia. Un experto en la técnica puede contar dichos contactos fácilmente al analizar una sección transversal de dicho panel que se muestra en la figura 1 y la figura 2.

La invención también se refiere a una armadura que comprende el panel de la invención. Algunos ejemplos de armadura incluyen pero no se limitan a cascos, corazas, carcasa de vehículos y puertas de vehículos.

La presente invención también se refiere a un producto para aplicaciones para automóviles tales como partes de coches, etc.; aplicaciones marinas tales como barcos, botes, paneles, etc.; aplicaciones aeroespaciales tales como aviones, helicópteros, paneles, etc.; aplicaciones de defensa/protección vital tales como protección balística, armadura corporal, chalecos balísticos, escudos, cascos balísticos, protección balística de vehículos, etc.; aplicaciones arquitectónicas tales como ventanas, puertas, pseudo-paredes, puertas de mercadería, paredes de mercadería, radomos, escudos, etc., en donde dicho producto contiene las cintas, las láminas o el panel de la invención.

Las figuras 1 y 2 muestran una foto de microscopía de luz en 2 escalas diferentes que muestran una porción de una sección transversal (1) a través de un panel que comprende capas únicas de las cintas fibrosas según la invención. Las capas únicas en las que las fibras van sustancialmente paralelas a la sección transversal tienen un tono más claro (3 y 4) que las capas únicas en las que las fibras van sustancialmente perpendiculares a la sección transversal (2). La posición (5) en las figuras indica una rotura de la cinta de la capa única (2), en donde la rotura se ha llenado con las cintas de las respectivas capas únicas (3) y (4) adyacentes.

La invención se explicará en más detalle con la ayuda de los siguientes ejemplos, si bien no se limita a los mismos.

Experimental

Métodos de Medición

- La densidad de área (AD) de un panel o lámina se determina midiendo el peso de una muestra de preferiblemente 0,4 m x 0,4 m con un margen de error de 0,1 g. La densidad de área de una cinta se determina midiendo el peso de una muestra de preferiblemente 1,0 m x 0,03 m con un margen de error de 0,1 g.

- La viscosidad intrínseca (IV) se determina según ASTM-D1601/2004 a 135°C en decalina, con un tiempo de disolución de 16 horas, con DBPC como antioxidante en una disolución en cantidades de 2 g/l, al extrapolar la viscosidad medida en diferentes concentraciones hasta en concentración cero. Hay varias relaciones empíricas entre IV y M_w , pero dicha relación depende en alto grado de la distribución de masa molar. En base a la ecuación $M_w = 5,37 \cdot 10^4 [IV]^{1,37}$ (ver EP 0504954 A1) una IV de 4,5 dl/g sería equivalente a un M_w de unos 422 kg/mol.

- Las cadenas laterales en una muestra de polietileno o UHMWPE se determinan por FTIR en una película de 2 mm de espesor moldeada por compresión al cuantificar la absorción a 1375 cm^{-1} usando una curva de calibración en base a las mediciones con NMR (como en, por ejemplo, EP 0 269 151).

- Las propiedades traccionales de las fibras, es decir, la fuerza y el módulo, se determinaron en hilos multifilamento como se especifican en ASTM D885M, utilizando una longitud de calibración nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50 %/min y abrazaderas Instron 2714, del tipo Fibre Grip D5618C. Para calcular la fuerza, las fuerzas de tracción medidas se dividieron por el título, determinado al pesar 10 metros de fibra; los valores en GPa se calculan asumiendo la densidad natural del polímero (ρ), por ejemplo, para UHMWPE es $0,97 \text{ g/cm}^3$.

Las propiedades traccionales de las cintas y las películas se determinan de forma apropiada en cintas de un ancho de 2 mm y con 40 dobleces por metro.

- La fuerza transversal de las cintas se mide en un aparato de pruebas de tracción Zwick Z005 con 1kN de fuerza por célula y abrazaderas de cintas G13T y G13B. Las muestras de prueba se prepararon de forma manual cortando las cintas en tiras de 250 mm. Durante la preparación de las muestras de prueba se debe prestar atención para evitar ocasionar roturas parciales en la cinta de forma accidental. A las muestras que son imposibles de cortar en tiras de 250 mm se les asigna una fuerza transversal de 0 MPa. La longitud de sujeción de las muestras es de 60 mm y la distancia entre las abrazaderas es de 20 mm. La precarga es de 0,1 N y la prueba se realiza a una velocidad de 50 mm/min. La fuerza máxima determina la fuerza transversal. La fuerza en MPa se calcula al dividir la

fuerza máxima en Newton por el ancho y el espesor de la muestra en mm. Así se obtiene una tensión de rotura en N/mm^2 , que es idéntica a una tensión de rotura en MPa. Se da a conocer el promedio de 5 muestras.

- 5 • La temperatura de fusión (T_m) de un filamento se determina por medio de DSC en un instrumento compensador de potencia PerkinElmer DSC-7 que está calibrado con indio y estaño a una tasa de calentamiento de 10 K/min en una muestra de 5 mg. Para calibrar (calibración de temperatura entre dos puntos) el instrumento DSC-7 se utilizan unos 5 mg de indio y unos 5 mg de estaño, ambos pesados con al menos dos decimales. El indio se utiliza tanto para la calibración de la temperatura como el flujo calorífico; el estaño se utiliza solo para la calibración de la temperatura.
- 10 • El rendimiento balístico se mide al poner los paneles a prueba disparándoles con la munición descrita a continuación. El primer disparo se realizó a una velocidad (V_{50}) del proyectil, a la cual se espera detener el 50% de los disparos. La velocidad real de la bala se midió a una corta distancia antes del impacto. Si se detenía la bala, el disparo siguiente se realizaba a una velocidad esperada que era 10% mayor que la velocidad del disparo anterior. Si había una perforación, el disparo siguiente se realizaba a una velocidad esperada que era 10% menor que la velocidad del disparo anterior. El resultado del valor V_{50} experimental obtenido fue el promedio de las dos detenciones más altas, y las dos perforaciones más bajas. La energía cinética de la bala a V_{50} ($E_{cin} = 1/2 \cdot m \cdot V_{50}^2$) en donde m es la masa del proyectil, se divide por la densidad del área de la armadura para obtener un llamado valor E_{abs} . E_{abs} refleja el poder de detención de la armadura en relación al peso/espesor de la misma. Cuanto más alto es el E_{abs} , mejor es la armadura.
- 15 • La velocidad del proyectil se midió con un par de pantallas de luz infrarroja Drello (IR) tipo LS19i3 en posición perpendicular a la trayectoria del proyectil. En el instante en que un proyectil pasa por la primera pantalla de luz, se produce un primer pulso eléctrico debido a la interrupción del haz IR. Se produce un segundo pulso eléctrico cuando el proyectil pasa por la segunda pantalla de luz. Al registrar el momento en el tiempo en que el primer y el segundo pulso eléctrico ocurren, y al saber la distancia entre las pantallas de luz, se puede determinar de forma inmediata la velocidad del proyectil.
- 20 • Los contactos entre cinta y cinta en un panel se determinan por medio de microscopía de luz de una sección transversal pulida de un panel. Se cuenta el número de contactos en una sección transversal de al menos 1 por 5 mm^2 . El ancho total de una cinta seccionada transversalmente (en m) presente en dicha sección transversal de 1 por 5 mm^2 se calcula multiplicando 0,005 m de la longitud transversal por el número de cinta visible seccionada transversalmente, es decir, al dividir la altura por el espesor de la cinta.

30 Configuración general del experimento

Se esparcieron 8 hilos multifilamento UHMWPE para formar una capa homogénea de filamentos con un espesor total de unos 50 micrones y un ancho de aproximadamente 3 cm. Se envió la capa de filamento a través de un conjunto de dos rodillos de calandrado de rotación opuesta con un diámetro de 40 cm y un ancho de 4 cm cada uno. Se fijaron los rodillos de temperatura controlada a una velocidad de 530 cm/min y se aplicó una fuerza de 1750 N/mm a la capa del filamento. Un rodillo adicional ubicado tras los rodillos de calandrado aplicó una fuerza de tracción de unos 80 N a la cinta que salía del punto de compresión de los rodillos de calandrado, y de manera opcional realizó un estiramiento posterior a la cinta fibrosa formada antes de enfriarla a una temperatura por debajo de 80°C y de enrollarla en una bobina.

Experimento Comparativo A

40 Se sometió un hilo multifilamento UHMWPE con una tenacidad de 3,1 N/tex y un nivel de disolvente parafínico de 50 ppm a la configuración general del experimento descrito arriba. Se calentaron los rollos de calandrado a 161°C. La cinta fibrosa A obtenida tenía un espesor promedio de 47,2 micrómetros, un ancho de 28 mm, un título de 957 dtex y una tenacidad de 3,01 N/tex. La fuerza transversal de la cinta era de 0,39 MPa.

Experimento Comparativo B

45 Se repitió el Experimento Comparativo A con la diferencia de que antes de los rollos de calandrado se ubicó un horno de convección de aire forzado a una temperatura de 143°C entre dos rodillos que aplicaron una fuerza de tracción a los filamentos. La fuerza de tracción se ajustó para generar una relación de estiramiento de 1,12 a la capa del filamento antes de entrar a los rollos de calandrado a una temperatura de 160°C. La cinta fibrosa B obtenida tenía un espesor promedio de 47 micrómetros, un ancho de 29 mm, un título de 968 dtex y una tenacidad de 2,83 N/tex. La fuerza transversal de la cinta era de 0,41 MPa.

Ejemplo 1

55 Se repitió el Experimento Comparativo B con el añadido que la capa de filamento estirada se pasó sobre una superficie caliente a 157°C, el trayecto de contacto con la superficie caliente tenía una longitud de unos 3 cm antes de entrar a los rollos de calandrado graduados a una temperatura de 139°C. La cinta fibrosa 1 obtenida tenía un espesor promedio de 39,6 micrómetros, un ancho de 30 mm, un título de 751 dtex y una tenacidad de 3,19 N/tex. La

fuerza transversal de la cinta era de 0,60 MPa, lo que representa una mejora de un 50% comparado con la fuerza transversal de la cinta B.

REIVINDICACIONES

1. Una cinta fibrosa hecha con fibras que comprenden un polímero de alta orientación, donde la cinta tiene una tenacidad de al menos 1,2 N/tex y una densidad de área entre 5 y 250 g/m², en donde la cinta tiene una fuerza transversal de al menos 0,5 MPa.
- 5 2. La cinta de la reivindicación 1, en donde el polímero es una poliolefina, preferiblemente un polietileno y más preferiblemente un polietileno de peso molecular alto o ultraalto (UHMWPE).
3. La cinta de la reivindicación 1 o 2, en donde la cinta tiene una relación de aspecto de sección transversal de espesor a ancho de como máximo 1:50, preferiblemente un máximo de 1:100, más preferiblemente un máximo de 1:500.
- 10 4. La cinta de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cinta tiene una tenacidad de al menos 1,5 N/tex, preferiblemente al menos 2,0 N/tex, más preferiblemente al menos 2,5 N/tex, e incluso más preferiblemente 3,0 N/tex y lo más preferiblemente 3,5 N/tex.
5. La cinta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fuerza transversal es de al menos 0,6 MPa, más preferiblemente al menos 0,7 MPa, incluso más preferiblemente al menos 0,8 MPa, y lo más preferiblemente al menos 0,9 MPa.
- 15 6. La cinta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las fibras constituidas por el polímero comprenden al menos 10 ppm de un disolvente para el polímero.
7. Una lámina que comprende al menos dos capas únicas constituidas por cintas fibrosas o al menos una capa de cintas fibrosas tejidas, en donde las cintas fibrosas se seleccionan de entre las reivindicaciones 1 a 6.
- 20 8. La lámina según la reivindicación 7, en donde la dirección de la cinta fibrosa en una capa única está a un ángulo α de la dirección de una cinta fibrosa en una capa única adyacente o en donde la capa de cintas fibrosas tejidas comprende cintas tejidas por trama y urdimbre, y la dirección de orientación de la trama y la urdimbre en la capa de las cintas fibrosas tejidas están a un ángulo β , y en donde α o β tienen entre 20 y 90°, más preferiblemente entre 45 y 90°, y lo más preferiblemente entre 75 y 90°.
- 25 9. Un artículo antibalístico constituido por al menos 2, preferiblemente al menos 4, más preferiblemente al menos 8 láminas según las reivindicaciones 7 u 8.
10. El artículo antibalístico de la reivindicación 9 con una densidad de área entre 0,25 Kg/m² y 250 Kg/m², preferiblemente entre 0,5 Kg/m² y 100 Kg/m², más preferiblemente entre 1 Kg/m² y 75 Kg/m² y lo más preferiblemente entre 2 Kg/m² y 50 kg/m².
- 30 11. El artículo antibalístico de las reivindicaciones 9 o 10, que comprende un número de contactos entre dos cintas separadas por una cinta intermedia, en donde el número de contactos es menos de 20 por cada unidad de ancho de 1 metro de la cinta intermedia, mientras que un contacto corresponde a una interacción entre cinta y cinta de las dos cintas separadas por una cinta intermedia, que ocurre a través de una rotura de la cinta intermedia.
- 35 12. Un proceso para preparar la cinta fibrosa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el proceso comprende:
 - a) proporcionar las fibras que comprenden un polímero de alta orientación, donde dichas fibras tienen una tenacidad de al menos 1,2 N/tex
 - b) formar una capa que comprende las fibras;
 - c) aplicar una fuerza de tracción longitudinal sobre las fibras en la capa,
 - 40 d) estirar la capa de fibras a una relación de estiramiento de al menos 1,01 para formar una capa estirada;
 - e) proporcionar la capa estirada a unos medios de compresión a una temperatura de procesamiento T_p;
 - f) comprimir la capa estirada de fibras al someter la capa a un proceso de compresión por los medios de compresión que tienen una temperatura T_c para formar una cinta fibrosa;
 - g) de manera opcional, estirar la cinta fibrosa a una relación de estiramiento de al menos 1,1 y,
 - 45 h) enfriar la cinta fibrosa a una temperatura de como máximo 80°C a una tensión suficiente para prevenir la pérdida de propiedades mecánicas;

en donde T_m es la temperatura de fusión del polímero,
 en donde T_m > T_p ≥ T_m - 30 K, y

en donde $T_c \leq T_p - 3 \text{ K}$.

13. El proceso según la reivindicación 12,

en donde $T_m > T_p \geq T_m - 15 \text{ K}$, y

en donde $T_c \leq T_p - 15 \text{ K}$.

5 14. El proceso según las reivindicaciones 12 o 13, en donde el polímero es un UHMWPE, preferiblemente el UHMWPE tiene una viscosidad intrínseca entre 5 dL/g y 40 dL/g, más preferiblemente entre 8 y 30 dL/g.

15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde los filamentos se estiran entre las etapas (a) y (f) a una relación de estiramiento de 1,02 a 3,0, preferiblemente 1,03 a 2,0.

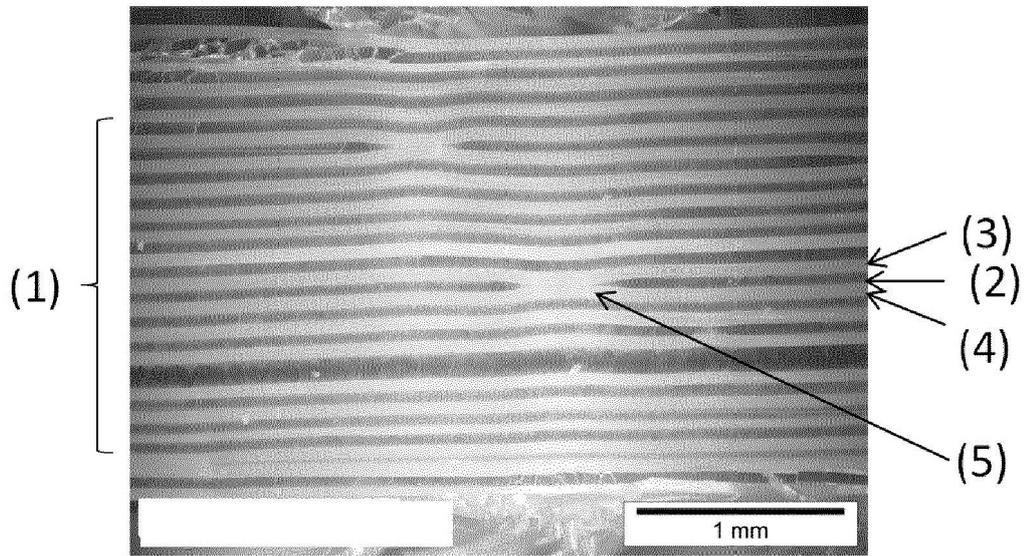


Figura 1

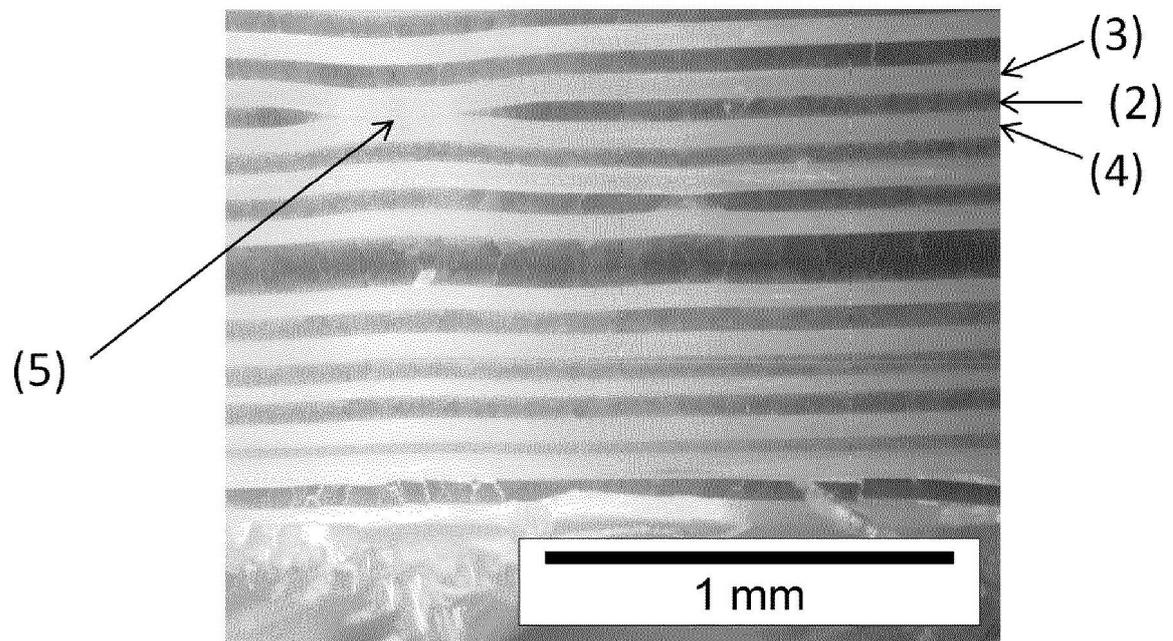


Figura 2