

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 828**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04	(2006.01)	D04H 3/115	(2012.01)
D01D 1/02	(2006.01)	B29C 47/82	(2006.01)
D01D 5/12	(2006.01)	B29C 47/88	(2006.01)
D02J 1/22	(2006.01)	B29C 47/90	(2006.01)
D04H 1/4291	(2012.01)	B29K 23/00	(2006.01)
D04H 1/58	(2012.01)		
B29C 47/00	(2006.01)		
B29C 47/36	(2006.01)		
B29C 47/40	(2006.01)		
D04H 3/007	(2012.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2012 PCT/US2012/043952**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13003259**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12804252 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2726654**

54 Título: **Fibras y productos de UHMWPE de resistencia ultra-elevada**

30 Prioridad:

30.06.2011 US 201113173919

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

27.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAM, THOMAS, Y.;
YOUNG, JOHN, A.;
AMINUDDIN, NORMAN y
HERMES, JOHN, E.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 694 828 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

Fibras y productos de UHMWPE de resistencia ultra-elevada

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente tecnología se refiere a filamentos de polietileno de peso molecular ultra-elevado y a hilos formados a partir de dichos filamentos, así como a procesos para la preparación de filamentos de UHMWPE.

10 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Se conocen muchas técnicas diferentes para la fabricación de filamentos y fibras de tenacidad elevada, incluidos fibras y filamentos de polietileno de peso molecular elevado. Pueden producirse fibras de polietileno de tenacidad elevada mediante hilado de una solución que contienen polietileno de peso molecular ultra-elevado hinchado con un disolvente adecuado para dar filamentos de solución de polietileno de peso molecular ultra-elevado, seguido de enfriamiento de los filamentos de solución a un estado de gel para formar filamentos de gel y la eliminación posterior del disolvente de hilado para formar filamentos exentos de disolvente. Uno o más de los filamentos de solución, los filamentos de gel y los filamentos exentos de disolvente se alargan o se estiran proporcionando un estado altamente orientado en una o más etapas. En general, dichos filamentos se conocen como filamentos de polietileno "hilados en gel". El proceso de hilado en gel es deseable debido a que reduce la posibilidad de formación de estructuras moleculares de cadena plegada y favorece la formación de estructuras de cadena extendida que transmiten de forma más eficaz cargas de tracción. Los filamentos hilados en gel también tienden a tener puntos de fusión más elevados que el punto de fusión del polímero a partir del que se han formado. Por ejemplo, el polietileno de alto peso molecular que tiene un peso molecular de aproximadamente 150.000 a aproximadamente dos millones tiene generalmente puntos de fusión en el polímero en masa de 138 °C. Los filamentos de polietileno altamente orientados fabricados a partir de estos materiales tienen puntos de fusión de aproximadamente 7 °C a aproximadamente 13 °C superiores. Este aumento ligero en el punto de fusión refleja la perfección cristalina y la orientación cristalina superior de los filamentos en comparación con el polímero en masa.

Se han descrito diversos procedimientos para formar filamentos de polietileno hilados en gel, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4.413.110, 4.430.383, 4.436.689, 4.536.536, 4.545.950, 4.551.296, 4.612.148, 4.617.233, 4.663.101, 5.032.338, 5.246.657, 5.286.435, 5.342.567, 5.578.374, 5.736.244, 5.741.451, 5.958.582, 5.972.498, 6.448.359, 6.746.975, 6.969.553, 7.078.099 y 7.344.668. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4.413.110, 4.663.101 y 5.736.244 describen la formación de precursores de gel de polietileno y el estirado de xerogeles de baja porosidad obtenidos a partir de los mismos para formar fibras de alta tenacidad, de alto módulo. Las patentes de Estados Unidos 5.578.374 y 5.741.451 describen el post-estirado de una fibra de polietileno que se ha orientado ya mediante estirado a una temperatura y una tasa de estirado particulares. La patente de Estados Unidos 6.746.975 describe hilos multifilamento de tenacidad elevada y módulo elevado formados a partir de soluciones de polietileno mediante extrusión a través de una hilera de múltiples orificios en una corriente de gas que fluye transversalmente para formar un producto fluido. El producto fluido se gelifica, se estira y se conforma dando un xerogel. El xerogel se somete después a un estirado de dos etapas para formar los hilos multifilamento deseados. La patente de Estados Unidos 7.078.099 describe hilos de polietileno multifilamento hilados en gel estirados que tienen una perfección aumentada de estructura molecular. Los hilos se producen mediante un proceso de hilado en gel mejorado y se estiran en condiciones especializadas para obtener hilos multifilamento que tienen un grado aumentado de orden molecular y cristalino. La patente de Estados Unidos 7.344.668 describe un proceso para estirar hilos multifilamento de polietileno hilados en gel esencialmente exentos de diluyente en un horno de aire de convección forzada y los hilos estirados producidos mediante el mismo. Las condiciones del proceso de relación de estirado, tasa de estirado, tiempo de residencia, longitud del horno y velocidad de alimentación se seleccionan con una relación específica entre sí para lograr una eficacia y una productividad mejoradas.

El documento WO2005/066400 divulga fibras de UHMWPE que tienen valores de tenacidad y de módulo elevados, producidas mediante extrusión de una solución en decalina de UHMWPE que tiene una viscosidad intrínseca de 19,8 dl/g y mediante hilado de la solución.

No obstante, en el ámbito cada vez más amplio de las amenazas balísticas, y el rápido incremento de personas que sienten la necesidad de protegerse de dichas amenazas, existe la necesidad permanente en la técnica de reducir el peso de materiales con resistencia balística sin reducir la eficacia de los materiales en la defensa frente a amenazas balísticas. La invención proporciona una solución a esta necesidad de la técnica, proporcionando un proceso mejorado para la producción de fibras e hilos hilados en gel a partir de polietileno de peso molecular ultra-elevado, y proporcionando telas, materiales compuestos fibrosos y artículos formados a partir de dichas fibras y dichos hilos. Con el proceso de la invención se logra la formación de fibras e hilos que tienen una tenacidad de por lo menos aproximadamente 45 g/denier (40,5 g/dtex), a partir de los que pueden fabricarse materiales compuestos que tienen unas prestaciones balísticas mejoradas.

65 SUMARIO DE LA INVENCION

Una fibra recubierta que comprende polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE) que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa (40,5 g/dtex; 45 g/denier) y un módulo de tracción de por lo menos 120 GPa (1400 g/denier), produciéndose dicha fibra mediante un proceso que comprende las etapas de: a) alimentar una suspensión que comprende un polímero UHMWPE y un disolvente de hilado a una extrusora para producir una mezcla líquida, teniendo el polímero UHMWPE una viscosidad intrínseca (IV) en decalina a 135 °C de por lo menos 30 dl/g; o alimentar el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado a una extrusora y formar una suspensión y una mezcla líquida dentro de la extrusora; b) hacer pasar la mezcla líquida a través de un recipiente calentado para formar una solución homogénea que comprende el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado; c) proporcionar la solución desde el recipiente calentado a una hilera para formar una fibra de solución; d) estirar la fibra de solución que se descarga de la hilera a una relación de estirado de 1,1:1 a 30:1 para formar una fibra de solución estirada; e) enfriar la fibra de solución estirada a una temperatura inferior al punto de gel del polímero UHMWPE para formar una fibra de gel; f) estirar la fibra de gel en una o más etapas a una primera relación de estirado DR1 de 1,1:1 a 30:1; g) estirar la fibra de gel a una segunda relación de estirado DR2 de 1,5:1 a 3,5:1; h) eliminar el disolvente de hilado de la fibra de gel en un dispositivo de eliminación del disolvente para formar una fibra seca; i) estirar la fibra seca a una tercera relación de estirado DR3 en por lo menos una etapa para formar una fibra parcialmente orientada, teniendo la fibra parcialmente orientada una viscosidad intrínseca superior a 19 dl/g; j) transferir la fibra parcialmente orientada a una operación de post-estirado; k) estirar la fibra parcialmente orientada a una temperatura de post-estirado en la operación de post-estirado a una cuarta relación de estirado DR4 de 1,8:1 a 15:1 para formar un producto de fibras altamente orientadas que tiene una tenacidad de por lo menos 45 g/denier, teniendo dicho producto de fibras altamente orientadas una viscosidad intrínseca que es similar a la viscosidad intrínseca de la fibra parcialmente orientada, y l) recubrir la fibra con un material aglutinante polimérico. Una fibra recubierta que comprende polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE) que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa (40,5 g/dtex; 45 g/denier) y un módulo de tracción de por lo menos 120 GPa (1400 g/denier), produciéndose dicha fibra mediante un proceso que consiste en: a) alimentar una suspensión que comprende un polímero UHMWPE y un disolvente de hilado a una extrusora para producir una mezcla líquida, teniendo el polímero UHMWPE una viscosidad intrínseca (IV) en decalina a 135 °C de por lo menos 30 dl/g; o alimentar el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado a una extrusora y formar una suspensión y una mezcla líquida dentro de la extrusora; b) hacer pasar la mezcla líquida a través de un recipiente calentado para formar una solución homogénea que comprende el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado; c) proporcionar la solución desde el recipiente calentado a una hilera para formar una fibra de solución; d) estirar la fibra de solución que se descarga de la hilera a una relación de estirado de 1,1:1 a 30:1 para formar una fibra de solución estirada; e) enfriar la fibra de solución estirada a una temperatura inferior al punto de gel del polímero UHMWPE para formar una fibra de gel; f) estirar la fibra de gel en una o más etapas a una primera relación de estirado DR1 de 1,1:1 a 30:1; g) estirar la fibra de gel a una segunda relación de estirado DR2 de 1,5:1 a 3,5:1; h) eliminar el disolvente de hilado de la fibra de gel en un dispositivo de eliminación del disolvente para formar una fibra seca; i) estirar la fibra seca a una tercera relación de estirado DR3 en por lo menos una etapa para formar una fibra parcialmente orientada, teniendo la fibra parcialmente orientada una viscosidad intrínseca superior a 19 dl/g; j) transferir la fibra parcialmente orientada a una operación de post-estirado; k) estirar la fibra parcialmente orientada a una temperatura de post-estirado en la operación de post-estirado a una cuarta relación de estirado DR4 de 1,8:1 a 15:1 para formar un producto de fibras altamente orientadas que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa; y l) recubrir la fibra con un material aglutinante polimérico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 ilustra un diagrama de flujo del proceso para producir filamentos e hilos hilados en gel de UHMWPE.

La figura 2 ilustra un ejemplo de un proceso de post-estirado que puede utilizarse en un proceso de la figura 1.

La figura 3 ilustra un ejemplo de un aparato de calentamiento que puede utilizarse en un proceso de post-estirado de la figura 2.

La figura 4 ilustra un gráfico de resultados de ensayo de diversos hilos hilados en gel de UHMWPE.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Los filamentos, las fibras y los hilos fabricados mediante el hilado en gel de polímeros tales como poliolefinas de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE), y en particular polietileno de peso molecular ultra-elevado, pueden utilizarse en una amplia diversidad de aplicaciones, tales como artículos balísticos tales como blindajes corporales, cascos, petos, asientos de helicópteros, protección contra astillas, y materiales compuestos que se utilizan en aplicaciones que incluyen equipamiento deportivo tal como kayaks, canoas, bicicletas y botes, así como en hilo de pesca, velas, cuerdas, suturas y tejidos.

Los procesos convencionales de hilado en gel implican formar una solución de polímero, tal como UHMWPE, y un disolvente de hilado, hacer pasar la solución a través de una hilera para formar un hilo de solución que incluye una pluralidad de filamentos de solución, también denominados fibras, enfriar el hilo de solución para formar un hilo de gel, eliminar el disolvente de hilado para formar un hilo esencialmente seco y estirar por lo menos uno de entre el

hilo en solución, el hilo de gel y el hilo seco. Tal como se usa en el presente documento, un "filamento" o una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. Las fibras de la invención pueden tener una 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. Las secciones transversales de fibras que se usan en la presente invención pueden variar ampliamente, y pueden tener una sección transversal circular, plana u oblonga. Así, el término "fibra", tal como se usa en el presente documento, incluye filamentos, cintas, tiras y similares que tienen una sección transversal regular o irregular, pero se prefiere que las fibras tengan una sección transversal sustancialmente circular. Una fibra individual puede formarse a partir de un único filamento o a partir de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir de un único filamento se denomina en el presente documento o bien una fibra "de un único filamento" o bien una fibra "monofilamento", y una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se denomina en el presente documento fibra "multifilamento". La definición de fibras multifilamento en el presente documento también abarca fibras pseudo-monofilamento, que es un término de la técnica que describe fibras multifilamento que están por lo menos parcialmente fusionadas conjuntamente y parecen fibras monofilamento. Las fibras multifilamento de la invención incluyen preferentemente de 2 a aproximadamente 500 filamentos, de forma más preferida de 2 a 250 filamentos, de forma más preferida de 2 a 100 filamentos, de forma más preferida de 2 a 20 filamentos, de forma más preferida de 2 a 10 filamentos y de la forma más preferida de 2 a 5 filamentos. Tal como se usa en el presente documento, "hilo" es una tira continua formada a partir de, o fabricada de, una pluralidad de fibras o filamentos.

La figura 1 proporciona un diagrama de flujo de un ejemplo de un proceso de hilado en gel 100 para producir filamentos hilados en gel de UHMWPE y fibras/hilos a partir de soluciones que comprenden UHMWPE y un disolvente de hilado. La solución puede incluir UHMWPE en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso de la solución, preferentemente de aproximadamente el 2 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso de la solución, y de forma más preferida de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso de la solución, o de aproximadamente el 6 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso de la solución. La etapa de formación de la solución puede incluir formar una suspensión que incluye el UHMEPE y el disolvente de hilado. Los componentes de la suspensión pueden proporcionarse de cualquier forma adecuada. Por ejemplo, la suspensión puede formarse combinando el UHMEPE y el disolvente de hilado, y después proporcionando el UHMEPE y el disolvente de hilado combinados a una extrusora 102. Como alternativa, la suspensión puede formarse combinando el UHMEPE y el disolvente de hilado dentro de la extrusora 102. La suspensión puede formarse a una temperatura que es inferior a la temperatura a la que fundirá el UHMEPE, y es, por lo tanto, también inferior a la temperatura a la que se disolverá el UHMEPE en el disolvente de hilado. Por ejemplo, la suspensión puede formarse a temperatura ambiente, o puede calentarse a una temperatura de hasta aproximadamente 110 °C. La suspensión comprende preferentemente una relación en peso del polímero UHMWPE con respecto al disolvente de hilado de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5. De forma más preferida, la suspensión comprende una relación en peso del polímero UHMWPE con respecto al disolvente de hilado de aproximadamente 6:94 a aproximadamente 50:50 y de forma incluso más preferida de aproximadamente 8:92 a aproximadamente 30:70.

El UHMEPE que se selecciona para su uso en el proceso de hilado en gel tiene preferentemente una o más propiedades preferidas. Por ejemplo, el polímero UHMEPE tiene una viscosidad intrínseca en decalina a 135 °C de por lo menos 30 dl/g, o superior a aproximadamente 30 dl/g, incluyendo de aproximadamente 30 dl/g a aproximadamente 100 dl/g, o superior a aproximadamente 100 dl/g. En algunos ejemplos, el UHMWPE puede tener una viscosidad intrínseca en decalina a 135 °C de aproximadamente 30 dl/g, aproximadamente 35 dl/g, aproximadamente 40 dl/g, aproximadamente 45 dl/g, aproximadamente 50 dl/g, aproximadamente 55 dl/g, aproximadamente 60 dl/g, aproximadamente 65 dl/g, aproximadamente 80 dl/g, aproximadamente 85 dl/g, aproximadamente 90 dl/g, aproximadamente 95 dl/g o aproximadamente 100 dl/g.

Como otro ejemplo, en una solución que comprende UHMWPE con un disolvente de hilado de aceite mineral, una solución al 10 % en peso de UHMWPE en aceite mineral a 250 °C, es decir, una solución que comprende 10 partes en peso de UHMWPE por 100 partes en peso de la solución total, puede tener una viscosidad extensional de Cogswell (λ) en pascales-segundos (Pa-s) deseada y una viscosidad de cizallamiento deseada.

Para fines de la invención, la viscosidad extensional de Cogswell puede definirse como el valor a una velocidad extensional de 1 s^{-1} . En un primer procedimiento de selección un UHMWPE que tiene una viscosidad extensional de Cogswell (λ) en pascales-segundos (Pa-s) deseada y una viscosidad de cizallamiento deseada, la solución al 10 % en peso de UHMWPE en aceite mineral a 250 °C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell según la fórmula siguiente:

$$\lambda \geq 5.917(\text{IV})^{0,8}$$

En un ejemplo de este tipo, una solución al 10 % en peso del UHMWPE en aceite mineral a una temperatura de 250 °C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell de por lo menos 65.000 Pa-s. En otro ejemplo, una solución al 10 % en peso del UHMWPE en aceite mineral a una temperatura de 250 °C puede tener una viscosidad

extensional de Cogswell (λ) en pascuales-segundos (Pa-s) según la fórmula siguiente:

$$\lambda \geq 7.282(IV)^{0,8}$$

- 5 En otro ejemplo más, una solución al 10 % en peso del UHMWPE en aceite mineral a una temperatura de 250 °C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell (λ) en pascuales-segundos (Pa-s) según la fórmula siguiente:

$$\lambda \geq 10.924 (IV)^{0,8}$$

- 10 En algunos ejemplos, la solución al 10 % en peso del UHMWPE en aceite mineral a 250 °C tiene una viscosidad extensional de Cogswell que es superior o igual a $5.917(IV)^{0,8}$, superior o igual a $7.282(IV)^{0,8}$, o superior o igual a $10.924 (IV)^{0,8}$, y es también por lo menos cinco veces superior a la viscosidad de cizallamiento de la solución.

En un segundo procedimiento de selección de un UHMWPE que tenga una viscosidad extensional de Cogswell (λ) deseada en pascuales-segundos (Pa-s) y una viscosidad de cizallamiento deseada, la solución al 10 % en peso de UHMWPE en aceite mineral a 250 °C puede tener una viscosidad extensional de Cogswell que es por lo menos ocho veces la viscosidad de cizallamiento de la solución. En otras palabras, la viscosidad extensional de Cogswell de la solución puede ser superior o igual a ocho veces la viscosidad de cizallamiento de la solución, independientemente de si la viscosidad extensional de Cogswell es superior o igual a $5.917(IV)^{0,8}$. En un ejemplo, una solución al 10 % en peso de UHMWPE en aceite mineral a 250 °C tiene una viscosidad extensional de Cogswell y una viscosidad de cizallamiento tales que la viscosidad extensional de Cogswell de la solución es por lo menos once veces la viscosidad de cizallamiento de la solución. En dichos ejemplos, la viscosidad extensional de Cogswell también puede ser superior o igual a $5.917(IV)^{0,8}$, superior o igual a $7.282(IV)^{0,8}$ o superior o igual a $10.924 (IV)^{0,8}$.

- 25 En la realización de los procesos de hilado en gel descritos en el presente documento, la viscosidad extensional de Cogswell (λ) puede medirse según los procedimientos ejemplares que se describen a continuación.

Se preparó una solución de UHMWPE a una concentración del 10 % en peso en aceite mineral blanco HYDROBRITE® 550 PO, comercialmente disponible de Sonneborn, LLC de Mahwah, NJ. El aceite mineral blanco tenía una densidad de aproximadamente $0,860 \text{ g/cm}^3$ a aproximadamente $0,880 \text{ g/cm}^3$, medida según la norma ASTM D4052 a una temperatura de 25 °C, y una viscosidad cinemática de aproximadamente 100 cSt a aproximadamente 125 cSt, medida según la norma ASTM D445 a una temperatura de 40 °C. El aceite mineral blanco consistía también en de aproximadamente el 67,5 % de carbono parafínico a aproximadamente el 72,0 % de carbono parafínico, y de aproximadamente el 28,0 % a aproximadamente el 32,5 % de carbono nafténico, calculado según la norma ASTM D3238. El aceite mineral blanco tenía una temperatura de destilación al 2,5 % de aproximadamente 298 °C a 10 mm de Hg, medida según la norma ASTM D1160, y también tenía un peso molecular promedio de aproximadamente 541, medido según la norma ASTM D2502.

La solución se formó a temperatura elevada en una extrusora de doble tornillo, aunque también hubieran sido adecuados otros dispositivos convencionales, incluyendo, pero sin limitación, una mezcladora Banbury. La solución se enfrió hasta un estado de gel, formando de esta forma un gel polimérico, y el gel se cargó a los dos barriles gemelos de un reómetro capilar de barril dual (reómetro de barril dual LCR 7002, comercialmente disponible de Dynisco Instruments de Franklin, MA). Los pistones se dispusieron en los dos barriles gemelos del reómetro. Los barriles del reómetro se mantuvieron a una temperatura de 250 °C, y el gel polimérico se convirtió de nuevo en una solución y se equilibró a esa temperatura. Los pistones se accionaron en los barriles del reómetro simultáneamente mediante un mecanismo común. La solución polimérica se extruyó después a través de una boquilla capilar a la salida de cada barril. Las boquillas tenían cada una un diámetro capilar (D) de 1 mm. Una boquilla tenía una longitud capilar (L1) de 30 ml; la otra tenía una longitud capilar (L2) de 1 mm. Los transductores de presión montados sobre las boquillas medían las presiones (P1, P2) que se desarrollaban en cada barril.

El ensayo continuó accionando el movimiento de los pistones en una serie de etapas de velocidad que aumentaban en relaciones de aproximadamente 1,2:1. Se registraron las velocidades de los pistones y las presiones que se desarrollaron en los barriles. El reómetro se movió automáticamente al siguiente nivel de velocidad cuando se logró un estado estacionario. Los datos de presión y de velocidad se transfirieron automáticamente a un programa de hoja de cálculo proporcionado con el reómetro capilar de barril dual LCR 7002, que realizó los cálculos necesarios. La velocidad de descarga (Q, cm^3/s) de la solución de UHMWPE se calculó a partir del diámetro del pistón y de la velocidad del pistón.

El esfuerzo de cizallamiento aparente en la pared un capilar (τ_a, i) se puede calcular a partir de la relación:

60

$$\tau_{a,i} = \frac{DP_i}{4L_i} \quad \text{Ecuación 1}$$

en la que i es 1, 2 que corresponden al barril 1 o al barril 2

5 La velocidad de cizallamiento aparente en la pared del capilar se puede calcular como:

$$\dot{\gamma}_{a,i} = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad \text{Ecuación 2}$$

10 La viscosidad de cizallamiento aparente se puede definir como:

$$\eta_{a,i} = \frac{\tau_{a,i}}{\dot{\gamma}_{a,i}} \quad \text{Ecuación 3}$$

15 Se puede aplicar una corrección, conocida como la corrección de Rabinowitsch, a la velocidad de cizallamiento para corregir el carácter no newtoniano de la solución polimérica. La velocidad de cizallamiento real en la pared del capilar se puede calcular como:

$$\dot{\gamma}_i = \left[\frac{3n^* + 1}{4n^*} \right] \dot{\gamma}_{a,i} \quad \text{Ecuación 4}$$

20 en la que n^* es la pendiente de una gráfica de $\log \tau_{a,i}$ frente a $\log \dot{\gamma}_{a,i}$.

Se puede aplicar una corrección, conocida como la corrección de Bagely, al esfuerzo de cizallamiento para considerar la pérdida de energía en la canalización de la solución polimérica desde el barril a la boquilla. Esta pérdida de energía extra puede aparecer como un aumento en la longitud eficaz de la boquilla. El esfuerzo de cizallamiento real viene dado por:

25

$$\tau_i = \frac{D}{4L} (P_i - P_0) \quad \text{Ecuación 5}$$

P_0 se puede obtener a partir de una regresión lineal de P_1 y P_2 frente a L_1 y L_2 . P_0 es la intersección en $L = 0$.

30 La viscosidad de cizallamiento real se puede obtener como función de la velocidad de cizallamiento de la forma siguiente:

$$\eta_i = \frac{\tau_i}{\dot{\gamma}_i} \quad \text{Ecuación 6}$$

35 La viscosidad de cizallamiento se puede definir como el valor a la velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} .

A medida que la solución polimérica fluye desde el barril del reómetro a una boquilla, las líneas de corriente convergen. Tal campo de flujo se puede interpretar como una deformación extensional superpuesta sobre un flujo de cizallamiento simple. Cogswell mostró cómo estos componentes pueden tratarse por separado como una forma de medir la reología extensional (véase F.N. Cogswell, *Trans. Soc. Rheology*, 16(3), 383-403 (1972)).

40

El esfuerzo extensional σ_e y la deformación extensional ϵ pueden dar mediante las ecuaciones 7 y 8, respectivamente, de la forma siguiente:

$$\sigma_e = 3/8(n+1)P_0 \quad \text{Ecuación 7}$$

$$\epsilon_i = \frac{4\eta_i \dot{\gamma}_i^2}{3(n+1)P_0} \quad \text{Ecuación 8}$$

5 La viscosidad extensional de Cogswell (λ) puede calcularse después de la forma siguiente:

$$\lambda_i = \frac{9(n+1)^2 \left(\frac{P_0}{\dot{\gamma}_i} \right)^2}{32\eta_i} \quad \text{Ecuación 9}$$

10 en la que n en las ecuaciones 7-9 es la pendiente de gráfica de $\log \sigma_e$ frente a $\log \epsilon_i$.

15 Con respecto a la estructura molecular del UHMWPE seleccionado para su uso en los procesos de hilado en gel divulgados en el presente documento, se prefiere que el UHMWPE tenga menos de 10 ramificaciones laterales cortas por 1.000 átomos de carbono, comprendiendo las ramificaciones laterales cortas de 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, el UHMWPE puede tener menos de 5 ramificaciones laterales cortas por 1.000 átomos de carbono, menos de 2 ramificaciones laterales cortas por 1.000 átomos de carbono, menos de 1 ramificación lateral corta por 1.000 átomos de carbono, o menos de 0,5 ramificaciones laterales cortas por 1000 átomos de carbono. Los grupos laterales pueden incluir, pero sin limitación, grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos alquilo terminados en vinilo, norborneno, átomos de halógeno, carbonilo, hidroxilo, epóxido y carboxilo. El polímero UHMWPE también puede contener pequeñas cantidades, en general menos de aproximadamente el 5 % en peso, preferentemente menos de aproximadamente el 3 % en peso y de forma más preferida menos de aproximadamente el 2 % en peso, de aditivos tales como antioxidantes, estabilizantes térmicos, colorantes, promotores de flujo, disolventes y otros aditivos. En ejemplos en los que el polímero UHMWPE contiene por lo menos un antioxidante, el antioxidante puede seleccionarse del grupo que consiste en fenoles impedidos, fosfitos aromáticos, aminas y mezclas de los mismos. Preferentemente, el antioxidante puede seleccionarse del grupo que consiste en 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, tetraquis[metilen(3,5-di-terc-butilhidroxihidrocinnamato)]metano, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol y mezclas de los mismos. En un ejemplo, el antioxidante puede ser 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol, conocido comúnmente como vitamina E o α -tocoferol.

30 El polímero UHMWPE se proporciona preferentemente en forma particulada antes de su combinación con el disolvente de hilado. Como se ha debatido en la patente de Estados Unidos N° 5.032.338, cuya divulgación se incorpora al presente documento por referencia, el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula del polímero UHMWPE particulado pueden afectar a la medida a la que el polímero UHMWPE se disuelve en el disolvente de hilado durante la formación de la solución que se va a hilar en gel. Como se debate más adelante, es deseable que el polímero UHMWPE pueda disolverse completamente en la solución. En consecuencia, en un ejemplo preferido, el UHMWPE tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros (μ m) a aproximadamente 200 μ m. En dicho ejemplo, se prefiere que hasta aproximadamente, o por lo menos aproximadamente el 90 % de las partículas de UHMWPE tengan un tamaño de partícula que se encuentren dentro de 40 μ m a partir del tamaño de partícula de UHMWPE promedio. En otras palabras, hasta aproximadamente, o por lo menos aproximadamente el 90 % de las partículas de UHMWPE tienen un tamaño que es igual a un tamaño de partícula promedio más o menos 40 μ m. En otro ejemplo, aproximadamente del 75 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso de las partículas de UHMWPE utilizadas pueden tener un tamaño de partícula de aproximadamente 100 μ m a aproximadamente 400 μ m, y preferentemente de aproximadamente el 85 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso de las partículas de UHMWPE tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 120 μ m a 350 μ m. Adicionalmente, el tamaño de partícula puede estar distribuido en una curva sustancialmente gaussiana de tamaños de partícula centrada en aproximadamente 125 a 200 μ m. También se prefiere que de aproximadamente el 75 % en peso a aproximadamente 100 % en peso de las partículas de UHMWPE utilizadas tengan un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 300.000 a aproximadamente 7.000.000, de forma más preferida de aproximadamente 700.000 a aproximadamente 5.000.000. También se prefiere que por lo menos aproximadamente el 40 % de las partículas puede retenerse en un tamiz de malla N° 80.

El disolvente de hilado puede ser cualquier disolvente de hilado adecuado, incluyendo, pero sin limitación, un hidrocarburo que tenga un punto de ebullición superior a 100 °C a presión atmosférica. El disolvente de hilado puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarburos tales como alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos; e hidrocarburos halogenados tales como diclorobenceno; y mezclas de los mismos. En algunos ejemplos, el disolvente de hilado puede tener un punto de ebullición de por lo menos aproximadamente 180 °C a presión atmosférica. En dichos ejemplos, el disolvente de hilado puede seleccionarse del grupo que consiste en hidrocarburos halogenados, aceite mineral, decalina, tetralina, naftaleno, xileno, tolueno, dodecano, undecano, decano, nonano, octeno, cis-decahidronaftaleno, trans-decahidronaftaleno, cera de polietileno de bajo peso molecular y mezclas de los mismos. En un ejemplo, el disolvente de hilado se selecciona del grupo que consiste en aceite mineral, decalina y mezclas de los mismos.

La extrusora 102 (tal como se ilustra en la figura 1) a la que se proporciona la suspensión puede ser cualquier extrusora adecuada, incluida, por ejemplo, una extrusora de tornillos gemelos tal como una extrusora de tornillos gemelos engranados en corrotación. El proceso de hilado en gel puede incluir la extrusión de la suspensión con la extrusora 102 para formar una mezcla, preferentemente una mezcla íntima, del polímero UHMWPE y el disolvente de hilado. La extrusión de la suspensión para formar una mezcla puede realizarse a una temperatura que sea superior a la temperatura a la que fundirá el polímero UHMWPE. La mezcla del polímero UHMWPE y el disolvente de hilado que se forma en la extrusora 102 puede ser, así, una mezcla líquida de polímero UHMWPE fundido y el disolvente de hilado. La temperatura a la que la mezcla líquida de polímero UHMWPE fundido y el disolvente de hilado se forma en la extrusora puede ser de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 320 °C, preferentemente de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 320 °C y de forma más preferida de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 280 °C.

Un ejemplo de un procedimiento de procesamiento de la suspensión a través de una extrusora se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos en trámite con el N° de serie 11/393.218, presentada el 30 de marzo de 2006, cuya divulgación se incorpora al presente documento por referencia en su totalidad, que describe que la capacidad de una extrusora asciende de forma proporcional a aproximadamente el cuadrado del diámetro de su tornillo. Un factor de mérito para una operación de extrusión es, por lo tanto, la proporción entre la velocidad de producción del polímero y el cuadrado del diámetro del tornillo. En por lo menos un ejemplo, la suspensión se procesa de forma que la velocidad de producción del polímero UHMWPE en la mezcla líquida de polímero UHMWPE fundido y disolvente de hilado sea por lo menos la cantidad de $2,5 D^2$ gramos por minuto (g/min), en la que D representa el diámetro del tornillo de la extrusora en centímetros. Por ejemplo, la velocidad de producción del polímero UHMWPE puede ser de por lo menos $4 D^2$ g/min, por lo menos $6 D^2$ g/min, o por lo menos $10 D^2$ g/min, por lo menos $15,8 D^2$ g/min, por lo menos $20 D^2$ g/min, por lo menos $30 D^2$ g/min, o por lo menos $40 D^2$ g/min. En consecuencia, la velocidad de producción del polímero UHMWPE puede ser de aproximadamente $2,5 D^2$ g/min a aproximadamente $40 D^2$ g/min, siendo D el diámetro del tornillo de la extrusora en centímetros.

En el presente proceso, el tiempo de residencia promedio del UHMWPE y el disolvente de hilado en la extrusora 102 puede ser inferior a aproximadamente $0,6 D$, siendo D el diámetro de la extrusora en centímetros. En un ejemplo, el tiempo de residencia promedio del UHMWPE y el disolvente de hilado en la extrusora es inferior a aproximadamente $0,4 D$. El tiempo de residencia promedio puede definirse como el volumen libre de la extrusora (barril menos tornillo) dividido por la velocidad de producción volumétrica. Por ejemplo, un tiempo de residencia promedio en minutos puede calcularse dividiendo el volumen libre en cm^3 por la velocidad de producción en cm^3/min .

Como se ilustra en la figura 1, después de la formación de la mezcla líquida de UHMWPE y disolvente de hilado, el proceso de hilado en gel 100 puede incluir hacer pasar la mezcla líquida a través de un recipiente calentado 106 para formar una solución del UHMWPE y el disolvente de hilado. La solución del UHMWPE y el disolvente de hilado es preferentemente una solución homogénea uniforme, en la que el UHMWPE está disuelto en el disolvente de hilado. Las condiciones de operación que pueden facilitar la formación de una solución homogénea incluyen, por ejemplo, (1) aumentar la temperatura de la mezcla líquida del UHMWPE y el disolvente de hilado a una temperatura próxima o superior a la temperatura de fusión del UHMWPE y (2) mantener la mezcla líquida a dicha temperatura elevada durante un periodo de tiempo suficiente como para permitir que el disolvente de hilado se difunda en el UHMWPE y que el UHMWPE se difunda en el disolvente de hilado. Cuando la solución es uniforme, o suficientemente uniforme, la fibra hilada en gel final puede tener propiedades mejoradas, tales como una tenacidad aumentada. Un procedimiento básico para determinar si la solución es suficientemente uniforme es tomar muestras de una fibra de solución cuando abandona la hilera tal como se describe más adelante y estirar la fibra de solución manualmente, es decir, sujetar la fibra de muestra con las dos manos y estirar la fibra de muestra con ambas manos. Si la solución es suficientemente uniforme, la muestra de fibra de solución estirada de esta forma tendrá normalmente una apariencia lisa. Por el contrario, una muestra de fibra de solución no suficientemente uniforme estirada de esta forma tendrá normalmente una apariencia irregular.

Cabe señalar que la formación de un líquido transparente que incluya UHMWPE y disolvente de hilado no es equivalente a la formación de una solución homogénea. Por ejemplo, se realizó un estudio de una única partícula de polietileno de peso molecular ultra-elevado de aproximadamente $150 \mu\text{m}$ de diámetro en un disolvente de hilado estático en un microscopio de platina caliente (M. Rammoorthy, Honeywell International Inc., trabajo no publicado). Al aproximarse la temperatura de la platina caliente al punto de fusión del polietileno, la partícula gradualmente

aparentemente "se disolvió" en sus bordes exteriores y después desapareció de la vista a lo largo de un intervalo de temperatura estrecho y dentro de un periodo de tiempo corto. No obstante, cuando se enfrió la platina caliente, la partícula recristalizó y reapareció. Aparentemente, la partícula, más que disolverse, simplemente se había fundido. En el estado fundido, la partícula no podía verse debido a que el índice de refracción del polietileno fundido era muy próximo al del disolvente.

Con referencia de nuevo a la figura 1, la mezcla líquida de UHMWPE y disolvente de hilado que sale de la extrusora 102 puede hacerse pasar por medio de una bomba 104, tal como una bomba de desplazamiento positivo, al recipiente calentado 106. El recipiente calentado 106 puede incluir uno o más mezcladores, que pueden ser, por ejemplo, mezcladores estáticos. El recipiente calentado 106 puede encontrarse a cualquier temperatura superior a la temperatura de fusión del UHMWPE. Por ejemplo, el recipiente calentado 106 puede tener una temperatura de por lo menos aproximadamente 140 °C. En un ejemplo, el recipiente calentado 106 puede tener una temperatura de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 320 °C, y preferentemente de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 280 °C. El recipiente calentado 106 puede tener un volumen suficiente como para proporcionar un tiempo de residencia promedio de la mezcla líquida en el recipiente calentado 106 que posibilite formar una solución del UHMWPE en el disolvente. Por ejemplo, el tiempo de residencia de la mezcla líquida en el recipiente calentado 106 puede ser de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 120 minutos, preferentemente de aproximadamente 6 minutos a aproximadamente 60 minutos.

En un ejemplo alternativo, la colocación y la utilización del recipiente calentado y la extrusora pueden invertirse en la formación de la solución de UHMWPE y disolvente de hilado. En dicho ejemplo, puede formarse una mezcla líquida de UHMWPE y disolvente de hilado en un recipiente calentado, y puede hacerse pasar después a través de una extrusora para formar una solución que incluya el UHMWPE y el disolvente de hilado.

A continuación, el proceso de hilado en gel puede incluir proporcionar la solución de polímero UHMWPE y disolvente de hilado desde el recipiente calentado 106 a una hilera 108 que produce una fibra de solución. La solución puede hacerse pasar desde el recipiente calentado 106 a través de una bomba dosificadora, tal como una bomba de engranajes, y después a la hilera 108. El proceso de proporcionar la solución de polímero UHMWPE y disolvente de hilado desde el recipiente calentado 106 a la hilera 108 puede incluir hacer pasar la solución de polímero UHMWPE y disolvente de hilado a través de una bomba dosificadora, que puede ser una bomba de engranajes. La fibra de solución que se extrae de la hilera 108 puede incluir una pluralidad de filamentos de solución. La hilera 108 puede formar una fibra de solución que tiene cualquier cantidad de filamentos adecuada, incluidos, por ejemplo, por lo menos aproximadamente 100 filamentos, por lo menos aproximadamente 200 filamentos, por lo menos aproximadamente 400 filamentos o por lo menos aproximadamente 800 filamentos. En un ejemplo, la hilera 108 puede tener de aproximadamente 10 orificios de hilado a aproximadamente 3000 orificios de hilado, y la fibra de solución puede comprender de aproximadamente 10 filamentos a aproximadamente 3000 filamentos. Preferentemente, la hilera puede tener de aproximadamente 100 orificios de hilado a aproximadamente 2000 orificios de hilado, y la fibra de solución puede comprender de aproximadamente 100 filamentos a aproximadamente 2000 filamentos. Los orificios de hilado pueden tener una entrada cónica, teniendo el cono un ángulo incluido de aproximadamente 15 grados a aproximadamente 75 grados. Preferentemente, el ángulo incluido es de aproximadamente 30 grados a aproximadamente 60 grados. Adicionalmente, siguiendo la entrada cónica, los orificios de hilado pueden tener una perforación recta que se extiende capilarmente en la salida del orificio de hilado. El capilar puede tener una relación de longitud:diámetro de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, de forma más preferida de aproximadamente 15 a aproximadamente 40.

El proceso de hilado en gel 100 puede incluir estirar la fibra de solución que se descarga de la hilera 108 a una relación de estirado de 1,1:1 a aproximadamente 30:1 para formar una fibra de solución estirada; El estirado de la fibra de solución puede realizarse haciendo pasar la fibra de solución en continuo a través de una zona gaseosa 110 que puede ser, por ejemplo, una chimenea de enfriamiento o un espacio reducido relleno con gas. En algunos ejemplos, la zona gaseosa 110 puede tener una longitud de aproximadamente 0,3 centímetros a aproximadamente 10 centímetros, y preferentemente de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 centímetros. La zona gaseosa 110 puede estar rellena con un gas inerte tal como nitrógeno, o, en ejemplos en los que el tiempo de residencia de la fibra de solución en la zona gaseosa 110 es inferior a aproximadamente 1 segundo, la zona gaseosa 110 puede estar rellena alternativamente con aire. En ejemplos en los que la zona gaseosa 110 es una chimenea de enfriamiento, puede utilizarse un gas de enfriamiento para enfriar la fibra de solución y evaporar por lo menos una porción del disolvente de hilado.

El proceso de hilado en gel 100 puede incluir enfriar la fibra de solución estirada a una temperatura inferior al punto de gel del polímero UHMWPE para formar una fibra de gel. La etapa de enfriamiento puede incluir el enfriamiento de la fibra de solución estirada en un baño de enfriamiento líquido 112. El líquido del baño de enfriamiento líquido 112 puede seleccionarse del grupo que consiste en agua, etilenglicol, etanol, iso-propanol, un anticongelante soluble en agua y mezclas de los mismos. La temperatura del baño de enfriamiento líquido 112 puede ser de aproximadamente -35 °C a aproximadamente 35 °C.

El proceso de hilado en gel 100 puede incluir estirar la fibra de gel en una o más etapas a una primera relación de estirado DR1 de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 30:1. El estirado de la fibra de gel en una o más etapas

a la primera relación de estirado DR1 puede realizarse haciendo pasar la fibra de gel a través de una primera serie de rodillos (cilindros) 114. Preferentemente, el estirado de la fibra de gel a la primera relación de estirado DR1 puede realizarse sin aplicar calor a la fibra, y puede realizarse a una temperatura inferior o igual a aproximadamente 25 °C.

5 El estirado de la fibra de gel también puede incluir estirar la fibra de gel a una segunda relación de estirado DR2. El estirado de la fibra de gel a la segunda relación de estirado DR2 también puede incluir simultáneamente eliminar el disolvente de hilado de la fibra de gel en un dispositivo de eliminación del disolvente 116, denominado a veces lavadora, para formar una fibra seca. En consecuencia, la segunda etapa de estirado DR2 puede realizarse en un dispositivo de eliminación del disolvente (por ejemplo, la lavadora). Se prefiere realizar el estirado en la lavadora, pero no es indispensable. Preferentemente, la fibra de gel se estira a una segunda relación de estirado DR2 de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 3,5:1, de forma más preferida de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 2,5:1 y de la forma más preferida a una relación de estirado de aproximadamente 2:1. La eliminación de la solución de hilado puede realizarse mediante cualquier procedimiento adecuado, incluido, por ejemplo, secado, o mediante extracción del disolvente de hilado con un segundo disolvente de bajo punto de ebullición seguida de secado. La extracción con un segundo disolvente se realiza de forma que se reemplace el primer disolvente presente en el gel por el segundo disolvente sin provocar cambios significativos en la estructura del gel. Puede tener lugar algún tipo de hinchamiento o contracción en el gel, pero preferentemente no tiene lugar sustancialmente ni la disolución, ni la coagulación, ni la precipitación del polímero. Cuando el primer disolvente es un hidrocarburo, los segundos disolventes adecuados incluyen hidrocarburos, hidrocarburos clorados, hidrocarburos clorofluorados y otros, tales como pentano, hexano, ciclohexano, heptano, tolueno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, triclorotrifluoroetano (TCTFE), dietiléter, dioxano, diclorometano y combinaciones de los mismos. Preferentemente, los segundos disolventes de bajo punto de ebullición son disolventes volátiles no inflamables que tienen un punto de ebullición atmosférico inferior a aproximadamente 80 °C, de forma más preferida inferior a aproximadamente 70 °C y de la forma más preferida inferior a aproximadamente 50 °C. Los segundos disolventes más preferidos son cloruro de metileno (P.E. = 39,8 °C) y TCFE (P.E. = 47,5 °C). Las condiciones de extracción deberían eliminar el primer disolvente a menos del 1 % del disolvente total presente en el gel. Un procedimiento de extracción preferido se describe en detalle en la patente de Estados Unidos de propiedad común 4.536.536.

La fibra seca puede incluir preferentemente menos de aproximadamente el 10 por ciento en peso de cualquier disolvente, incluido el disolvente de hilado y cualquier segundo disolvente que se utilice en la eliminación del disolvente de hilado. Preferentemente, la fibra seca puede incluir menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso de disolvente, de forma más preferida menos de aproximadamente el 2 por ciento en peso de disolvente.

El proceso de hilado en gel también puede incluir estirar la fibra seca a una tercera relación de estirado DR3 en por lo menos una etapa para formar una fibra parcialmente orientada. El estirado de la fibra seca a la tercera relación de estirado puede realizarse, por ejemplo, haciendo pasar la fibra seca a través de un equipo de estirado 118. La tercera relación de estirado puede ser de aproximadamente 1,10:1 a aproximadamente 3,00:1, de forma más preferida de aproximadamente 1,10:1 a aproximadamente 2,00:1. El estirado de la fibra de gel y la fibra seca a relaciones de estirado DR1, DR2 y DR3 puede realizarse en línea. En un ejemplo, el estirado combinado de la fibra de gel y la fibra seca, que puede determinarse multiplicando DR1, DR2 y DR3, y puede escribirse como DR1xDR2xDR3:1 o (DR1)(DR2)(DR3):1, pudiendo ser DR1xDR2xDR3:1 por lo menos aproximadamente 5:1, preferentemente por lo menos aproximadamente 10:1, de forma más preferida por lo menos aproximadamente 15:1 y de la forma más preferida por lo menos aproximadamente 20:1. Preferentemente, la fibra seca se estira al máximo en línea hasta que la última etapa de estirado sea a una relación de estirado inferior a aproximadamente 1,2:1. Opcionalmente, la última etapa de estirado de la fibra seca puede venir seguida por la relajación de la fibra parcialmente orientada de aproximadamente el 0,5 por ciento de su longitud a aproximadamente el 5 por ciento de su longitud.

La fibra parcialmente orientada tiene una viscosidad intrínseca superior a 19 dl/g. Adicionalmente, la fibra parcialmente orientada puede tener una tenacidad de por lo menos aproximadamente 12 g/denier (10,8 g/dtex). Preferentemente, la fibra parcialmente orientada puede tener una tenacidad de aproximadamente 12 g/denier (10,8 g/dtex) a aproximadamente 25 g/denier (22,5 g/dtex), incluyendo, pero sin limitación, 13 g/denier (11,7 g/dtex), 14 g/denier (12,6 g/dtex), 15 g/denier (13,5 g/dtex), 16 g/denier (14,4 g/dtex), 17 g/denier (15,3 g/dtex), 18 g/denier (16,2 g/dtex), 19 g/denier (17,1 g/dtex), 20 g/denier (18 g/dtex), 21 g/denier (18,9 g/dtex), o aproximadamente 22 g/denier (19,8 g/dtex), 23 g/denier (20,7 g/dtex) o 24 g/denier (21,6 g/dtex). En algunos ejemplos, la fibra parcialmente orientada puede tener una tenacidad que es superior a aproximadamente 25 g/denier (22,5 g/dtex). La tenacidad de la fibra parcialmente orientada puede medirse según la norma ASTM D2256-02 a una longitud de referencia de 10 pulgadas (25,4 cm) y una velocidad de deformación del 100 %/min.

El proceso de hilado en gel 100 tal como se ha descrito anteriormente da como resultado una producción continua en línea de la fibra parcialmente orientada. En un ejemplo, la fibra parcialmente orientada puede producirse en continuo a una velocidad de por lo menos aproximadamente 0,35 g/min por filamento de la fibra parcialmente orientada, preferentemente de por lo menos aproximadamente 0,60 g/min por filamento, de forma más preferida de por lo menos aproximadamente 0,75 g/min por filamento y de la forma más preferida de por lo menos aproximadamente 1,00 g/min por filamento.

El proceso de hilado en gel 100 también puede incluir el bobinado de la fibra parcialmente orientada en forma de paquetes de fibra, o en un cilindro, con bobinadoras 120. El bobinado puede realizarse preferentemente sin impartir torsión a la fibra parcialmente orientada.

5 El proceso de hilado en gel 100 también puede incluir transferir la fibra parcialmente orientada a una operación de post-estirado 122. La operación de post-estirado puede ser discontinua y estar separada de la producción en línea de la fibra parcialmente orientada. La operación de post-estirado también puede incluir desenrollar la fibra parcialmente orientada y estirar la fibra parcialmente orientada para formar un producto de fibras altamente orientadas. El estirado de la fibra parcialmente orientada para formar un producto de fibras altamente orientadas
10 puede realizarse en por lo menos una etapa, y puede realizarse preferentemente en un entorno calentado proporcionado por un aparato de calentamiento, tal como un horno, a una temperatura de post-estirado de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 160 °C. Debe indicarse que la fibra parcialmente orientada generalmente no se estira hasta que no alcanza la temperatura de post-estirado. El estirado de la fibra parcialmente orientada para formar un producto de fibras altamente orientadas puede incluir el estirado de la fibra parcialmente orientada cuando se encuentra a la temperatura de post-estirado a una cuarta relación de estirado DR4 de aproximadamente 1,8:1 a aproximadamente 15:1 para formar el producto de fibras altamente orientadas. La velocidad de estirado de la fibra parcialmente orientada durante una operación de post-estirado es preferentemente un valor constante. El perfil de estirado de la fibra parcialmente orientada durante una operación de post-estirado es preferentemente una línea recta, siendo la pendiente del perfil de estirado un valor constante. El perfil de estirado es la cantidad de cambio en la velocidad de la fibra parcialmente orientada dividido por la cantidad de cambio en la distancia recorrida por la fibra parcialmente orientada a lo largo del recorrido de la fibra de la operación de post-estirado 122. El perfil de estirado es, por lo tanto, la pendiente de un gráfico de velocidad frente a distancia, y puede escribirse como dV/dX , siendo V la velocidad de la fibra parcialmente orientada y X la distancia recorrida por la fibra parcialmente orientada.

25 El post-estirado fraccional de la fibra seca, también denominado el post-estirado fraccional del hilo seco (FOLDY) puede ser de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 0,95. El FOLDY puede definirse mediante la igualdad siguiente:

$$30 \quad \text{FOLDY} = \log(\text{DR4}) / \log((\text{DR3})(\text{DR4}))$$

La operación de post-estirado puede incluir el estirado de la fibra parcialmente orientada en un horno de convención forzada, y preferentemente el estirado de la fibra parcialmente orientada en la operación de post-estirado puede realizarse al aire. La operación de post-estirado puede incluir, por ejemplo, las condiciones descritas en la patente de Estados Unidos 6.969.553, la patente de Estados Unidos 7.370.395 o en la solicitud publicada de Estados Unidos con el número de serie 2005/0093200.

Un ejemplo de un proceso de post-estirado se ilustra en la figura 2. El proceso de post-estirado 200 tal como se ilustra incluye un aparato de calentamiento 202, una primera serie de rodillos 204 que se encuentran externamente al aparato de calentamiento 202 y una segunda serie de rodillos 206 que se encuentran externamente al aparato de calentamiento 202. La fibra parcialmente orientada 208 puede alimentarse desde una fuente y hacerse pasar a través de la primera serie de rodillos 202. La primera serie de rodillos 202 pueden ser rodillos conducidos, que se operan de forma que giren a una velocidad deseada para proporcionar la fibra parcialmente orientada 208 al aparato de calentamiento 202 a una velocidad de alimentación deseada de V_1 metros/minuto. La primera serie de rodillos 202 puede incluir una pluralidad de rodillos individuales 210. En un ejemplo, los primeros rodillos individuales 210 no están calentados, y los restantes rodillos individuales 210 están calentados a fin de precalentar los filamentos de la fibra parcialmente orientada 208 antes de que entre en el aparato de calentamiento 202. Aunque la primera serie de rodillos 204 incluye un total de siete (7) rodillos individuales 210 tal como se muestra en la figura 2, el número de rodillos individuales 210 puede ser superior o inferior, en función de la configuración deseada.

La fibra parcialmente orientada 208 puede alimentarse al aparato de calentamiento 202, que puede incluir uno o más hornos. Los, uno o más, hornos pueden ser hornos horizontales adyacentes o pueden ser hornos verticalmente adyacentes. Cada uno de los hornos es preferentemente un horno de aire de convección forzada. Debido a que es deseable tener una transmisión de calor eficaz entre la fibra parcialmente orientada 208 y el aire presente en los, uno o más, hornos, la circulación de aire dentro de cada horno se encuentra preferentemente en un estado turbulento. La velocidad del aire promedio en tiempo dentro de cada horno en la proximidad de la fibra parcialmente orientada 208 puede ser preferentemente de aproximadamente 1 metro/minuto a aproximadamente 200 metros/minuto, preferentemente de aproximadamente 2 metros/minuto a aproximadamente 100 metros/minuto y de forma más preferida de aproximadamente 5 metros/minuto a aproximadamente 100 metros/minuto. En el ejemplo ilustrado de la figura 2 se muestran seis hornos horizontales 212, 214, 216, 218, 220 y 222, aunque puede utilizarse cualquier cantidad adecuada de hornos, que incluye, por ejemplo, un horno, dos hornos, tres hornos, cuatro hornos, cinco hornos, siete hornos, ocho hornos o más de 8 hornos. El aparato de calentamiento puede tener una longitud de recorrido de fibra total de L metros. Cada uno de los, uno o más, hornos puede tener cualquier longitud adecuada para proporcionar la longitud del recorrido de la fibra deseada. Por ejemplo, cada horno puede tener de aproximadamente 10 pies a aproximadamente 16 pies (3,05 metros a 4,88 metros) de longitud, de forma más preferida de aproximadamente 11 pies a aproximadamente 13 pies (3,35 metros a 3,96 metros) de longitud. La

temperatura y la velocidad de la fibra parcialmente orientada 208 a través del aparato de calentamiento 202 pueden variar según se desee. Por ejemplo, pueden existir una o más zonas de temperatura controlada en el aparato de calentamiento 202, teniendo cada zona una temperatura de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 160 °C, de forma más preferida de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 160 °C, o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 160 °C. Preferentemente la temperatura dentro de una zona está controlada para que varíe menos de ± 2 °C (un total inferior a 4 °C), de forma más preferida menos de ± 1 °C (un total inferior a 2 °C).

El recorrido de la fibra parcialmente orientada 208 en el aparato de calentamiento 202 puede ser una línea aproximadamente recta. El perfil de tensión de la fibra parcialmente orientada 208 durante el proceso de post-estirado puede ajustarse ajustando la velocidad de los diversos rodillos o ajustando el perfil de temperatura del aparato de calentamiento 202. Por ejemplo, la tensión de la fibra parcialmente orientada 208 puede aumentarse aumentando la diferencia entre las velocidades de rodillos conducidos consecutivos o reduciendo la temperatura en el aparato de calentamiento 202. Preferentemente, la tensión de la fibra parcialmente orientada 208 en el aparato de calentamiento 202 es aproximadamente constante, o se aumenta por medio del aparato de calentamiento 202.

Una fibra calentada 224 se extrae del último horno 222 y puede hacerse pasar después a través de la segunda serie de rodillos 206 para formar el producto de fibras altamente orientadas acabado 226. La segunda serie de rodillos 206 pueden ser rodillos conducidos, que se operan para que giren a una velocidad deseada para retirar la fibra calentada 222 del aparato de calentamiento 202 a una velocidad de salida deseada de V_2 metros/minuto. La segunda serie de rodillos 206 puede incluir una pluralidad de rodillos individuales 228. Aunque la segunda serie de rodillos 206 incluye un total de siete (7) rodillos individuales 228 como se muestra en la figura 2, la cantidad de rodillos individuales 228 puede ser superior o inferior, en función de la configuración deseada. Adicionalmente, la cantidad de rodillos individuales 228 en la segunda serie de rodillos 206 puede ser igual o diferente a la cantidad de rodillos individuales 210 de la primera serie de rodillos 204. Preferentemente, la segunda serie de rodillos 206 puede estar fría, de forma que el producto de fibras altamente orientadas acabado 226 se enfríe a una temperatura inferior a por lo menos aproximadamente 90 °C con tensión para conservar su orientación y su morfología.

Una forma de realización alternativa del aparato de calentamiento 202 se ilustra en la figura 3. Como se muestra en la figura 3, el aparato de calentamiento 202 puede incluir uno o más hornos, tal como un único horno 300. Cada horno es preferentemente un horno de aire de convección forzada que tiene las mismas condiciones que se han descrito anteriormente con referencia a la figura 2. El horno 300 puede tener cualquier longitud adecuada, y en un ejemplo puede tener de aproximadamente 10 pies a aproximadamente 20 pies (3,05 a 6,10 metros) de longitud. El horno 300 puede incluir uno o más rodillos intermedios 302, sobre los que la fibra parcialmente orientada 208 puede hacerse pasar en el horno 300 para cambiar su dirección a fin de aumentar el recorrido que realiza la fibra parcialmente orientada 208 dentro del aparato de calentamiento 202. Cada uno de los, uno o más, rodillos intermedios 302 puede ser un rodillo fijo que no gira, un rodillo conducido que gira a una velocidad determinada, o un rodillo guía que gira libremente cuando la fibra parcialmente orientada 208 pasa sobre el mismo. Adicionalmente, cada uno de los, uno o más, rodillos intermedios 302 puede ubicarse internamente en el horno 300, como se muestra, o alternativamente uno o más rodillos intermedios 302 pueden ubicarse externamente al horno 300. La utilización de uno o más rodillos intermedios 302 aumenta la longitud eficaz del aparato de calentamiento 202. Puede utilizarse cualquier cantidad adecuada de rodillos intermedios a fin de proporcionar la longitud de recorrido de fibra total deseada de L metros.

En un ejemplo, la velocidad de alimentación V_1 metros/minuto, la velocidad de salida V_2 metros/minuto y la longitud de recorrido total de L metros pueden seleccionarse de forma que satisfagan cada una de las ecuaciones siguientes (1) a (4):

$$0,25 \leq L/V_1 \leq 20, \text{ minutos} \quad (1)$$

$$3 \leq V_2/V_1 \leq 20 \quad (2)$$

$$1,7 \leq (V_2 - V_1) \leq 60, \text{ minutos}^{-1} \quad (3)$$

$$0,20 \leq 2L/(V_2 + V_1) \leq 10, \text{ minutos} \quad (4)$$

El proceso de hilado en gel puede incluir etapas finales de enfriamiento del producto de fibras altamente orientadas bajo tensión para formar un producto de fibras altamente orientadas deseado, y bobinar el producto de fibras altamente orientadas enfriado producido. El producto de fibras altamente orientadas producido puede tener una tenacidad superior a aproximadamente 45 g/denier (40,5 g/dtex), incluyendo, por ejemplo, de aproximadamente 45 g/denier (40,5 g/dtex) a aproximadamente 90 g/denier (63 g/dtex), o superior a aproximadamente 90 g/denier (63 g/dtex). Adicionalmente, el producto de fibras altamente orientadas producido puede tener un módulo superior a aproximadamente 1400 g/d, incluido hasta aproximadamente 2000 g/d, o superior a aproximadamente 2000 g/d. Adicionalmente, por lo menos en algunos ejemplos, el producto de fibras altamente orientadas producido puede tener una viscosidad intrínseca que es de aproximadamente 0,2 veces la viscosidad intrínseca del polímero UHMWPE a partir del que se ha producido la fibra a aproximadamente 0,65 veces la viscosidad intrínseca del polímero UHMWPE a partir del que se ha producido la fibra. Por ejemplo, si la viscosidad intrínseca del UHMWPE es

30 dl/g, entonces la del producto de fibras altamente orientadas producido a partir del mismo puede ser de aproximadamente 6 dl/g a aproximadamente 19,5 dl/g.

5 Las fibras descritas en el presente documento pueden utilizarse para producir materiales compuestos y materiales con resistencia balística, y artículos con resistencia balística a partir de dichos materiales y materiales compuestos. Para los fines de la invención, los materiales compuestos, artículos y materiales con resistencia balística describen aquellos que muestran propiedades excelentes frente a proyectiles deformables, tales como balas, y frente a la penetración de fragmentos, tales como metralla. La invención proporciona, en particular, materiales compuestos con resistencia balística formados a partir de una o más capas de fibras u hojas de fibras que comprenden fibras que
10 tienen una tenacidad de aproximadamente 3,85 GPa (40,5 g/dtex; 45 g/denier) o superior. Los materiales compuestos con resistencia balística pueden ser telas tejidas o no tejidas, y las fibras que forman dichas telas pueden estar opcionalmente recubiertas con un material aglutinante polimérico.

15 Una "capa de fibras", tal como se usa en el presente documento, puede comprender una única hoja de fibras orientadas unidireccionalmente, una pluralidad de hojas no consolidadas de fibras orientadas unidireccionalmente, una pluralidad de hojas consolidadas de fibras orientadas unidireccionalmente, una tela no tejida, una pluralidad de telas tejidas consolidadas, o cualquier otra estructura de tela que se haya formado a partir de una pluralidad de fibras, incluidas fieltros, esteras y otras estructuras que comprenden fibras orientadas aleatoriamente. Una "capa" describe generalmente una disposición generalmente plana. Cada capa de fibras tendrá una superficie superior exterior y una superficie inferior exterior. Una "única hoja" de fibras orientadas unidireccionalmente comprende una configuración de fibras no solapadas que están alineadas en una disposición unidireccional sustancialmente paralela. Este tipo de configuración de fibras es también conocido en la técnica como "unitape" (cinta unidireccional) y pueden combinarse múltiples hojas no tejidas para formar una tela no tejida. Por ejemplo, múltiples hojas de fibra no tejidas pueden formarse en telas no tejidas que comprenden una pluralidad de hojas de fibras solapadas apiladas que se consolidan dando un elemento monolítico de una única capa. Una tela o fieltro tejido también puede comprender una única "hoja" de fibras. Tal como se usa en el presente documento, una "disposición" describe una configuración ordenada de fibras o hilos, que es exclusiva de telas tejidas, y una "disposición paralela" describe una configuración paralela ordenada de fibras o hilos. El término "orientada", tal como se usa en el contexto de "fibras orientadas" se refiere al alineamiento de las fibras en lugar de al estirado de las fibras.
20
25
30

El término "tela" describe estructuras que pueden incluir una o más hojas de fibras, con o sin moldeo o consolidación de las hojas, y puede referirse a un material tejido, un material no tejido o una combinación de los mismos. Una tela no tejida formada a partir de fibras unidireccionales comprende normalmente una pluralidad de hojas de fibras apiladas una sobre otra y consolidadas. Cuando se usa en el presente documento, una estructura de "una única capa" se refiere a una estructura monolítica compuesta por una o más hojas individuales, en la que se han consolidado múltiples hojas individuales en una única estructura unitaria junto con un material aglutinante polimérico. Por "consolidación" se entiende que el material aglutinante polimérico se combina con cada una de las hojas de fibras dando una única capa unitaria. La consolidación puede producirse mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, dado que las fibras o las capas de fibras pueden estar ya adheridas entre sí, como es el caso de un proceso de laminación en húmedo. La expresión "material compuesto" se refiere a combinaciones de fibras con por lo menos un material aglutinante polimérico. Un "material compuesto complejo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a una combinación consolidada de una pluralidad de capas de fibras. Tal como se describe en el presente documento, las telas "no tejidas" incluyen todas las estructuras de tela que no se han formado tejiendo. Por ejemplo, las telas no tejidas pueden comprender una pluralidad de unitapes que están por lo menos parcialmente recubiertos con un material aglutinante polimérico, apilados/solapados y consolidados dando un elemento monolítico de una única capa, así como un fieltro o una estera que comprende fibras orientadas aleatoriamente no paralelas que (preferentemente) están recubiertas con una composición aglutinante polimérica.
35
40
45

50 Tal como se usa en el presente documento, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9000 metros de fibra o hilo. Tal como se usa en el presente documento, el término "tenacidad" se refiere al esfuerzo de tracción expresado como fuerza (gramos) por densidad lineal unidad (denier) de un espécimen no sometido a esfuerzo. El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativa de su resistencia a la deformación. La expresión "módulo de tracción" se refiere a la relación en el cambio de tenacidad, expresado en gramos-fuerza por denier (g/d) con respecto al cambio en deformación, expresado como una fracción de la longitud de fibra original (pulgada/pulgada). Tanto la tenacidad como el módulo de tracción de una fibra pueden medirse según la norma ASTM D2256. Tal como se usa en el presente documento, las expresiones fibras "estiradas" o "estirado" de fibras son conocidas en la técnica, y también se conocen en la técnica como fibras "orientadas" u "orientación" de fibras o fibras "extendidas" o "extensión" de fibras. Estas expresiones se usan de forma intercambiable en el presente documento.
55
60

Los filamentos/las fibras/los hilos de la invención se recubren preferentemente con un material aglutinante polimérico, también conocido comúnmente en la técnica como material de "matriz polimérica" para formar un material compuesto fibroso. Las expresiones "aglutinante polimérico" y "matriz polimérica" se usan en el presente documento de forma intercambiable. Estas expresiones se conocen convencionalmente en la técnica y describen un material que une fibras conjuntamente por medio de sus características adhesivas inherentes o después de haberlo
65

sometido a condiciones de calor y/o presión bien conocidas. Dicho material de "matriz polimérica" o "aglutinante polimérico" también puede proporcionar una tela con otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, de forma que puede ser deseable recubrir las fibras con dicho material aglutinante incluso cuando sus propiedades de unión no sean importantes, tal como con tejas tejidas.

Cuando se recubren los filamentos/las fibras/los hilos con un aglutinante polimérico, el recubrimiento de aglutinante polimérico se aplica normalmente o bien simultáneamente o bien secuencialmente a una pluralidad de fibras dispuestas como una red de fibras (por ejemplo, una disposición paralela o un fieltro) para formar una red recubierta, como una tela tejida para formar una tela tejida recubierta, o como otra configuración, en la que las fibras, por lo tanto, se recubren con el recubrimiento, se impregnan con el mismo, se embeben en el mismo, o este se aplica de otra forma. El material polimérico también puede aplicarse a por lo menos una disposición de fibras que no sea parte de una red de fibras, tras lo cual se tejen las fibras dando una tela tejida o tras lo cual se realiza la formulación de una tela no tejida siguiendo los procedimientos descritos previamente en el presente documento.

Las fibras se disponen preferentemente en una o más hojas de fibras después de haber estirado las fibras y, si es necesario, se recortan dando la forma y el tamaño de hoja deseado, y después se alinean, se apilan y se consolidan múltiples hojas siguiendo técnicas convencionales. En otra técnica, las fibras se estiran, se recubren con un material aglutinante, se disponen aleatoriamente y se consolidan para formar un fieltro. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica. Cuando se forman telas tejidas, las fibras se estiran antes de tejerlas y pueden recubrirse con el recubrimiento de aglutinante polimérico o bien antes o bien después de tejerlas, preferentemente después. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica.

Las tejas tejidas o no tejidas de la invención pueden prepararse usando una diversidad de materiales aglutinantes poliméricos, incluidos materiales elastoméricos de módulo reducido y materiales rígidos de módulo elevado. Tal como se usa a lo largo del presente documento, la expresión módulo de tracción significa el módulo de elasticidad medido mediante la norma ASTM 2256 para una fibra y mediante la norma ASTM D638 para un material aglutinante polimérico.

Un aglutinante de módulo reducido o elevado puede comprender una diversidad de materiales poliméricos y no poliméricos. Un aglutinante polimérico preferido comprende un material elastomérico de módulo reducido. Para los fines de la presente invención, un material elastomérico de módulo reducido tiene un módulo de tracción medido de aproximadamente 6.000 psi (41,4 MPa) o inferior según procedimientos de análisis de la norma ASTM D638. Preferentemente, el módulo de tracción del elastómero es de aproximadamente 4.000 psi (27,6 MPa) o inferior, de forma más preferida de aproximadamente 2.400 psi (16,5 MPa) o inferior, de forma más preferida de 1.200 psi (8,23 MPa) o inferior y de la forma más preferida es de 500 psi (3,45 MPa) o inferior. La temperatura de transición vítrea (T_g) es preferentemente inferior a aproximadamente 0 °C, de forma más preferida inferior a aproximadamente -40 °C y de la forma más preferida inferior a aproximadamente -50 °C. El elastómero tiene también un alargamiento a la rotura preferido de por lo menos aproximadamente el 50 %, de forma más preferida de por lo menos aproximadamente el 100 % y de la forma más preferida de por lo menos aproximadamente el 300 %.

Pueden utilizarse como aglutinante polimérico una amplia diversidad de materiales y formulaciones que tengan un módulo reducido. Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos), poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno y combinaciones de los mismos, y otros polímeros y copolímeros de módulo reducido que pueden curarse por debajo del punto de fusión de la fibra. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos, o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

Son particularmente útiles copolímeros de bloque de dienos conjugados y monómeros vinilaromáticos. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dieno conjugado preferidos. El estireno, el viniltolueno y el t-butil-estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloque que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburo saturado. Los polímeros pueden ser copolímeros de tres bloques sencillos del tipo A-B-A, copolímeros multibloque del tipo $(AB)_n$ ($n = 2-10$) o copolímeros de configuración radial del tipo R-(BA) $_x$ ($x = 3-150$); en los que A es un bloque de un monómero aromático de polivinilo y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros están producidos comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. También son útiles dispersiones de resina de copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) comercializados con la denominación comercial PRINLIN® y disponibles comercialmente de Henkel Technologies, afincada en Düsseldorf, Alemania. También se prefieren aglutinantes de matriz polimérica de poliuretano dentro del intervalo de materiales tanto blandos como rígidos con un módulo que varía de aproximadamente 2.000 psi (13,79 MPa) a aproximadamente 8.000 psi (55,16 MPa).

Los polímeros aglutinantes poliméricos de módulo reducido más preferidos son copolímeros de bloque estirénicos comercializados con la denominación comercial KRATON® producidos comercialmente por Kraton Polymers,

copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) PRINLIN®, así como aglutinantes de matriz polimérica de poliuretano que tienen un módulo que varía de aproximadamente 2.000 psi (13,79 MPa) a aproximadamente 8.000 psi (55,16 MPa).

5 Los materiales rígidos con un módulo elevado preferidos tienen generalmente un módulo de tracción inicial superior a 6.000 psi. Los materiales aglutinantes poliméricos rígidos de módulo elevado útiles en el presente documento incluyen materiales tales como un polímero de éster vinílico o un copolímero de bloque de estireno-butadieno, y también mezclas de polímeros tales como éster vinílico y ftalato de dialilo o fenol-formaldehído y polivinil-butiral. Un material polimérico rígido particularmente preferido para su uso en la presente invención es un polímero
10 termoendurecible, preferentemente soluble en disolventes saturados de carbono-carbono tales como metiletilcetona, y que posee un módulo de tracción elevado cuando está curado de por lo menos aproximadamente 1×10^6 psi (6.895 MPa) medido según la norma ASTM D638. Materiales aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son aquellos que se describen en la patente de Estados Unidos 6.642.159. El aglutinante polimérico, tanto si es un material con un módulo reducido o un material con un módulo elevado, también puede incluir materiales de relleno tales como negro de carbono o sílice, puede diluirse con aceites, o puede vulcanizarse con azufre, peróxido,
15 óxido metálico o sistemas de curado por radiación tal como es bien conocido en la técnica.

Además de las capas de fibras no tejidas, las capas de fibras tejidas se recubren también preferentemente con el aglutinante polimérico. Preferentemente las fibras que comprenden las capas de fibras no tejidas se recubren por lo menos parcialmente con un aglutinante polimérico, operación seguida de una etapa de consolidación similar a la realizada con capas de fibras no tejidas. Dicha etapa de consolidación puede realizarse para fusionar múltiples capas de fibras tejidas unas con otras, o para fusionar adicionalmente el aglutinante con las fibras de dicha tela tejida. No obstante, no se requiere el recubrimiento de capas de fibras tejidas con un aglutinante polimérico. Por ejemplo, una pluralidad de capas de fibras tejidas no tiene que estar necesariamente consolidada, y estas pueden
20 unirse por otros medios, tales como un adhesivo convencional o mediante sutura.

Generalmente, un recubrimiento de aglutinante polimérico es necesario para fusionar eficazmente, es decir, consolidar, una pluralidad de hojas de fibras no tejidas. El material aglutinante polimérico puede aplicarse sobre la totalidad del área superficial de las fibras individuales o solo sobre un área superficial parcial de las fibras. De la forma más preferida, el recubrimiento del material de aglutinante polimérico se aplica sobre sustancialmente la totalidad del área superficial de cada fibra individual formando una teja tejida o no tejida de la invención. Cuando las telas comprenden una pluralidad de hilos, cada fibra que forma una única tira de hilo se recubre preferentemente con el material aglutinante polimérico. No obstante, como es el caso con sustratos de tela tejida, las telas no tejidas también pueden recubrirse con materiales aglutinantes/de matriz poliméricos adicionales después de las etapas de consolidación/moldeo mencionadas anteriormente sobre una o más superficies de la tela como puede ser deseable para un experto en la técnica.
30
35

Las propiedades de rigidez, impacto y balísticas de los artículos formados a partir de materiales compuestos de telas de la invención están influenciadas por el módulo de tracción del recubrimiento de polímero aglutinante polimérico de las fibras. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 4.623.574 divulga que los materiales compuestos reforzados con fibra construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tracción inferiores a aproximadamente 6.000 psi (41.300 kPa) tienen unas propiedades balísticas superiores en comparación con materiales compuestos construidos con polímeros de módulo elevado y también en comparación con la misma estructura de fibra sin un material aglutinante polimérico. No obstante, los polímeros de material aglutinante polimérico de módulo de tracción reducido también proporcionar materiales compuestos con una rigidez inferior. Además, en determinadas aplicaciones, en particular aquellas en las que un material compuesto debe funcionar en modo tanto antibalístico como estructural, es necesaria una mejor combinación de resistencia balística y rigidez. En consecuencia, el tipo más apropiado de polímero aglutinante polimérico que se va a utilizar variará dependiendo del tipo de artículo que se va a formar a partir de los tejidos de la invención. A fin de alcanzar un compromiso entre ambas propiedades, un aglutinante polimérico adecuado puede combinar materiales como un módulo reducido y materiales con un módulo elevado para formar un único aglutinante polimérico.
40
45
50

Para los fines de la presente invención, el término "recubierto", tal como se usa en el presente documento, no pretende limitar el procedimiento mediante el que se aplican las capas poliméricas sobre la superficie del filamento/de la fibra. Puede utilizarse cualquier procedimiento de aplicación apropiado con el que se aplique la capa de material aglutinante polimérico directamente sobre la superficie de las fibras. En consecuencia, las fibras de la invención pueden recubrirse con el material aglutinante polimérico, impregnarse con el mismo, embeberse en el mismo, o este puede aplicarse de otra forma. Los materiales aglutinantes poliméricos se aplican preferentemente directamente a la fibra o las fibras usando cualquier procedimiento apropiado que determinará fácilmente un experto en la técnica. Por ejemplo, los materiales aglutinantes poliméricos pueden aplicarse en forma de solución mediante pulverización, extrusión o recubrimiento con rodillo de una solución del material polimérico sobre la superficie de las fibras, comprendiendo una porción de la solución el polímero o los polímeros deseados y una porción de la solución un disolvente capaz de disolver o dispersar el polímero o los polímeros, operación seguida de secado. Como alternativa, el material aglutinante polimérico puede extrudirse sobre las fibras usando técnicas conocidas convencionalmente, tales como a través de una boquilla de ranura, o mediante otras técnicas tales como grabado directo, varilla Meyer y sistemas de cuchilla de aire, que son bien conocidas en la técnica. Otro procedimiento
55
60
65

consiste en aplicar un polímero puro del material aglutinante sobre fibras en forma de líquido, sólido pegajoso o partículas en suspensión o en forma de lecho fluidizado. Como alternativa, el recubrimiento puede aplicarse en forma de solución, emulsión o dispersión de fibras a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, las fibras pueden transportarse a través de una solución del material aglutinante polimérico para recubrir sustancialmente las fibras y después secarse.

En otra técnica de recubrimiento, las fibras pueden sumergirse en un baño de una solución que contiene el material aglutinante polimérico disuelto o dispersado en un disolvente adecuado y después secarse mediante evaporación o volatilización del disolvente. Este procedimiento recubre preferentemente, al menos parcialmente, cada fibra individual con el primer material polimérico, preferentemente recubre sustancialmente o encapsula cada una de las fibras individuales y cubre la totalidad o sustancialmente la totalidad del área superficial del filamento/de la fibra con el material aglutinante polimérico. El procedimiento de inmersión puede repetirse varias veces según se requiera para disponer una cantidad deseada de material polimérico sobre las fibras.

Pueden utilizarse otras técnicas para aplicar un recubrimiento a las fibras, que incluyen el recubrimiento del precursor de fibra de gel antes de someter las fibras a la operación de estirado, o bien antes o bien después de la eliminación del disolvente de la fibra, tal como mediante la técnica de hilado en gel. La fibra puede estirarse después a temperaturas elevadas según el proceso preferido de la invención. La fibra de gel puede hacerse pasar a través de una solución del polímero de recubrimiento apropiado en condiciones para lograr el recubrimiento deseado. La cristalización del polímero de alto peso molecular en la fibra de gel puede o no haber tenido lugar antes de que la fibra pase a la solución. Como alternativa, las fibras pueden extrudarse en un lecho fluidizado de un polvo polimérico apropiado.

Tal como se indica en el presente documento, las fibras pueden recubrirse con el aglutinante polimérico o bien antes del estirado de las fibras o bien después del estirado de las fibras. Adicionalmente, las fibras pueden recubrirse con el aglutinante o bien antes o bien después de disponer las fibras en una o más hojas/capas, o antes o después de tejer las fibras dando una tela tejida. En consecuencia, se entenderá que en formas de realización en las que se incorpora el aglutinante polimérico opcional, la invención no pretende estar limitada por la etapa en la que se aplica el aglutinante polimérico a las fibras, ni por los medios usados para aplicar el aglutinante polimérico.

Los procedimientos para la producción de telas no tejidas son bien conocidos en la técnica. En las formas de realización preferidas en el presente documento, se dispone una pluralidad de fibras en por lo menos una disposición, normalmente disponiéndose como una red de fibras que comprende una pluralidad de fibras alineadas en una disposición unidireccional sustancialmente paralela. En un proceso típico de formación de hojas de fibras alineadas unidireccionalmente no tejidas, los haces de fibras se suministran desde una estizola y se conducen a través de guías y una o más barras separadoras a un peine colimador, operación seguida del recubrimiento de las fibras con un material aglutinante polimérico. Un haz de fibras típico tendrá de aproximadamente 30 a aproximadamente 2000 fibras individuales. Las barras separadoras y el peine colimador dispersan y extienden las fibras en haces reorganizándolas una junta a otra de una forma coplanar. La extensión ideal de las fibras da como resultado filamentos individuales o fibras individuales que se posicionan una junto a otra en un único plano de fibras, formando una disposición paralela sustancialmente unidireccional de fibras sin que las fibras se solapen entre sí. En este punto, un desengrasado de las fibras antes o durante esta etapa de extensión puede potenciar y acelerar la extensión de las fibras en dicha disposición paralela. El desengrasado de las fibras es un proceso en el que las fibras (o la tela) se hacen pasar a través de una solución química que elimina cualquier tipo de acabado de fibra residual no deseado (o auxiliar para la operación de tejido) que puede haberse aplicado a las fibras durante o después de su fabricación. El desengrasado de las fibras también puede mejorar la fuerza de unión de un material aglutinante polimérico aplicado subsiguientemente (o una película protectora aplicada subsiguientemente) sobre las fibras y, en consecuencia, puede ser necesario menos aglutinante. Reduciendo la cantidad de aglutinante, puede incluirse un número superior de fibras en un tejido, produciendo un material balístico más ligero con una resistencia mejorada. Esto también conduce a una interacción de los proyectiles aumentada con las fibras, una resistencia al apuñalamiento mejorada de materiales compuestos de tela resultantes y a una resistencia aumentada de los materiales compuestos frente a impactos repetidos. Tras la extensión y la colimación de las fibras, las fibras de dicha disposición paralela contienen normalmente aproximadamente de 3 a 12 extremos de fibra por pulgada (1,2 a 4,7 extremos por cm), dependiendo del espesor de los filamentos/de las fibras.

Después de recubrir las fibras con el material polimérico tal como se debate en el presente documento, las fibras recubiertas se conforman dando telas no tejidas que comprenden una pluralidad de hojas de fibras no tejidas solapadas que se consolidan dando un elemento monolítico de una única capa. Como se ha indicado previamente, cada hoja comprende una disposición de fibras no solapadas que están alineadas en una disposición unidireccional sustancialmente paralela.

En una estructura de tela no tejida preferida de la invención, se forman una pluralidad de unitapes solapados apilados en los que las fibras paralelas de cada hoja individual (unitape) están posicionadas ortogonalmente ($0^{\circ}/90^{\circ}$) a las fibras paralelas de cada hoja individual adyacente con respecto a la dirección longitudinal de las fibras de cada hoja individual. El apilamiento de hojas de fibra no tejidas solapadas se consolida con calor y presión, o adhiriendo los recubrimientos de hojas de fibras individuales, para formar un elemento monolítico de una única capa que

también se denomina en la técnica red consolidada de una única capa, en la que una "red consolidada" describe una combinación consolidada (fusionada) de hojas de fibras con un aglutinante polimérico/matriz polimérica. Los artículos de la invención también pueden comprender combinaciones consolidadas híbridas de telas tejidas, telas no tejidas formadas a partir de hojas de fibras unidireccionales y telas de fieltro no tejidas.

Como se sabe convencionalmente en la técnica, se logra una resistencia balística excelente cuando las hojas de fibras individuales se disponen transversalmente de forma que la dirección de alineamiento de fibras de una hoja está girada en un ángulo con respecto a la dirección de alineamiento de las fibras de otra hoja. De forma más preferida, las hojas de fibras se disponen transversalmente ortogonalmente a ángulos de 0° y 90°, pero las hojas adyacentes pueden alinearse a virtualmente cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto a la dirección longitudinal de las fibras de otra hoja. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco hojas puede tener hojas orientadas a un ángulo de 0°/45°/90°/45°/0° o a otros ángulos. Dichos alineamientos unidireccionales girados se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos 4.457.985, 4.748.064, 4.916.000, 4.403.012, 4.623.574 y 4.737.402. De la forma más típica, las telas no tejidas incluyen de 1 a aproximadamente 6 hojas, pero pueden incluir hasta de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 hojas según se desee para diversas aplicaciones. Una cantidad de hojas más elevada se traduce en una mayor resistencia balística, pero también será mayor su peso. En consecuencia, la cantidad de hojas de fibras que forman una tela o un artículo de la invención varía en función de la aplicación última del tejido o el artículo. Por ejemplo, en un chaleco de blindaje corporal para aplicaciones militares, a fin de formar un material compuesto del artículo que alcance una densidad superficial deseada de 1,0 libras por pie cuadrado o inferior (4,9 kg/m²), puede requerirse un total de aproximadamente 100 hojas (o capas) a aproximadamente 50 hojas individuales (o capas), en el que las hojas/capas pueden ser telas tejidas, tricotadas, afieltradas o no tejidas (con fibras orientadas paralelamente u otras configuraciones) formadas a partir de las fibras con alta resistencia descritas en el presente documento. En otra forma de realización, los chalecos de blindaje corporal para su uso por agentes del orden pueden tener un número de hojas/capas basado en el nivel de amenaza del National Institute of Justice (NIJ). Por ejemplo, para un chaleco de un nivel de amenaza del NIJ de IIIA, puede haber un total de 40 hojas. Para un nivel de amenaza del NIJ inferior, pueden utilizarse menos hojas/capas.

Los procedimientos de consolidación de telas u hojas de fibras son bien conocidos, tal como por los procedimientos descritos en la patente de Estados Unidos 6.642.159. La consolidación puede tener lugar mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, dado que las fibras o las capas de fibra pueden estar ya adheridas entre sí, como es el caso de un proceso de laminación en húmedo. Normalmente, la consolidación se realiza posicionando las hojas de fibras individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para hacer que las hojas se combinen dando una tela unitaria. La consolidación puede realizarse a temperaturas que varían de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 175 °C, preferentemente de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 175 °C, y a presiones que varían de aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) a aproximadamente 2.500 psig (17 MPa), durante aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 24 horas, preferentemente de aproximadamente 0,02 segundos a aproximadamente 2 horas. Cuando se aplica calor, es posible que pueda provocarse que el recubrimiento de aglutinante polimérico se adhiera o fluya sin fundirse completamente. No obstante, en general, si se provoca que el material aglutinante polimérico se funda, se requiere una presión relativamente reducida para formar el material compuesto, mientras que si el material aglutinante solo se calienta hasta el punto de pegajosidad, se requiere normalmente más presión. Como se sabe convencionalmente en la técnica, la consolidación puede realizarse en una serie de calandras, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave.

Como alternativa, la consolidación puede lograrse moldeando con calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presión de aproximadamente 50 psi (344,7 kPa) a aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa), de forma más preferida de aproximadamente 100 psi (689,5 kPa) a aproximadamente 3.000 psi (20.680 kPa), de la forma más preferida de aproximadamente 150 psi (1.034 kPa) a aproximadamente 1.500 psi (10.340 kPa). El moldeo puede realizarse alternativamente a presiones más elevadas de aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa) a aproximadamente 15.000 psi (103.410 kPa), de forma más preferida de aproximadamente 750 psi (5.171 kPa) a aproximadamente 5.000 psi y de la forma más preferida de aproximadamente 1.000 psi a aproximadamente 5.000 psi. La etapa de moldeo puede durar de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas varían de aproximadamente 200 °F (~93 °C) a aproximadamente 350 °F (~177 °C), de forma más preferida a una temperatura de aproximadamente 200 °F a aproximadamente 300 °F (~149 °C) y de la forma más preferida a una temperatura de aproximadamente 200 °F a aproximadamente 280 °F (~121 °C). La presión a la que se moldean las telas de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o la flexibilidad del producto moldeado resultante. En particular, cuanto mayor sea la presión a la que se moldean las telas, mayor será la rigidez, y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el espesor y la composición de las hojas de fibras y el tipo de recubrimiento de aglutinante polimérico también influyen directamente en la rigidez de los artículos formados a partir de las telas de la invención. De forma más común, una pluralidad de redes de fibras ortogonales se "adhieren" conjuntamente con el polímero aglutinante y se hace pasar a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y la resistencia de la unión.

Aunque las técnicas individuales de moldeo y consolidación descritas en el presente documento son similares, cada

proceso es diferente. En particular, el moldeo es un proceso en lotes y la consolidación es un proceso en continuo. Además, el moldeo implica normalmente el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde de troquel adaptado cuando se forma un panel plano, y no da como resultado necesariamente un producto plano. La consolidación normalmente se realiza en un laminador de lecho plano, una serie de puntos de contacto de calandra o como laminación húmeda para producir telas de blindaje corporal blandas (flexibles). El moldeo se reserva normalmente para la fabricación de blindajes duros, por ejemplo placas rígidas. En cualquier proceso, las temperaturas, las presiones y los tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de recubrimiento aglutinante polimérico, el contenido de aglutinante polimérico utilizado y el tipo de fibra. Las telas de la invención también pueden calandrarse opcionalmente con calor y presión para alisar o pulir sus superficies. Los procedimientos de calandrado son bien conocidos en la técnica.

Las telas tejidas pueden formarse utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica utilizando cualquier tejido de tela, tal como un tejido plano, un tejido de pata de gallo, un tejido de cesto, un tejido de satén, un tejido de sarga y similares. El tejido plano es el más común, en el que las fibras se tejen entre sí en una orientación ortogonal 0°/90°. Antes o después del tejido, las fibras individuales de cada material de tela tejida pueden o no recubrirse con el material aglutinante polimérico. En otra forma de realización, puede ensamblarse una estructura húmeda en la que se combinan y se interconectan telas tejidas y no tejidas, tal como mediante consolidación tal como se describe en el presente documento.

Para producir un artículo de tela que tenga unas propiedades de resistencia balística suficientes, el peso total del recubrimiento de aglutinante/matriz comprende de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 50 % en peso, de forma más preferida de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 %, de forma más preferida de aproximadamente el 7 % a aproximadamente el 15 % y de la forma más preferida de aproximadamente el 11 % a aproximadamente el 16 % en peso de las fibras más el peso del recubrimiento, en el que el 16 % es el más preferido para telas no tejidas. Un contenido de aglutinante/matriz inferior es apropiado para telas tejidas, en las que un contenido de aglutinante polimérico superior a cero pero inferior al 10 % en peso de las fibras más el peso del recubrimiento es el más preferido.

El espesor de las telas individuales corresponderá al espesor de las fibras individuales y el número de capas de fibras incorporadas a la tela. Una tela tejida preferida tendrá un espesor preferido de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 500 µm por capa, de forma más preferida de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y de la forma más preferida de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por capa. Una tela no tejida preferida, es decir, una red consolidada de una única capa no tejida, tendrá un espesor preferido de aproximadamente 12 µm a aproximadamente 500 µm, de forma más preferida de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y de la forma más preferida de 75 µm a aproximadamente 255 µm, en la que una red consolidada de una única capa incluye dos hojas consolidadas (es decir, dos unitapes). Aunque se prefieren dichos espesores, se entenderá que pueden producirse otros espesores para satisfacer una necesidad particular, y estos se encuentran ya dentro del ámbito de la presente invención.

Tras el tejido o la consolidación de las capas de fibras, una capa polimérica opcional puede unirse a cada una de las superficies exteriores de las telas mediante procedimientos convencionales. Los polímeros adecuados para dicha capa polimérica incluyen, no exclusivamente, termoplásticos y polímeros termoendurecibles. Los polímeros termoplásticos adecuados pueden seleccionarse, no exclusivamente, del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos, fluoropolímeros y copolímeros y mezclas de los mismos. De estos, se prefieren las capas de poliolefina. La poliolefina preferida es un polietileno. Los ejemplos no limitantes de películas de polietileno son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media lineal (LMDPE), polietileno de densidad muy baja lineal (VLDPE), polietileno de densidad ultra-baja lineal (ULDPE), polietileno de densidad alta (HDPE). De estos, el polietileno más preferido es LLDPE. Los polímeros termoendurecibles adecuados incluyen no exclusivamente alilos termoendurecidos, aminos, cianatos, epoxis, poliésteres insaturados fenólicos, bismaleimidas, poliuretanos rígidos, siliconas, ésteres vinílicos y sus copolímeros y mezclas, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos 6.846.758, 6.841.492 y 6.642.159. Tal como se describe en el presente documento, una película polimérica incluye recubrimientos poliméricos. También son adecuados como películas poliméricas exteriores redes termoplásticas discontinuas ordenadas, y telas o entelados discontinuos no tejidos. Los ejemplos son redes adhesivas no tejidas activadas con calor tales como redes SPUNFAB®, comercialmente disponibles de Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca comercial registrada por Keuchel Associates, Inc.); redes, mallas y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™, comercialmente disponibles de Protechnic S.A. de Cernay, Francia, así como otros.

Las capas de película polimérica se unen preferentemente a la red consolidada de una única capa utilizando técnicas de laminación bien conocidas. Normalmente, la laminación se realiza posicionando las hojas de fibras individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para hacer que las capas se combinen dando una película unitaria. Las capas individuales se posicionan una sobre otra, y la combinación se hacer pasar después normalmente a través del hueco de un par de rodillos de laminación calentados mediante técnicas bien conocidas en la técnica. El calentamiento de laminación puede realizarse a temperaturas que varían de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 175 °C, preferentemente de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 175 °C, a presiones que varían de aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) a aproximadamente 100

psig (0,69 MPa), durante aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 36 horas, preferentemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 24 horas. Si están incluidas, las capas de película polimérica comprenden preferentemente de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 25 % en peso de la totalidad de la tela, de forma más preferida de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 17 % en peso de la totalidad de la tela y de la forma más preferida del 2 % al 12 %. El porcentaje en peso de las capas de película polimérica variará generalmente en función del número de capas de tela incluidas. Además, aunque las etapas de consolidación y la laminación de la capa polimérica exterior se describen en el presente documento como dos etapas separadas, pueden combinarse alternativamente en una única etapa de consolidación/laminación mediante técnicas convencionales de la técnica.

Las capas de película polimérica son preferentemente muy finas, teniendo espesores de capa preferidos de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 250 μm , de forma más preferida de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 25 μm y de la forma más preferida de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 9 μm . El espesor de las capas de tela individuales corresponderá al espesor de las fibras individuales. Aunque se prefieren dichos espesores, se entenderá que pueden producirse otros espesores de películas para satisfacer una necesidad particular y estos se encuentran ya dentro del ámbito de la presente invención.

Las telas de la invención también muestran una buena resistencia al pelado. La resistencia al pelado es un indicador de la fuerza de unión entre capas de fibras. En general, cuanto menor sea el contenido polimérico de matriz, menor será la fuerza de unión, pero mayor será la resistencia a fragmentos del material. No obstante, por debajo de una fuerza de unión crítica, el material balístico pierde durabilidad durante el corte del material y el ensamblaje de artículos, tales como chalecos, y también da como resultado una durabilidad a largo plazo reducida de los artículos. En la forma de realización preferida, la resistencia al pelado para las telas de la invención en una configuración de tipo SPECTRA® Shield (0°, 90°) es preferentemente de por lo menos 0,17 lb/ft², de forma más preferida de por lo menos aproximadamente 0,188 lb/ft² y de forma más preferida de por lo menos 0,206 lb/ft². Se ha hallado que se logran las mejores resistencias al pelado para telas de la invención que tienen por lo menos aproximadamente el 11 %.

Las telas de la invención tendrán una densidad superficial preferida de aproximadamente 20 gramos/m² (0,004 lb/ft² (psf)) a aproximadamente 1000 gsm (0,2 psf). De forma más preferida las densidades superficiales de las telas de la presente invención variarán de aproximadamente 30 gsm (0,006 psf) a aproximadamente 500 gsm (0,1 psf). De forma más preferida la densidad superficial para telas de la presente invención variará de aproximadamente 50 gsm (0,01 psf) a aproximadamente 250 gsm (0,05 psf). Los artículos de la invención que comprenden múltiples capas individuales de tela apiladas una sobre otra tendrán adicionalmente una densidad superficial preferida de aproximadamente 1000 gsm (0,2 psf) a aproximadamente 40.000 gsm (8,0 psf), de forma más preferida de aproximadamente 2000 gsm (0,40 psf) a aproximadamente 30.000 gsm (6,0 psf), de forma más preferida de aproximadamente 3000 gsm (0,60 psf) a aproximadamente 20.000 gsm (4,0 psf) y de la forma más preferida de aproximadamente 3750 gsm (0,75 psf) a aproximadamente 10.000 gsm (2,0 psf).

Las telas de la invención pueden usarse en diversas aplicaciones para formar una diversidad de diferentes artículos de resistencia balística usando técnicas bien conocidas. Por ejemplo, se describen técnicas adecuadas para la formación de artículos de resistencia balística en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 4.623.574, 4.650.710, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492 y 6.846.758. Los materiales compuestos son particularmente útiles para la formación de artículos de blindaje blandos flexibles, incluidas prendas de vestir tales como chalecos, pantalones, gorros u otras prendas de vestir y fundas o mantas, utilizados por personal militar para defenderse de una serie de amenazas balísticas, tales como balas con camisa metálica completa (FMJ) de 9 mm y una diversidad de fragmentos generados por la explosión de granadas de mano, proyectiles de artillería, dispositivos explosivos improvisados (IED) y otros dispositivos de este tipo que se utilizan en misiones militares y de mantenimiento de la paz.

Tal como se usa en el presente documento, blindaje "blando" o "flexible" es un blindaje que no retiene su forma cuando se somete a una cantidad significativa de tensión. Las estructuras son también útiles para la formación de artículos de blindaje rígidos duros. Por blindaje "duro" se quiere decir un artículo, tal como cascos, paneles para vehículos militares o escudos de protección, que tiene una resistencia mecánica suficiente para su mantener rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de tensión y es capaz de ser autoestable sin colapsarse. Las estructuras pueden cortarse dando una pluralidad de láminas discretas, que se apilan para formar un artículo o pueden conformarse dando un precursor que se usa subsiguientemente para formar un artículo. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica.

Las prendas de la invención pueden formarse mediante procedimientos conocidos convencionalmente en la técnica. Preferentemente, una prenda puede formarse adosando artículos con resistencia balística de la invención a un artículo de vestir. Por ejemplo, un chaleco puede comprender un chaleco de tela genérico que se adosa a las estructuras de resistencia balística de la invención, insertando las estructuras de la invención en compartimentos dispuestos estratégicamente. Esto permite la maximización de la protección balística minimizando el peso del chaleco. Tal como se usan en el presente documento, los términos "adosar" o "adosado" se pretende que incluyan la unión, tal como mediante cosido o adherencia y similares, así como acoplamiento no unido o yuxtaposición con otra

tela, de forma que los artículos de resistencia balística puedan retirarse fácilmente, opcionalmente, del chaleco u otra prenda de vestir. Los artículos usados en la formación de estructuras flexibles tales como láminas flexibles, chalecos y otras prendas se forman preferentemente usando un material aglutinante con un módulo de tracción reducido. Los artículos duros tales como cascos y blindajes se forman preferentemente, pero no exclusivamente, usando un material aglutinante con un módulo de tracción elevado.

Las propiedades de resistencia balística se determinan utilizando procedimientos de análisis estándar que son bien conocidos en la técnica. En particular, el poder de protección o la resistencia a la penetración de un material compuesto de resistencia balística se expresa normalmente citando la velocidad de impacto a la que el 50 % de los proyectiles penetran en el material compuesto mientras que el 50 % son detenidos por el material compuesto, también denominado como valor V_{50} . Tal como se usa en el presente documento, la "resistencia a la penetración" de un artículo es la resistencia a la penetración por una amenaza designada, tal como objetos físicos incluidos balas, fragmentos, metralla y similares. Para materiales compuestos de una densidad superficial igual, que es el peso del material compuesto dividido por su área, cuanto mayor sea V_{50} , mejor será la resistencia balística del material compuesto.

La resistencia a la penetración para amenazas designadas también pueden expresarse mediante la absorción de energía específica total ("SEAT") del material de resistencia balística. La SEAT es la energía cinética de la amenaza dividida por la densidad superficial del material compuesto. Cuanto mayor sea el valor SEAT, mayor será la resistencia del material compuesto a la amenaza. Las propiedades de resistencia balística de los artículos de la invención variarán en función de muchos factores, en particular el tipo de fibras usadas para la fabricación de telas, el porcentaje en peso de las fibras presentes en el material compuesto, la adecuabilidad de las propiedades físicas de los materiales de recubrimiento, el número de capas de tela que integran el material compuesto y la densidad superficial total del material compuesto.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Tiempo de residencia post-estirado

Se ha encontrado que la producción de fibras altamente orientadas que tienen una tenacidad aumentada es parcialmente una función de la velocidad de estirado post-estirado y el perfil de estirado. Por ejemplo, una velocidad de estirado post-estirado más lenta puede producir generalmente una fibra altamente orientada que tiene una tenacidad superior. Las muestras de fibra parcialmente orientada que tienen una viscosidad intrínseca de 18,5 dl/g producidas según el proceso descrito anteriormente utilizando un polímero UHMWPE que tiene una viscosidad intrínseca de 33 dl/g y una temperatura de la extrusora de 240 °C, se estiraron cada una en un proceso de post-estirado. El proceso de post-estirado tenía o bien un único paso (Std) o bien múltiples pasos (MP) a través de un aparato de calentamiento a una temperatura de o bien 150 °C o bien 152 °C. La relación de estirado máxima de la fibra parcialmente orientada en desarrollos de un único paso fue de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 3,9 para desarrollos de un único paso (Std), dando como resultado una relación de estirado superior la rotura de la fibra. Para desarrollos de múltiples pasos (MP), se determinó que la relación de estirado máxima era de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 6,0.

La figura 4 es un gráfico que proporciona resultados de ensayo que indica la tenacidad de las fibras altamente orientadas producidas mediante estos procesos. Específicamente, la figura 4 es un gráfico de la tenacidad (UTS) frente a la relación de estirado en deniers. Como puede observarse en la figura 4, la tenacidad de la fibra altamente orientada producida mediante procesos de post-estirado a o bien 150 °C o bien 152 °C fue superior para las fibras que se han sometido a múltiples pasos a través del aparato de calentamiento.

EJEMPLO 2

Fibras hiladas en gel

Una solución que incluye un disolvente de hilado y un polímero UHMWPE que tiene una viscosidad intrínseca de aproximadamente 60 dl/g se forma a partir de una suspensión que comprende un polímero UHMWPE y un disolvente de hilado, con la temperatura de extrusora a 280 °C y la temperatura del recipiente calentado a 290 °C. La concentración del polímero UHMWPE en la suspensión que se alimenta a la extrusora es de aproximadamente el 6 % y la temperatura de la suspensión es de aproximadamente 100 °C. Después de la formación de una solución de hilado homogénea dentro de la extrusora y el recipiente calentado, la solución se hila a través de una hilera de 181 orificios con un diámetro de hilera de 0,35 mm y una L/D de 30:1. Un hueco de aire de 0,75 pulgadas está presente entre la hilera y el baño de enfriamiento con agua localizado por debajo de la hilera. La fibra de solución se estira en el hueco de aire de 0,75 pulgadas (1,9 cm) a una relación de estirado de aproximadamente 2:1 y después se enfría en el baño de agua que tiene una temperatura del agua de aproximadamente 10 °C. La fibra de gel se estira en frío con series de rodillos a una relación de estirado de 3:1 antes de entrar en un dispositivo de eliminación de disolvente. En el dispositivo de eliminación de disolvente, la fibra de gel se estira a aproximadamente una relación

de estirado de 2:1. La fibra seca resultante se estira mediante cuatro series de rodillos en tres etapas para formar una fibra parcialmente orientada con una tenacidad de aproximadamente 40 g/d. La fibra parcialmente orientada se estira a 152 °C con 5 pases dentro de un horno de 25 metros. La velocidad de alimentación de la fibra parcialmente orientada se ajusta para que con el tiempo de residencia para el estirado se logre la relación de estirado máxima superior a aproximadamente 10:1. La tenacidad del producto de fibras altamente orientadas es de aproximadamente 90 g/d, con un módulo de aproximadamente 2000 g/d.

EJEMPLO 3

Análisis balístico

Los artículos balísticos, tales como blindajes blandos o duros pueden producirse a partir de fibras de hilado en gel. En este ejemplo, se construyeron paneles de materiales compuestos para blindajes blandos y blindajes duros a partir de fibras de UHMWPE hiladas en gel. La fibra utilizada en la muestra de control tenía una tenacidad de 37,5 g/denier y un módulo de 1350 g/denier. La fibra utilizada en la muestra de ensayo, que se realizó según los procesos descritos en el presente documento, tenía una tenacidad de 45 g/denier y un módulo de 1450 g/denier. Las muestras de ensayo y las muestras de control se construyeron con la misma fracción en volumen de fibra y la misma resina de matriz. El poder de protección de una estructura puede expresarse citando la velocidad de impacto a la que el 50 % de los proyectiles son detenidos, y se denomina el valor V₅₀, que se expresa en pies por segundo. Los valores V₅₀ de los paneles de materiales compuestos se analizaron para diversos tipos de amenazas balísticas, y los resultados de ensayo se proporcionan en la tabla 1 siguiente.

TABLA 1

<u>Blindaje blando</u>		
Amenaza balística	Muestra de ensayo (ADC 0,76 psf)	Muestra de control (ADC 0,76 psf)
FML de 9 mm	1884	1730
.357 Mag JSP	1758	1630
.44 Mag SJHP	1642	1530
<u>Blindaje duro</u>		
Amenaza balística	Muestra de ensayo	Muestra de control
17 g FSP (ADC 1,0 psf)	2079	1910
Bola M80 (ADC 3,5 psf)	3047	2768
7,62 x 39 MSC (ADC 2,5 psf)	2449	1832

ADC = densidad superficial del material compuesto.

psf = libras por pie cuadrado (lb/ft²).

Como puede observarse a partir de los resultados del ensayo, el blindaje de la muestra de ensayo producida a partir de la fibra hilada en gel que tenía una tenacidad de 45 g/denier tenía un rendimiento superior que el blindaje de la muestra de control producida a partir de la fibra hilada en gel que tenía una tenacidad de 37,5 g/denier. Las condiciones útiles para la producción de artículos a partir de fibras divulgadas en el presente documento se describen también en la patente de Estados Unidos 7.919.418.

EJEMPLO 4

Fibras de polietileno de cadena extendida de la invención que tenían una tenacidad de 45 g/denier se dispusieron para formar hojas de fibras unidireccionales no tejidas, es decir, cintas unidireccionales. Cada una de las hojas comprendía una disposición convencional de filamentos generalmente paralelos. Las fibras de cada una de las hojas se recubrieron (impregnaron) con una resina de copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) termoplástica acuosa comercializada con la denominación comercial KRATON® producida comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX.

Cuatro de dichas hojas (cintas unidireccionales) se apilaron sobre la parte superior de cada una de las otras y se consolidaron en una configuración de disposición transversal de 0°/90°/0°/90° convencional. La estructura de cuatro hojas se produjo mediante una primera consolidación de dos hojas individuales (dos cintas unidireccionales) mediante laminación para formar una primera capa con una disposición transversal de 2 hojas de 0°/90°. Esto se repitió después para formar una segunda capa con una disposición transversal a 0°/90° de 2 hojas sustancialmente similar. La primera y la segunda capa con una disposición transversal de 0°/90° de 2 hojas se consolidaron después para formar una capa de fibras con una disposición transversal de 0°/90°/0°/90° de 4 hojas. Una película polimérica

que tenía un espesor de aproximadamente 8,9 μm se unió después a cada una de las superficies exteriores superiores e inferiores de la capa de fibras de 4 hojas mediante laminación. La película polimérica era de LLDPE. La densidad superficial total de estructura de 4 hojas incluida la película polimérica era de $5,22 \text{ oz/yd}^2 \pm 0,24 \text{ oz/yd}^2$ ($177 \text{ g/m}^2 \pm 8 \text{ g/m}^2$). La densidad superficial de fibra de las fibras componentes era de $4,07 \text{ oz/yd}^2 \pm 0,18 \text{ oz/yd}^2$ ($138 \text{ g/m}^2 \pm 6 \text{ g/m}^2$). El denier de la fibra era de 970 (240 filamentos). La resina de SIS KRATON® comprendía aproximadamente el 15,0 % (+3,0/-2,0) por ciento en peso de cada unitape. La estructura de 4 hojas tenía un espesor nominal de aproximadamente 0,36 mm.

EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 4 con un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) PRINLIN® (PRINLIN® B7137HV), comercialmente disponible de Henkel Technologies, reemplazando la resina de SIS KRATON®. El PRINLIN® B7137HV es una dispersión basada en agua de copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno KRATON® D1107. El PRINLIN® B7137HV, según lo describe su fabricante, comprende, en peso, el 68,7 % de KRATON® D1107, el 22,7 % de un derivado de colofonia de madera como modificador de resina, el 3,9 % de un tensioactivo no iónico, el 2,1 % de un tensioactivo aniónico, el 2,3 % de un antioxidante y el 0,3 % de hidróxido de sodio, y una viscosidad a 77 °F (25 °C) de 400 cps. Tras el recubrimiento de las fibras con la composición de resina, el agua se evapora de la composición de resina y la red de fibras se enrolla sobre un cilindro. Los cilindros continuos de materiales preimpregnados de fibras unidireccionales se preparan recubrimiento fibras paralelas con la resina. Se forman unitapes a partir de dichos materiales preimpregnados unidireccionales. Los unitapes se disponen transversalmente a 90° como es habitual en la técnica y se consolidan en condiciones de calor y presión convencionales para crear un laminado a 0°/90° de 2 hojas. Dos de dichas estructuras consolidadas de dos hojas se disponen después transversalmente una vez más a 90° y se consolidan con calor y presión para formar un material compuesto fibroso a 0°/90°/0°/90° de 4 hojas. Las capas consolidadas de cuatro hojas se emparedan entre dos películas de LLDPE que tienen un espesor de aproximadamente 0,35 mil (8,9 μm) con calor y presión.

EJEMPLO 6

Se repitió el ejemplo 4 pero cada una de las capas consolidadas de dos hojas se emparedó entre dos películas de LLDPE que tenían un espesor de aproximadamente 0,35 mil (8,9 μm) con calor y presión antes de consolidar dos de dichas capas de 2 hojas para formar una capa de 4 hojas.

EJEMPLO 7

Se repitió el ejemplo 5 pero cada una de las capas consolidadas de dos hojas se emparedó entre dos películas de LLDPE que tenían un espesor de aproximadamente 0,35 mil (8,9 μm) con calor y presión antes de consolidar dos de dichas capas de 2 hojas para formar una capa de 4 hojas.

EJEMPLOS 8-11

Se repitieron los ejemplos 4-7 usando una resina de poliuretano termoplástica en lugar de resinas KRATON® o PRINLIN®.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra recubierta que comprende polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE) que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa (40,5 g/dtex; 45 g/denier) y un módulo de tracción de por lo menos 120 GPa (1400 g/denier), produciéndose dicha fibra mediante un proceso que comprende las etapas de:
- 5 a) alimentar una suspensión que comprende un polímero UHMWPE y un disolvente de hilado a una extrusora para producir una mezcla líquida, teniendo el polímero UHMWPE una viscosidad intrínseca (IV) en decalina a 135 °C de por lo menos 30 dl/g; o alimentar el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado a una extrusora y formar una suspensión y una mezcla líquida dentro de la extrusora;
 - 10 b) hacer pasar la mezcla líquida a través de un recipiente calentado para formar una solución homogénea que comprende el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado;
 - 15 c) proporcionar la solución desde el recipiente calentado a una hilera para formar una fibra de solución;
 - d) estirar la fibra de solución que se descarga de la hilera a una relación de estirado de 1,1:1 a 30:1 para formar una fibra de solución estirada;
 - 20 e) enfriar la fibra de solución estirada a una temperatura inferior al punto de gel del polímero UHMWPE para formar una fibra de gel;
 - f) estirar la fibra de gel en una o más etapas a una primera relación de estirado DR1 de 1,1:1 a 30:1;
 - 25 g) estirar la fibra de gel a una segunda relación de estirado DR2 de 1,5:1 a 3,5:1;
 - h) eliminar el disolvente de hilado de la fibra de gel en un dispositivo de eliminación de disolvente para formar una fibra seca;
 - 30 i) estirar la fibra seca a una tercera relación de estirado DR3 en por lo menos una etapa para formar una fibra parcialmente orientada, teniendo la fibra parcialmente orientada una viscosidad intrínseca superior a 19 dl/g;
 - j) transferir la fibra parcialmente orientada a una operación de post-estirado;
 - 35 k) estirar la fibra parcialmente orientada a una temperatura de post-estirado en la operación de post-estirado a una cuarta relación de estirado DR4 de 1,8:1 a 15:1 para formar un producto de fibras altamente orientadas que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa, teniendo dicho producto de fibras altamente orientadas una viscosidad intrínseca que es similar a la viscosidad intrínseca de la fibra parcialmente orientada, y
 - 40 l) recubrir la fibra con un material aglutinante polimérico.
2. Una fibra recubierta que comprende polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE) que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa (40,5 g/dtex; 45 g/denier) y un módulo de tracción de por lo menos 120 GPa (1400 g/denier), produciéndose dicha fibra mediante un proceso que consiste en:
- 45 a) alimentar una suspensión que comprende un polímero UHMWPE y un disolvente de hilado a una extrusora para producir una mezcla líquida, teniendo el polímero UHMWPE una viscosidad intrínseca (IV) en decalina a 135 °C de por lo menos 30 dl/g; o alimentar el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado a una extrusora y formar una suspensión y una mezcla líquida dentro de la extrusora;
 - 50 b) hacer pasar la mezcla líquida a través de un recipiente calentado para formar una solución homogénea que comprende el polímero UHMWPE y el disolvente de hilado;
 - 55 c) proporcionar la solución desde el recipiente calentado a una hilera para formar una fibra de solución;
 - d) estirar la fibra de solución que se descarga de la hilera a una relación de estirado de 1,1:1 a 30:1 para formar una fibra de solución estirada;
 - 60 e) enfriar la fibra de solución estirada a una temperatura inferior al punto de gel del polímero UHMWPE para formar una fibra de gel;
 - f) estirar la fibra de gel en una o más etapas a una primera relación de estirado DR1 de 1,1:1 a 30:1;
 - 65 g) estirar la fibra de gel a una segunda relación de estirado DR2 de 1,5:1 a 3,5:1;
 - h) eliminar el disolvente de hilado de la fibra de gel en un dispositivo de eliminación de disolvente para formar una

fibra seca;

5 i) estirar la fibra seca a una tercera relación de estirado DR3 en por lo menos una etapa para formar una fibra parcialmente orientada, teniendo la fibra parcialmente orientada una viscosidad intrínseca superior a 19 dl/g;

j) transferir la fibra parcialmente orientada a una operación de post-estirado;

10 k) estirar la fibra parcialmente orientada a una temperatura de post-estirado en la operación de post-estirado a una cuarta relación de estirado DR4 de 1,8:1 a 15:1 para formar un producto de fibras altamente orientadas que tiene una tenacidad de por lo menos 3,85 GPa; y

l) recubrir la fibra con un material aglutinante polimérico.

15 3. La fibra recubierta de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el recipiente calentado puede incluir uno o más mezcladores estáticos.

20 4. La fibra recubierta de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho material aglutinante polimérico comprende polibutadieno, poliisopreno, un copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno, un copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno, caucho natural, un copolímero de etileno-propileno, un terpolímero de etileno-propileno-dieno, un polímero de polisulfuro, un elastómero de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, un elastómero de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), un poliacrilato, un poliéster, un poliéter, un fluoroelastómero, un elastómero de silicona, un copolímero de etileno, o una combinación de los mismos.

25 5. Un material compuesto fibroso que comprende una pluralidad de fibras recubiertas tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

30 6. El material compuesto fibroso de la reivindicación 5, que comprende una pluralidad de hojas de fibras, comprendiendo cada hoja de fibras una pluralidad de fibras tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

35 7. El material compuesto fibroso de la reivindicación 6, que comprende una pluralidad consolidada de hojas de fibras no tejidas, comprendiendo cada hoja de fibras una pluralidad de fibras tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que cada hoja de fibras comprende una pluralidad de fibras sustancialmente paralelas.

8. El material compuesto fibroso de la reivindicación 7, en el que las fibras paralelas de cada hoja individual están posicionadas ortogonalmente ($0^{\circ}/90^{\circ}$) a las fibras paralelas de cada hoja individual adyacente con respecto a la dirección longitudinal de las fibras de cada hoja individual.

40 9. El material compuesto fibroso de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el material aglutinante polimérico comprende del 7 % al 16 % en peso de las fibras más el peso del aglutinante.

45 10. El material compuesto fibroso de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, teniendo el material compuesto fibroso unas superficies exteriores superior e inferior y en el que está unida una película de polietileno a cada una de dichas superficies exteriores superior e inferior.

11. Un artículo formado a partir de un material compuesto tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.

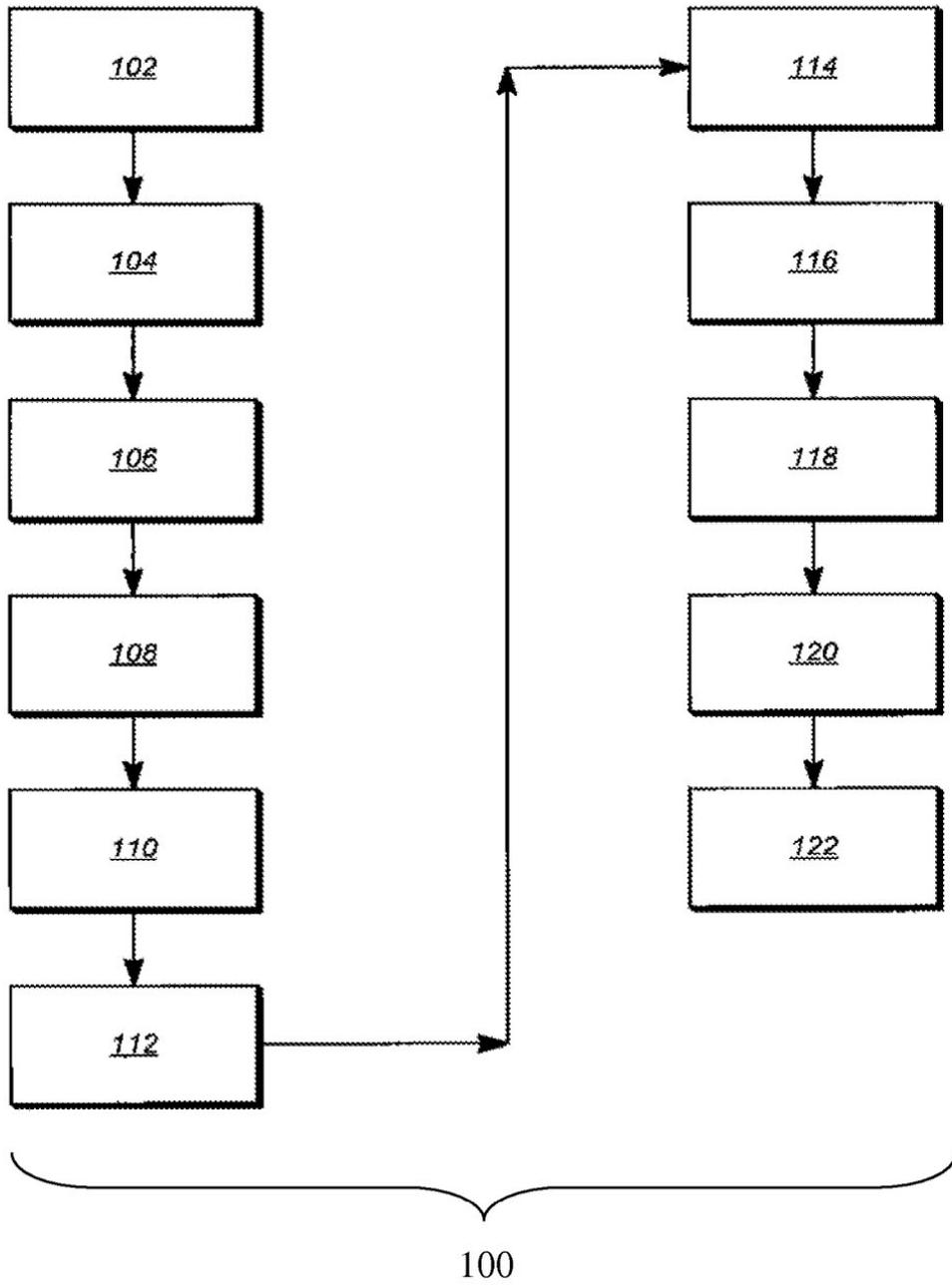


FIG. 1

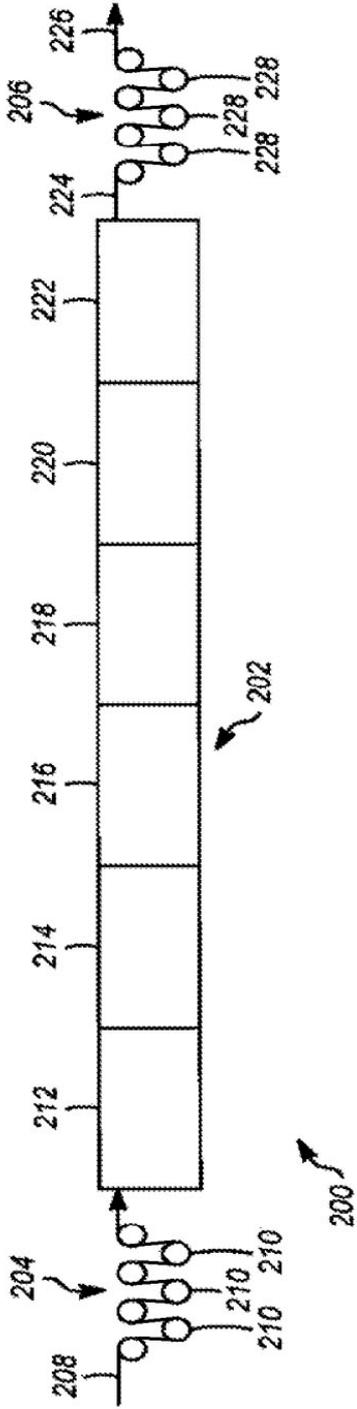


FIG. 2

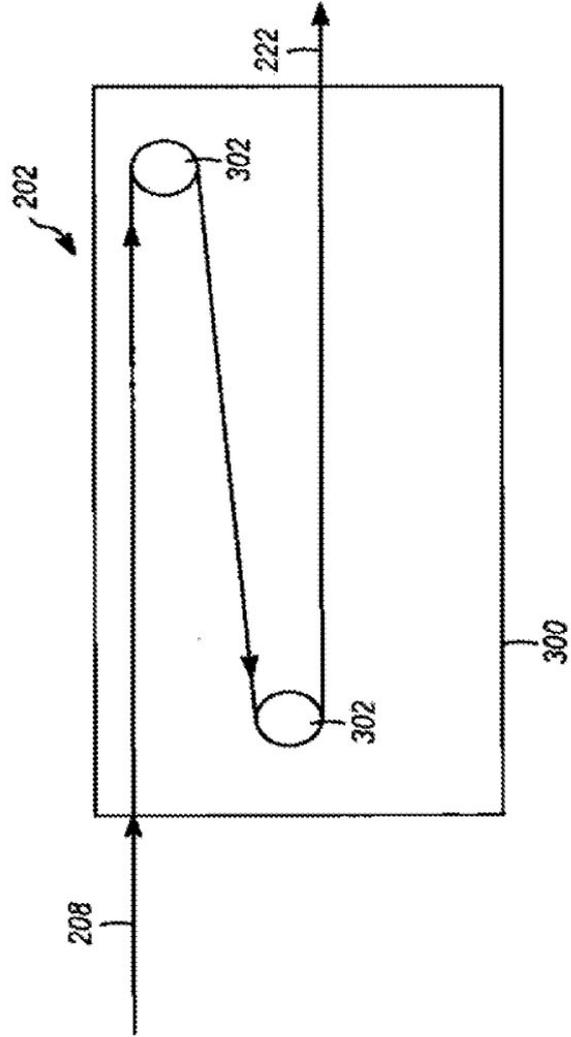


FIG. 3

