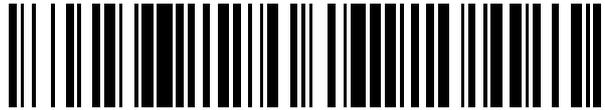


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 648**

51 Int. Cl.:

<b>G01N 3/32</b>	(2006.01)
<b>D06M 17/00</b>	(2006.01)
<b>F41H 5/04</b>	(2006.01)
<b>D06M 17/04</b>	(2006.01)
<b>D06M 10/02</b>	(2006.01)
<b>D06M 14/26</b>	(2006.01)
<b>G01N 33/36</b>	(2006.01)
<b>G01N 19/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2012 PCT/US2012/053601**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13101309**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012 E 12863360 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2753911**

54 Título: **Artículos UD balísticos con estructura rígida y poca huella en lado trasero y método de preparación**

30 Prioridad:

**06.09.2011 US 201161531323 P**  
**24.08.2012 US 201213594763**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAM, THOMAS, YIU-TAI;**  
**YOUNG, JOHN, ARMSTRONG;**  
**MOORE, RONNIE y**  
**HURST, DAVID, A.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 746 648 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

Artículos UD balísticos con estructura rígida y poca huella en lado trasero y método de preparación

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCAMPO DE LA INVENCION

10 La invención se refiere a materiales compuestos fibrosos con resistencia balística que tienen un módulo de almacenamiento dinámico potenciado al tiempo que mantienen propiedades de resistencia balística superiores. El módulo de almacenamiento dinámico potenciado se correlaciona con poca huella en lado trasero del material compuesto.

15 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Se conocen ampliamente artículos con resistencia balística fabricados a partir de materiales compuestos que comprenden fibras sintéticas de alta resistencia. Artículos tales como chalecos, cascos, paneles de vehículo y elementos estructurales resistentes a las balas de equipamiento militar se preparan normalmente a partir de materiales textiles que comprenden fibras de alta resistencia tales como fibras de polietileno SPECTRA® o fibras de aramida Kevlar®. Para muchas aplicaciones, tales como chalecos o partes de chalecos, las fibras pueden usarse en un material textil tejido o tricotado. Para otras aplicaciones, las fibras pueden estar encapsuladas o incrustadas en un material de matriz polimérico y conformarse para dar materiales textiles no tejidos. Por ejemplo, las patentes estadounidenses 4.403.012, 4.457.985, 4.613.535, 4.623.574, 4.650.710, 4.737.402, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492, 6.846.758 describen materiales compuestos con resistencia balística que incluyen fibras de alta resistencia preparadas a partir de materiales tales como polietileno de peso molecular ultraalto ("UHMW PE") de cadena extendida. Los materiales compuestos con resistencia balística fabricados a partir de tales fibras sintéticas de alta resistencia presentan grados variables de resistencia a la penetración mediante el impacto a alta velocidad de proyectiles tales como balas, obuses, metralla y similares, así como grados variables de huella en lado trasero que resultan del mismo impacto de proyectil.

30 Se sabe que cada tipo de fibra de alta resistencia tiene sus propias características y propiedades únicas. A este respecto, una característica definitoria de una fibra es la capacidad de la fibra de unirse con o adherirse con recubrimientos superficiales, tales como recubrimientos de resina. Por ejemplo, las fibras de polietileno de peso molecular ultraalto son relativamente inertes, mientras que las fibras de aramida tienen una superficie de alta energía que contiene grupos funcionales polares. Por consiguiente, las resinas presentan generalmente una afinidad más fuerte por las fibras de aramida en comparación con las fibras de UHMW PE inertes.

35 No obstante, también se conoce generalmente que las fibras sintéticas tienden de manera natural a la acumulación estática y por tanto requieren normalmente la aplicación de un acabado superficial de fibra con el fin de facilitar el procesamiento adicional para dar materiales compuestos útiles. Los acabados de fibra se emplean para reducir la acumulación estática, y en el caso de fibras sin torsión y no enmarañadas, para ayudar a mantener la cohesión de las fibras. Los acabados también lubrican la superficie de la fibra, protegiendo la fibra del equipamiento y protegiendo al equipamiento de la fibra. La técnica enseña muchos tipos de acabados superficiales de fibra para su uso en diversas industrias. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses 5.275.625, 5.443.896, 5.478.648, 45 5.520.705, 5.674.615, 6.365.065, 6.426.142, 6.712.988, 6.770.231, 6.908.579 y 7.021.349, que enseñan composiciones de acabado de hilado para fibras hiladas.

50 Sin embargo, los acabados superficiales de fibra típicos no son deseables de manera universal. Un motivo destacado es porque un acabado superficial de fibra puede interferir con la unión o adhesión interfacial de materiales aglutinantes poliméricos en las superficies de fibra, incluyendo superficies de fibra de aramida. Una fuerte adhesión de materiales aglutinantes poliméricos es importante en la fabricación de materiales textiles con resistencia balística, especialmente materiales compuestos no tejidos tales como materiales compuestos SPECTRA SHIELD® no tejidos producidos por Honeywell International Inc. de Morristown, NJ. Una adhesión insuficiente de materiales aglutinantes poliméricos en las superficies de fibra puede reducir la resistencia de unión fibra-fibra y la resistencia de unión fibra-aglutinante y provocar de ese modo que fibras unidas se desenganchen entre sí y/o provocar que el aglutinante se delamine de las superficies de fibra. Un problema de adherencia similar se reconoce también cuando se intenta aplicar composiciones poliméricas protectoras sobre materiales textiles tejidos. Esto afecta de manera perjudicial a las propiedades de resistencia balística (rendimiento antibalas) de tales materiales compuestos y puede dar como resultado un fallo de producto catastrófico.

60 El rendimiento antibalas de una armadura de material compuesto puede caracterizarse de diferentes maneras. Una caracterización común es la velocidad  $V_{50}$ . Para materiales compuestos de igual densidad de área (es decir el peso de panel de material compuesto dividido entre el área superficial), cuanto mayor sea la  $V_{50}$  mejor será la resistencia a la penetración del material compuesto. Sin embargo, incluso cuando una armadura antibalas es suficiente para impedir la penetración de un proyectil, el impacto del proyectil en la armadura también puede provocar lesiones por traumatismo cerrado, no penetrante ("traumatismo"), significativas. Por consiguiente, otra medida importante del

rendimiento antibalas es la huella en lado trasero de la armadura. La huella en lado trasero ("BFS", *backface signature*), también conocida en la técnica como deformación en lado trasero o huella de traumatismo, es la medida de la profundidad de desviación de la armadura corporal debido al impacto de una bala. Cuando una bala se detiene mediante la armadura corporal, las lesiones por traumatismo cerrado potencialmente resultantes pueden ser tan mortales para un individuo como si la bala hubiese penetrado en la armadura y entrado en el cuerpo. Esto es especialmente relevante en el contexto de una armadura de casco, en la que la protuberancia transitoria provocada por una bala detenida todavía puede atravesar el plano del cráneo del usuario y provocar un daño cerebral debilitante o fatal.

Se sabe que el rendimiento balístico  $V_{50}$  de un material compuesto está relacionado directamente con la resistencia de las fibras constituyentes del material compuesto. Se sabe que aumentos en propiedades de resistencia de las fibras tales como tenacidad y/o módulo de tracción se correlacionan con un aumento en la velocidad  $V_{50}$ . Sin embargo, una mejora correspondiente de la reducción de huella en lado trasero con propiedades de resistencia de las fibras aumentadas no se ha reconocido de manera similar. Por consiguiente, existe una necesidad en la técnica de un método para producir materiales compuestos con resistencia balística que tengan tanto un rendimiento balístico  $V_{50}$  superior como poca huella en lado trasero. La invención proporciona una solución para esta necesidad.

Se ha encontrado inesperadamente que hay una correlación directa entre la huella en lado trasero y la tendencia de las fibras componentes de un material compuesto con resistencia balística a delaminarse entre sí y/o delaminarse de recubrimientos superficiales de fibra como resultado del impacto de un proyectil. Al mejorar la unión entre una superficie de fibra y un recubrimiento de superficie de fibra, se reducen el efecto de desenganche fibra-fibra y/o el efecto de delaminación fibra-recubrimiento, aumentando de ese modo la fricción en las fibras y aumentando el enganche del proyectil con las fibras. Por consiguiente, se mejoran las propiedades estructurales del material compuesto y se disipa la energía del impacto de un proyectil de una manera que reduce la deformación en lado trasero del material compuesto.

La invención aborda esta necesidad en la técnica procesando las fibras para mejorar la unión entre una superficie de fibra y un recubrimiento de superficie de fibra antes de unir las fibras como materiales textiles o capas de fibras no tejidas, o antes de trenzar las fibras para dar materiales textiles tejidos, y antes de recubrir las fibras con polímeros seleccionados, así como antes de fusionar múltiples capas de fibras para dar un material compuesto de múltiples hojas o de múltiples capas. Se ha encontrado que los materiales compuestos fibrosos formados a partir de tales fibras tratadas tienen un módulo de almacenamiento dinámico que es mayor que el módulo de almacenamiento dinámico de un material compuesto fibroso comparable que no se haya tratado de manera similar. Particularmente, las fibras se procesan para eliminar al menos una parte del acabado superficial de fibra para exponer al menos una parte de la superficie de fibra, permitiendo de ese modo que un polímero aplicado posteriormente se una directamente con la superficie de fibra, de modo que el polímero esté predominantemente en contacto directo con la superficie de fibra en vez de predominantemente encima del acabado. También pueden llevarse a cabo una variedad de otros tratamientos de fibras para potenciar adicionalmente la capacidad de un material aplicado posteriormente para adsorberse a, adherirse a o unirse a la superficie de fibra. El módulo de almacenamiento dinámico mayor refleja una unión fibra-fibra aumentada dentro de una única hoja de fibras, una unión hoja-hoja aumentada dentro de una única capa de material textil de múltiples hojas o de fibras de múltiples hojas, y se correlaciona con propiedades estructurales de material compuesto mejoradas así como una huella en lado trasero del material compuesto mejorada.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona un material compuesto fibroso que tiene un módulo de almacenamiento dinámico de al menos 0,8 GPa ( $8,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>) medido a 25°C (77°F), comprendiendo dicho material compuesto una pluralidad de capas de fibras juntadas, comprendiendo cada capa de fibras fibras que tienen superficies que están cubiertas al menos parcialmente con un material polimérico, estando dichas fibras predominantemente libres de un acabado superficial de fibra de modo que dicho material polimérico está predominantemente en contacto directo con las superficies de fibra; caracterizado porque dicho material polimérico es una dispersión de poliuretano a base de poliéter alifático y dichas fibras son fibras de polietileno.

La invención proporciona además un método de conformación de un material compuesto fibroso que comprende al menos dos capas de fibras juntadas, comprendiendo cada capa de fibras fibras que tienen superficies que están cubiertas al menos parcialmente con un material polimérico, estando dichas fibras predominantemente libres de un acabado superficial de fibra de modo que dicho material polimérico está predominantemente en contacto directo con las superficies de fibra; teniendo dicho material compuesto un módulo de almacenamiento dinámico de al menos 0,8 GPa ( $8,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>) medido a 25°C (77°F), comprendiendo el método proporcionar una pluralidad de fibras poliméricas que tienen superficies que están predominantemente libres de un acabado superficial de fibra; tratar opcionalmente las superficies de fibra para potenciar la adsorbabilidad, unión o adhesión a superficie de un material polimérico aplicado posteriormente a las superficies de fibra; aplicar un material polimérico sobre al menos una parte de dichas fibras, adsorbiendo, uniendo o adhiriendo de ese modo el material polimérico en o a las superficies de fibra; producir una pluralidad de capas de fibras a partir de dichas fibras o bien antes o bien después de aplicar dicho

material polimérico a dichas fibras; y consolidar dicha pluralidad de capas de fibras para producir un material compuesto fibroso;

5 caracterizado porque dicho material polimérico es una dispersión de poliuretano a base de poliéter alifático y dichas fibras son fibras de polietileno.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 La huella en lado trasero es una medida de la profundidad de desviación de una armadura o bien blanda o bien dura al interior de un material de refuerzo o al interior del cuerpo de un usuario debido al impacto de un proyectil. Más específicamente, la BFS, también conocida en la técnica as “deformación en lado trasero”, “huella de traumatismo” o “traumatismo de fuerza contundente”, es una medida de cuánto impacto deja un proyectil bajo la armadura una vez que la armadura detiene la penetración del proyectil, que indica el traumatismo cerrado potencial experimentado por el cuerpo bajo la armadura. El método convencional para medir la BFS de una armadura blanda se esboza mediante la norma NIJ 0101.04, tipo IIIA, que identifica un método de transferencia de la deformación física de un material compuesto que resulta de un impacto de proyectil no penetrante en un material de refuerzo de arcilla deformable sostenido en un dispositivo de fijación similar a una caja, de cara abierta. Según la norma NIJ, la armadura que se somete a prueba se sujeta directamente en una superficie delantera del refuerzo de arcilla y se identifica y se mide cualquier deformación de la arcilla que resulte de condiciones de disparo de proyectiles estandarizadas. Puede usarse otros métodos para medir la BFS. La norma NIJ se usa convencionalmente en la actualidad para evaluar materiales compuestos de armadura blanda previstos para uso militar.

25 Los términos “huella en lado trasero”, “deformación en lado trasero”, “huella de traumatismo” y “traumatismo de fuerza contundente” tienen el mismo significado en la técnica y se usan de manera intercambiable en el presente documento. Para los propósitos de la invención, artículos que tienen una resistencia a la penetración balística superior describen aquellos que presentan propiedades excelentes frente a proyectiles deformables, tales como balas, y frente a la penetración de fragmentos, tal como metralla. 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, un material textil tejido, una pluralidad de materiales textiles tejidos consolidados, o cualquier otra estructura textil que se haya formado a partir de una pluralidad de fibras, incluyendo fieltros, esteras y otras estructuras, tales como aquellas que comprenden fibras orientadas aleatoriamente. Una “capa” describe una disposición generalmente plana. Cada capa de fibras tendrá tanto una superficie superior externa como una superficie inferior externa. Una “única hoja” de fibras orientadas unidireccionalmente comprende una disposición de fibras no solapantes que están alineadas en una serie sustancialmente paralela, unidireccional. Este tipo de disposición de fibras se conoce también en la técnica como “unicinta”, “cinta unidireccional”, “UD” o “UDT”. Tal como se usa en el presente documento, una “serie” describe una disposición ordenada de fibras o hilos, que es exclusiva de materiales textiles tejidos, y una “serie paralela” describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. El término “orientada” tal como se usa en el contexto de “fibras orientadas” se refiere a la alineación de las fibras en oposición al tendido de las fibras. El término “material textil” describe estructuras que pueden incluir una o más hojas de fibras, con o sin moldeo o consolidación de las hojas. Por ejemplo, un material textil tejido o fieltro puede comprender una única hoja de fibras. Un material textil no tejido formado 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 cualquier estructura fibrosa monolítica compuesta por una o más hojas individuales o capas individuales que se han fusionado, es decir consolidado mediante laminación a baja presión o mediante moldeo a alta presión, para dar una única estructura unitaria junto con un material aglutinante polimérico. Con “consolidar” quiere decirse que el material aglutinante polimérico junto con cada hoja de fibras se combina para dar una única capa unitaria. La consolidación puede tener lugar por medio de secado, enfriado, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, ya que las fibras o capas textiles pueden simplemente pegarse entre sí, como es el caso en un proceso de laminación en húmedo. El término “material compuesto” se refiere a combinaciones de fibras con al 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, los materiales textiles “no tejidos” incluyen todas las estructuras textiles que no se forman mediante trenzado. Por ejemplo, los materiales textiles no tejidos pueden comprender una pluralidad de unicintas que están al menos parcialmente recubiertas con un material aglutinante polimérico, apiladas/solapadas y consolidadas para dar un elemento monolítico, de una única capa, así como un fieltro o una estera que comprende fibras orientadas aleatoriamente, no paralelas, que están recubiertas preferiblemente con una composición aglutinante polimérica.

60 Para los propósitos de la presente invención, una “fibra” es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y grosor. Las secciones transversales de las fibras para su uso en esta invención pueden variar ampliamente y pueden ser de sección transversal circular, plana u oblonga. Por tanto, el término “fibra” incluye filamentos, bandas, tiras y similares que tienen una sección transversal regular o irregular, pero se prefiere que las fibras tengan una sección transversal sustancialmente circular. Tal como se usa en el presente documento, el término “hilo” se define como una única hebra que consiste en múltiples fibras. Una única fibra puede estar formada a partir de solo un filamento o a partir de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir

de solo un filamento se denomina en el presente documento o bien fibra “de un único filamento” o bien fibra “monofilamento”, y una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se denomina en el presente documento fibra “multifilamento”.

5 En el contexto de la presente invención, el término “módulo de almacenamiento dinámico” (E') de un material compuesto se usa en el presente documento como medida de las propiedades cinéticas (relación estrés-tensión) de un material compuesto cuando se somete a una tensión oscilante a una frecuencia dada y a una temperatura dada. Se ha encontrado que la resistencia de unión de una resina/un polímero sobre una fibra es mayor para muestras que tienen un módulo de almacenamiento dinámico mayor a una temperatura dada. Por consiguiente, pueden emplearse  
10 tratamientos de potenciación de la unión resina-fibra para aumentar el módulo de almacenamiento dinámico, y la eficacia de dichos tratamientos puede identificarse midiendo el módulo de almacenamiento dinámico.

Un método preferido para medir el módulo de almacenamiento dinámico de un material compuesto se conoce como análisis mecánico dinámico. El análisis mecánico dinámico (DMA, *dynamic mechanical analysis*) se usa para  
15 determinar las propiedades de material viscoelásticas, tal como el módulo de almacenamiento dinámico. Para realizar un análisis mecánico dinámico, un espécimen que debe someterse a prueba se coloca en un aparato de DMA, se sujeta a presión en un dispositivo de retención dentro del aparato y se somete a una tensión oscilante, dinámica, mediante un motor en el aparato. La respuesta de estrés resultante en el espécimen se mide mediante el transductor en el aparato. También se mide la diferencia de fase entre la tensión sinusoidal impuesta y el estrés  
20 sinusoidal resultante. Teniendo en cuenta las dimensiones del espécimen, esta información puede usarse para determinar el módulo de almacenamiento dinámico de elasticidad, o un componente elástico (módulo de almacenamiento dinámico) y un componente viscoso (módulo de pérdida) del módulo de elasticidad. El análisis mecánico dinámico caracteriza el comportamiento viscoelástico, por ejemplo, bajo la influencia de la temperatura, diferentes frecuencias de excitación, cambios de fase o transformación química el espécimen. Pueden tomarse  
25 mediciones dependientes de la temperatura colocando el espécimen dentro de un compartimento de prueba en el que puede variarse la temperatura. Se conocen métodos y aparatos para análisis mecánicos dinámicos, por ejemplo, de las patentes estadounidenses 5.139.079, 5.710.426, 6.058.784, 6.098.465, 6.146.013, 6.389.906, 6.880.385. Sin embargo, estos métodos y aparatos no pretenden ser limitativos, y pueden llevarse a cabo pruebas de DMA usando cualquier aparato de tensión controlada adecuado según determine un experto en la técnica, incluyendo un Rheometrics Solids Analyzer (RSA II), analizador RSA-G2 o analizador RSA 3 disponibles de TA Instruments de New Castle, Delaware.

Los especímenes que deben someterse a análisis DMA se cortan de un material compuesto fibroso que comprende o bien un tejido o bien un no tejido. Tales materiales compuestos fibrosos se fabrican normalmente a partir de una  
35 pluralidad de fibras continuas. Cuando se mide el módulo de almacenamiento dinámico de un material compuesto de la invención, los materiales compuestos sometidos a prueba deben comprender o consistir en una pluralidad de capas/hojas de fibras juntadas, comprendiendo cada capa de fibras fibras que tienen superficies que están cubiertas al menos parcialmente con un material polimérico. Tal como se usa en el presente documento, las capas de fibras juntadas pueden incluir unicintas juntadas y/o materiales textiles tejidos juntados, y las capas/hojas de fibras pueden  
40 juntarse mediante cualquier técnica convencional en la técnica. Las unicintas juntadas se disponen normalmente en una orientación 0°/90° aplicada de manera cruzada convencional para maximizar la resistencia a la penetración balística (por ejemplo, tal como se determina mediante pruebas de V<sub>50</sub> estandarizadas), aunque esta orientación no es obligatoria y no necesariamente óptima para minimizar la deformación en lado trasero de un material compuesto. Las unicintas juntadas se consolidan usando un material aglutinante polimérico tal como se describe más  
45 detalladamente a continuación. A diferencia de los materiales textiles no tejidos, los materiales textiles tejidos no requieren un material aglutinante polimérico para interconectar las fibras componentes para formar una única capa de fibras. Sin embargo, generalmente se necesita un adhesivo o material aglutinante polimérico para consolidar o fusionar múltiples capas de fibras tejidas para dar un material compuesto fibroso de múltiples capas. Por consiguiente, generalmente es necesario que alguna forma de adhesivo o material aglutinante polimérico esté  
50 presente para formar un material compuesto que incluye al menos algunas capas textiles tejidas con el fin de someter a prueba el módulo de almacenamiento dinámico del material compuesto. En una realización preferida, los materiales textiles tejidos se impregnan previamente con un material aglutinante polimérico antes de la consolidación.

55 Ya sea tejido o no tejido, cuando esté presente un recubrimiento polimérico de este tipo, se prefiere que el recubrimiento de material polimérico esté unido fuertemente a las fibras. Se ha encontrado inesperadamente que el análisis DMA puede utilizarse para evaluar la resistencia de unión del recubrimiento de polímero/resina sobre las fibras aplicando la tensión oscilante, dinámica, en una dirección que está fuera del eje con respecto al eje longitudinal de las fibras unidireccionales en cada capa de fibras/hoja de fibras. Cuando el módulo de  
60 almacenamiento dinámico fuera del eje se compara con el módulo de almacenamiento dinámico fuera del eje de otro material compuesto, medido al mismo ángulo fuera del eje, el material compuesto que tiene la mayor resistencia de unión fibra-resina tendrá el mayor módulo de almacenamiento dinámico.

A este respecto, tal como se describe en detalle a continuación, un material compuesto “comparable” tendrá la  
65 misma fibra, la misma resina y las mismas proporciones de fibra y resina que el material compuesto con el que se compara, siendo la única diferencia entre los materiales compuestos la resistencia de la unión entre la fibra y la

resina. A este respecto, una diferencia en el módulo de almacenamiento dinámico es indicativa de una diferencia en la unión fibra-resina que se efectúa mediante el tipo y el grado de tratamientos superficiales de fibra.

5 Tal como se usa en el presente documento, tensión sinusoidal “fuera del eje” significa una tensión sinusoidal que se aplica en una dirección diferente a la dirección del eje de fibra longitudinal de cada hoja de fibras. En materiales compuestos  $0^\circ/90^\circ$  en los que las fibras de hojas adyacentes están orientadas ortogonalmente entre sí, el ángulo fuera del eje puede ser cualquier ángulo entre  $0^\circ/90^\circ$ , incluyendo  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ , etc., no realizándose las pruebas de DMA en la dirección de mayor resistencia a la tracción de la fibra. La tensión sinusoidal se aplica de la manera más preferible a  $45^\circ$  en relación con el eje de fibra longitudinal de las fibras en cada hoja de fibras, que sería de  $45^\circ$  en relación con las fibras en todas las hojas de fibras en materiales compuestos  $0^\circ/90^\circ$ . El ángulo variable de la fuerza aplicada se lleva a cabo manipulando la orientación de las fibras del espécimen. Específicamente, ya sea el espécimen una muestra de un material textil tejido/capa de fibras o un material textil no tejido/capa de fibras de múltiples hojas, la muestra comprenderá fibras que tienen una orientación  $0^\circ/90^\circ$  ortogonal. En un material textil tejido/capa de fibras típico, las fibras de urdimbre están orientadas en perpendicular a las fibras de trama. En un material textil no tejido/capa de fibras típico, las hojas unidireccionales se consolidan estando las fibras de cada hoja individual orientadas en perpendicular ( $0^\circ/90^\circ$ ) entre sí. En un proceso preferido, un espécimen generalmente rectangular que tiene una anchura de aproximadamente 6 mm a 8 mm y una longitud de aproximadamente 40 mm se corta de una muestra más grande, que mide, por ejemplo, 30,5 cm x 30,5 cm (12” x 12”). La muestra se corta basándose en que las fibras estén orientadas a  $45^\circ$  en relación con las direcciones de máquina y transversal. La longitud de la muestra puede variar dependiendo de las dimensiones del aparato de prueba de DMA y la capacidad para ajustar la distancia de hueco entre las pinzas superior e inferior. Esto se determinará fácilmente por un experto en la técnica. Las pruebas preferidas se llevan a cabo en materiales compuestos unidireccionales no tejidos de 4 hojas. Las pruebas se llevan a cabo preferiblemente a una frecuencia de prueba de 10 radianes/segundo (rad/s) y a una tensión impuesta del 0,1%. La muestra entonces se calienta, empezando a  $25^\circ\text{C}$  y hasta  $130^\circ\text{C}$ , midiendo el módulo de almacenamiento dinámico ( $E'$ ) a intervalos de  $1^\circ\text{C}$ . Estos valores pueden variar tal como determinará un experto en la técnica según factores tales como el tamaño del espécimen sometido a prueba, la geometría del espécimen, el tramo entre los soportes de extremo, la tasa de tensión y la temperatura, de modo que se prefiere y es ideal que todos los factores de prueba se mantengan constantes durante las pruebas comparativas. La temperatura de las pruebas es un factor particularmente importante cuando se somete a prueba el módulo de almacenamiento dinámico de materiales incorporando polímeros termoplásticos, porque temperaturas mayores tienden a ablandar los polímeros termoplásticos, alterando las propiedades del material.

35 En todos los ejemplos inventivos ilustrados a continuación, se realizó un análisis mecánico dinámico en materiales compuestos que comprenden capas de fibras no tejidas, midiendo el módulo de almacenamiento dinámico a un intervalo de temperaturas tal como se describió anteriormente. Cada material compuesto se formó a partir de una pluralidad consolidada de capas de fibras no tejidas de 4 hojas compuestas por una primera hoja orientada a  $0^\circ$ , una segunda hoja orientada a  $90^\circ$ , una tercera hoja orientada a  $0^\circ$  y una cuarta hoja orientada a  $90^\circ$ .

40 Los materiales compuestos fibrosos de la invención se distinguen de otros materiales compuestos fibrosos por su mayor módulo de almacenamiento dinámico y un rendimiento de huella en lado trasero correspondientemente superior frente a proyectiles no penetrantes, de alta velocidad. La mejora en el módulo de almacenamiento dinámico de los materiales compuestos fibrosos de la invención se consigue, como mínimo, eliminando al menos parcialmente un acabado superficial de fibra preexistente de las fibras antes de procesar las fibras para dar un material textil, incluyendo la formación de un material textil la fabricación de capas textiles tejidas, capas de material textil no tejido u hojas de fibras no tejidas. La eliminación de acabados superficiales de fibra antes de la formación de capas de material textil no tejido u hojas de fibras no tejidas, o antes del trenzado de materiales textiles tejidos, no se ha conocido anteriormente porque el acabado superficial de fibra se conoce generalmente como una ayuda de procesamiento necesaria tal como se describió anteriormente. Por ejemplo, en la fabricación de materiales textiles no tejidos generalmente se requiere un acabado superficial de fibra para reducir la acumulación estática, impedir el enmarañamiento de fibras, lubricar la fibra para permitir que se deslice sobre componentes de telar y mejor la cohesión de las fibras durante el procesamiento, incluyendo durante las etapas de estirado de fibras.

55 Aunque normalmente se necesitan acabados superficiales de fibra durante el procesamiento de materiales textiles convencional, generalmente no contribuyen a las propiedades del material textil final. Por el contrario, al cubrir las superficies de fibra, el acabado interfiere con la capacidad de las superficies de fibra de entrar en contacto entre sí e interfiere con la capacidad de las superficies de fibra de adsorber directamente los adsorbatos aplicados posteriormente, tales como resinas o materiales aglutinantes poliméricos líquidos o sólidos que se aplican sobre las fibras, situando los adsorbatos encima del acabado en vez de directamente en las superficies de fibra. Esto es problemático. En la primera situación, el acabado actúa como lubricante sobre las superficies de fibra y reduce así la fricción entre fibras adyacentes. En la última situación, el acabado impide que los materiales aplicados posteriormente se unan directamente y de manera fuerte a las superficies de fibra, impidiendo potencialmente que los recubrimientos se unan a las fibras totalmente, así como arriesgándose a una delaminación durante un impacto balístico. Para potenciar la fricción fibra-fibra y para permitir la unión directa de resinas o materiales aglutinantes poliméricos a las superficies de fibra, aumentando de ese modo la resistencia de unión fibra-recubrimiento, es necesario que el acabado superficial de fibra existente se elimine al menos parcialmente, y preferiblemente de

manera sustancialmente completa de todas o algunas de las superficies de fibra de algunos o todos las fibras componentes que forman un material compuesto fibroso.

5 La eliminación al menos parcial del acabado superficial de fibra empezará preferiblemente una vez que se hayan completado todas las etapas de estirado/tendido de las fibras. La etapa de lavado de las fibras o de eliminación de otro modo del acabado de fibra eliminará suficiente del acabado de fibra de modo que se exponga al menos algo de la superficie de fibra subyacente, aunque deben esperarse diferentes condiciones de eliminación para eliminar diferentes cantidades del acabado. Por ejemplo, factores tales como la composición del agente de lavado (por ejemplo, agua), atributos mecánicos de la técnica de lavado (por ejemplo, la fuerza del agua que entra en contacto con la fibra; agitación de un baño de lavado, etc.), afectarán a la cantidad de acabado que se elimina. Para los propósitos en el presente documento, un procesamiento mínimo para conseguir una eliminación mínima del acabado de fibra expondrá generalmente al menos el 10% del área superficial de fibra. Preferiblemente, el acabado superficial de fibra se elimina de modo que las fibras estén predominantemente libres de un acabado superficial de fibra. Tal como se usa en el presente documento, las fibras que están "predominantemente libres" de un acabado superficial de fibra son fibras de las que se ha eliminado al menos el 50% en peso de su acabado, más preferiblemente al menos aproximadamente el 75% en peso de su acabado, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80% en peso de su acabado. Se prefiere incluso más que las fibras estén sustancialmente libres de un acabado superficial de fibra. Las fibras que están "sustancialmente libres" de un acabado de fibra son fibras de las que se ha eliminado al menos aproximadamente el 90% en peso de su acabado y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 95% en peso de su acabado, exponiendo de ese modo al menos aproximadamente el 90% o al menos aproximadamente el 95% del área superficial de fibra que estaba cubierta previamente por el acabado superficial de fibra. Lo más preferiblemente, cualquier acabado residual estará presente en una cantidad de menos del o igual a aproximadamente el 0,5% en peso basado en el peso de la fibra más el peso del acabado, preferiblemente menos del o igual a aproximadamente el 0,4% en peso, más preferiblemente menos del o igual a aproximadamente el 0,3% en peso, más preferiblemente menos del o igual a aproximadamente el 0,2% en peso y lo más preferiblemente menos del o igual a aproximadamente el 0,1% en peso basado en el peso de la fibra más el peso del acabado.

30 Dependiendo de la tensión superficial de la composición de acabado de fibra, un acabado puede presentar una tendencia a distribuirse sobre la superficie de fibra, incluso si se elimina una cantidad sustancial del acabado. Por tanto, una fibra que está predominantemente libre de un acabado superficial de fibra puede tener todavía una parte de su área superficial cubierta por un recubrimiento muy delgado del acabado de fibra. Sin embargo, este acabado de fibra restante existirá normalmente como parches residuales de acabado en vez de un recubrimiento continuo. Por consiguiente, una fibra que tiene superficies que están predominantemente libres de un acabado superficial de fibra preferiblemente tiene su superficie expuesta al menos parcialmente y no cubierta por un acabado de fibra, estando preferiblemente menos del 50% del área superficial de fibra cubierta por un acabado superficial de fibra. Los materiales compuestos fibrosos de la invención que comprenden superficies de fibra que están predominantemente libres de un acabado de fibra se recubren entonces con un material aglutinante polimérico. Cuando la eliminación del acabado de fibra ha dado como resultado que menos del 50% del área superficial de fibra esté cubierta por un acabado superficial de fibra, el material aglutinante polimérico estará de ese modo en contacto directo con más del 50% del área superficial de fibra.

45 Como resultado de tal eliminación de acabado, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen un módulo de almacenamiento dinámico que es mayor que el módulo de almacenamiento dinámico de un material compuesto fibroso comparable que tiene fibras que están cubiertas predominantemente con un acabado superficial de fibra, por ejemplo, estando presente un acabado superficial de fibra entre las superficies de fibra y el material polimérico en más del 50% del área superficial de fibra.

50 Lo más preferiblemente, el acabado superficial de fibra se elimina de manera sustancialmente completa de las fibras y las superficies de fibra están expuestas de manera sustancialmente completa. A este respecto, una eliminación sustancialmente completa del acabado superficial de fibra es la eliminación de al menos aproximadamente el 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 97,5% y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,0% de eliminación del acabado superficial de fibra, y estando expuesta la superficie de fibra al menos aproximadamente el 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 97,5% y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,0%. De manera ideal se elimina el 100% del acabado superficial de fibra, exponiendo de ese modo el 100% del área superficial de fibra. Tras la eliminación del acabado superficial de fibra, también se prefiere que las fibras se limpien de cualquier partícula de acabado eliminada antes de la aplicación de un material aglutinante polimérico, resina u otro adsorbato sobre las superficies de fibra expuestas.

60 Tal como se usa en el presente documento, un material compuesto fibroso "comparable" se define como un material compuesto (teórico o real) que es idéntico o sustancialmente similar a un material compuesto tratado de la invención, habiéndose eliminado del material compuesto inventivo al menos una parte del acabado superficial de fibra para exponer al menos una parte de la superficie de fibra, opcionalmente con tratamientos de fibra adicionales tales como tratamiento de plasma o tratamiento de corona, y estando por consiguiente un material polimérico unido directamente a la superficie de fibra en las áreas en la que se ha eliminado el acabado. A este respecto, "sustancialmente similar" se refiere a cualquier error mínimo experimentado cuando se fijan los factores constantes.

En otras palabras, el material compuesto fibroso comparable es un "material compuesto de control" con el que se compara un "material compuesto tratado" de la invención. Particularmente, tanto el material compuesto de control como el material compuesto tratado de la invención se fabricarán ambos a partir del mismo tipo de fibra (la misma química, tenacidad, módulo, etc., de fibra), comprenden la misma estructura de capas de fibras (por ejemplo, tejido o no tejido), comprenden el mismo tipo de material polimérico (también denominado polímero aglutinante, material aglutinante polimérico o matriz polimérica) que se recubre sobre las fibras, la misma cantidad de resina en el material compuesto, el mismo número de hojas/capas de fibras, etc. Tanto el material compuesto de control como el material compuesto tratado se formarán también según las mismas condiciones de consolidación/moldeo. Todos los factores excepto los tratamientos superficiales de fibra descritos en el presente documento pretenden mantenerse constantes. Todas estas son consideraciones importantes, porque los datos mostrados, por ejemplo, esa BFS y ese módulo de almacenamiento dinámico, dependen en cierto grado del tipo de resina usado, así como la BFS y el módulo de almacenamiento dinámico dependen en cierto grado de la presencia de un acabado de fibra y de los tratamientos superficiales de la fibra. Los datos presentados en el presente documento respaldan esta premisa de que un material compuesto tratado presentará una BFS menor y propiedades de módulo de almacenamiento dinámico mayores en relación con un material compuesto de control idéntico o sustancialmente similar, no necesariamente en relación con otros materiales compuestos que tengan elementos que no se mantengan constantes. Como el procesamiento de las fibras para conseguir una eliminación mínima del acabado de fibra expondrá generalmente al menos aproximadamente el 10% del área superficial de fibra, un material compuesto comparable que no se haya lavado o tratado de manera similar para eliminar al menos una parte del acabado de fibra tendrá menos del 10% del área superficial de fibra expuesta, con cero por ciento de exposición superficial o sustancialmente sin exposición de la superficie de fibra.

Tal como se ha descrito previamente, la eliminación del acabado superficial de fibra potencia la fricción fibra-fibra así como la resistencia de unión entre la fibra y un recubrimiento aplicado posteriormente. Se ha encontrado que el aumento de la fricción fibra-fibra y el aumento de la resistencia de unión fibra-recubrimiento aumenta el enganche del proyectil con las fibras, mejorado de ese modo el módulo de almacenamiento dinámico de materiales compuestos fibrosos formados a partir de dichas fibras, así como mejorando la capacidad de materiales compuestos fibrosos formados a partir de dichas fibras de detener proyectiles, y reduciendo también la huella en lado trasero que resulta del impacto de un proyectil. La resistencia de unión fibra-recubrimiento mejorada reduce también la cantidad de aglutinante necesaria para unir de manera adecuada las fibras entre sí. Esta reducción en la cantidad de aglutinante permite que se incluya un mayor número de fibras en un material textil, lo que permite producir potencialmente materiales balísticos más ligeros que tienen una resistencia mejorada. Esto conduce también a una resistencia al apuñalamiento mejorada adicionalmente de los materiales compuestos textiles resultantes así como una resistencia aumentada de los materiales compuestos frente a impactos repetidos.

Cualquier método conocido convencionalmente para eliminar acabados superficiales de fibra es útil dentro del contexto de la presente invención, incluyendo técnicas/medios tanto mecánicos como químicos. El método necesario depende generalmente de la composición del acabado. Por ejemplo, en la realización preferida de la invención, las fibras se recubren con un acabado que puede eliminarse por lavado con solo agua. Normalmente, un acabado de fibra comprenderá una combinación de uno o más lubricantes, uno o más emulsionantes no iónicos (tensoactivos), uno o más agentes antiestáticos, uno o más agentes humectantes y cohesivos, y uno o más compuestos antimicrobianos. Las formulaciones de acabado preferidas en el presente documento pueden eliminarse por lavado con solo agua. También pueden emplearse medios mecánicos junto con un agente químico para mejorar la eficiencia de la eliminación química. Por ejemplo, la eficiencia de eliminación de acabado usando agua desionizada puede potenciarse manipulando la fuerza, dirección, velocidad, etc. del proceso de aplicación de agua.

Lo más preferiblemente, las fibras se lavan y/o se enjuagan con agua como malla de fibras, usando preferiblemente agua desionizada, con secado opcional de las fibras tras el lavado, sin usar ningún otro producto químico. En otras realizaciones en las que el acabado no es soluble en agua, el acabado puede eliminarse o eliminarse por lavado con, por ejemplo, un limpiador abrasivo, limpiador químico o limpiador enzimático. Por ejemplo, las patentes estadounidenses 5.573.850 y 5.601.775 enseñan hacer pasar hilos a través de un baño que contiene un tensoactivo no iónico (Hostapur® CX, disponible comercialmente de Clariant Corporation de Charlotte, N.C.), fosfato de trisodio e hidróxido de sodio, seguido de enjuagar las fibras. Otros agentes químicos útiles incluyen de manera no exclusiva alcoholes, tales como metanol, etanol y 2-propanol; hidrocarburos alifáticos y aromáticos tales como ciclohexano y tolueno; disolventes clorados tales como diclorometano y triclorometano. El lavado de las fibras eliminará también cualquier otro contaminante superficial, permitiendo un contacto más íntimo entre la fibra y la resina u otro material de recubrimiento.

Los medios preferidos usados para limpiar las fibras con agua no pretenden ser limitativos excepto por la capacidad de eliminar sustancialmente el acabado superficial de fibra de las fibras. En un método preferido, la eliminación del acabado se lleva a cabo mediante un proceso que comprende hacer pasar una malla de fibras a través de boquillas de agua a presión para lavar (o enjuagar) y/o eliminar físicamente el acabado de las fibras. Las fibras pueden empaparse previamente de manera opcional en un baño de agua antes de hacer pasar las fibras a través de dichas boquillas de agua a presión, y/o empaparse tras hacer pasar las fibras a través de las boquillas de agua a presión, y también pueden enjuagarse opcionalmente después de cualquiera de dichas etapas de empapado opcionales haciendo pasar las fibras a través de boquillas de agua a presión adicionales. Las fibras

lavadas/empapadas/enjuagadas también se secan preferiblemente tras haberse completado el lavado/empapado/enjuagado. El equipamiento y los medios usados para lavar las fibras no pretenden ser limitativos, excepto que tienen que poder lavar fibras multifilamento/hilos multifilamento individuales en vez de materiales textiles, es decir antes de que se tejan o se conformen para dar capas u hojas de fibras no tejidas.

5 La eliminación del acabado superficial de fibra antes de la formación del material textil está prevista especialmente en el presente documento para la producción de materiales textiles no tejidos que se forman consolidando una pluralidad de hojas de fibras que comprenden una pluralidad de fibras alineadas unidireccionalmente. En un proceso típico para formar hojas de fibras alineadas unidireccionalmente no tejidas, se suministran haces de fibras desde una  
10 cántara y se conducen a través de guías y una o más barras esparcidoras a un peine de colimación, seguido del recubrimiento de las fibras con un material aglutinante polimérico. Alternativamente, las fibras pueden recubrirse antes de encontrarse con las barras esparcidoras, o pueden recubrirse entre dos conjuntos de barras esparcidoras, uno antes y uno después de la sección de recubrimiento. Un haz de fibras típico (por ejemplo, un hilo) tendrá desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 2000 filamentos individuales, incluyendo cada fibra normalmente, pero  
15 sin limitarse a, desde aproximadamente 120 hasta aproximadamente 240 filamentos individuales. Las barras esparcidoras y el peine de colimación dispersan y esparcen las fibras agrupadas, reorganizándolas lado a lado de un modo coplanario. El esparcimiento de fibras ideal da como resultado que las fibras individuales, o incluso filamentos individuales, se sitúen unas junto a otras en un único plano de fibras, formando una serie paralela, sustancialmente unidireccional, de fibras con una cantidad mínima de fibras solapándose entre sí. Eliminar el acabado superficial de  
20 fibra antes o durante esta etapa de esparcimiento puede potenciar y acelerar el esparcimiento de las fibras a una serie paralela de este tipo debido a la interacción física del agente de limpieza (por ejemplo, agua) con el que interaccionan las fibras/los filamentos. Tras el esparcimiento y la colimación de las fibras, las fibras de una serie paralela de este tipo contendrán normalmente desde aproximadamente 3 hasta 12 extremos de fibra por pulgada (de 1,2 a 4,7 extremos por cm), dependiendo del grosor de fibra. Por consiguiente, la eliminación del acabado superficial  
25 de fibra consigue un beneficio doble de potenciar el esparcimiento de fibras y mejora la resistencia de unión de materiales/adsorbatos aplicados posteriormente en las superficies de fibra.

Aunque la eliminación del acabado superficial de fibra solo consigue los beneficios mencionados anteriormente, pueden conseguirse resultados incluso mayores llevando a cabo tratamiento de potenciamiento de la unión en las  
30 superficies de fibra tras la eliminación de acabado al menos parcial. En particular, se ha encontrado que la reducción de huella en lado trasero es directamente proporcional a aumentos en la fricción fibra-fibra y la resistencia de unión fibra-recubrimiento. Se ha encontrado que tratar o modificar las superficies de fibra con un tratamiento de potenciamiento de la unión antes de la formación del material textil consigue mejoras incluso mayores en la reducción de huella en lado trasero de materiales compuestos, particularmente cuando el tratamiento de  
35 potenciamiento de la unión se combina con lavar las fibras hasta eliminar al menos parcialmente el acabado de fibra. Esto resulta particularmente evidente cuando se aplica un adsorbato tal como un material aglutinante polimérico o resina sobre las superficies de fibra, tal como un material aglutinante polimérico o resina que se usa convencionalmente para la fabricación de materiales textiles no tejidos, o que se aplica tras trenzar materiales textiles y eliminar al menos parcialmente un acabado superficial de fibra. Cuanto más fuerte sea la unión del  
40 adsorbato (por ejemplo, polímero/resina) a la superficie de fibra, mayor será la reducción en la huella en lado trasero. Por consiguiente, en la mayoría de las realizaciones preferidas de la invención, tras la eliminación al menos parcial del acabado superficial de fibra, pero antes de la formación del material textil, se desea particularmente llevar a cabo un tratamiento de las superficies de fibra en condiciones efectivas para potenciar la adsorbabilidad/unión de un adsorbato aplicado posteriormente (por ejemplo, polímero/resina) en las superficies de fibra. La eliminación del  
45 acabado de fibra permite que estos procesos adicionales actúen directamente sobre la superficie de la fibra y no sobre el acabado superficial de fibra o sobre contaminantes superficiales. Esto es lo más deseado porque los acabados superficiales tienden a interferir con intentos por tratar la superficie de la fibra, actuando como barrera o contaminante. Por tanto, la eliminación del acabado mejora también la calidad y uniformidad de tratamientos superficiales de fibra posteriores. Los beneficios de la eliminación de acabado y tales tratamientos adicionales son acumulativos, y las mejoras en el rendimiento de huella en lado trasero deben aumentar con un porcentaje  
50 aumentado de eliminación de acabado y con una mayor efectividad de los tratamientos.

Con este fin, los tratamientos o modificaciones útiles incluyen cualquiera que sea efectivo para potenciar la adsorbabilidad de un adsorbato aplicado posteriormente en las superficies de fibra, pudiendo ser un adsorbato  
55 cualquier sólido, líquido o gas, incluyendo materiales aglutinantes poliméricos y resinas, e incluyen la adsorción cualquier forma de unión de los materiales a las superficies de fibra. Hay diversos medios mediante los cuales puede llevarse a cabo esto, incluyendo tratamientos que rugosifican la superficie, añaden polaridad a la superficie, oxidan la superficie de fibra o restos de superficie de fibra, aumentan la energía superficial de la fibra, reducen el ángulo de contacto de la fibra, aumentan la humectabilidad de la fibra, modifican la densidad de reticulación de la superficie de  
60 fibra, añaden una funcionalidad química a la superficie de fibra, cortan la superficie o cualquier otro medio de mejorar la interacción entre la fibra a granel y recubrimientos superficiales de fibra para mejorar el anclaje de los recubrimientos a superficies de fibra. Esta interacción modificada puede verse fácilmente en mejoras en la BFS.

Los tratamientos superficiales o modificaciones superficiales de fibra adecuados incluyen procesos que pueden conocerse en la técnica, tal como someter a tratamiento de corona las fibras, someter a tratamiento de plasma las  
65 fibras, recubrir con plasma las fibras, fluoración directa de las superficies de fibra con flúor elemental, un tratamiento

químico tal como injerto UV químico, o un tratamiento de rugosificación superficial, tal como ataque con ácido crómico. También son adecuados tratamientos que aún no están desarrollados para su aplicación a gran escala que potencian la capacidad de un adsorbato de adsorberse en o de cualquier material de unirse con las superficies de fibra expuestas y tratadas tras la eliminación del acabado superficial de fibra pero antes de la formación del material textil. Cada uno de estos procesos a modo de ejemplo, a través de su acción sobre la superficie de la fibra, puede emplearse para modificar, mejorar o reducir la interacción entre la fibra a granel y materiales de recubrimiento posteriores, dependiendo de la química de la fibra. Puede emplearse cualquier combinación de estos procesos y estos subprocesos pueden colocarse en diferentes secuencias, aunque puede haber algunas secuencias que se prefieran sobre otras dependiendo de diversos factores, tales como el tipo de fibra o las propiedades superficiales de la fibra natural. Las diversas etapas de tratamiento de la invención pueden utilizarse como receta para manipular las fibras con el fin de poner el material compuesto dentro del intervalo deseado para el módulo de almacenamiento dinámico. Si el análisis mecánico dinámico determina que un material compuesto particular tiene un módulo de almacenamiento dinámico menor de lo deseado (por ejemplo, menos de  $8,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), que es indicativo de que deberían llevarse a cabo un lavado de fibras adicional y/o tratamientos superficiales adicionales (por ejemplo, tratamiento de corona, tratamiento de plasma, etc.) para aumentar adicionalmente el módulo de almacenamiento dinámico para que caiga dentro del intervalo deseado.

Los tratamientos más preferidos son el tratamiento de corona de las superficies de fibra y el tratamiento de plasma de las superficies de fibra. El tratamiento de corona es un proceso en el que se hace pasar una fibra a través de una estación de descarga por efecto corona, haciendo pasar de ese modo la malla de fibras a través de una serie de descargas eléctricas de alto voltaje, que tienden a actuar sobre la superficie de la malla de fibras de una variedad de maneras, incluyendo la picadura, rugosificación e introducción de grupos funcionales polares a modo de oxidación parcial de la superficie de la fibra. El tratamiento de corona oxida normalmente la superficie de fibra y/o añade polaridad a la superficie de fibra. El tratamiento de corona también actúa quemando pequeñas picaduras o agujeros en la superficie de la fibra. Cuando las fibras son oxidables, el grado de oxidación depende de factores tales como la potencia, el voltaje y la frecuencia del tratamiento de corona. El tiempo de residencia dentro del campo de descarga por efecto corona es también un factor, y esto puede manipularse mediante el diseño del dispositivo de tratamiento de corona o mediante la velocidad lineal del proceso. Están disponibles unidades de tratamiento de corona adecuadas, por ejemplo, de Enercon Industries Corp., Menomonee Falls, Wis., de Sherman Treaters Ltd, Thame, Oxon., Reino Unido, o de Softal Corona & Plasma GmbH & Co de Hamburgo, Alemania.

En una realización preferida, las fibras se someten a un tratamiento de corona de desde aproximadamente 2 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (aproximadamente 2 vatios/pie<sup>2</sup>/min) hasta aproximadamente 100 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (aproximadamente 100 vatios/pie<sup>2</sup>/min), más preferiblemente desde aproximadamente 20 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (aproximadamente 20 vatios/pie<sup>2</sup>/min) hasta aproximadamente 50 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (aproximadamente 50 vatios/pie<sup>2</sup>/min). También son útiles tratamientos de corona con menos energía de desde aproximadamente 1 vatio/0,093 m<sup>2</sup>/min (aproximadamente 1 vatio/pie<sup>2</sup>/min) hasta aproximadamente 5 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (aproximadamente 5 vatios/pie<sup>2</sup>/min), pero pueden ser menos efectivos. Además de aplicar una carga a la superficie de fibra, un tratamiento de corona puede rugosificar la superficie picando la superficie de la fibra.

En un tratamiento de plasma, las fibras, normalmente como malla de fibras, se hacen pasar a través de una atmósfera ionizada en una cámara que está llena de un gas inerte o no inerte, tal como oxígeno, argón, helio, amoníaco u otro gas inerte o no inerte apropiado, incluyendo combinaciones de los gases anteriores, para de ese modo poner en contacto las fibras con una descarga eléctrica. En las superficies de fibra, colisiones de las superficies con partículas cargadas (iones) dan como resultado tanto la transferencia de energía cinética como el intercambio de electrones, etc. Además, colisiones entre las superficies y radicales libres darán como resultado redistribuciones químicas similares. El bombardeo de la superficie de fibra mediante luz ultravioleta que se emite por átomos y moléculas excitados que se relajan hasta estados menores provoca también cambios químicos en el sustrato de fibra.

Como resultado de estas interacciones, el tratamiento de plasma puede modificar tanto la estructura química de la fibra como la topografía de las superficies de fibra. Por ejemplo, como el tratamiento de corona, un tratamiento de plasma también puede añadir polaridad a la superficie de fibra y/u oxidar restos de superficie de fibra. El tratamiento de plasma también puede servir para aumentar la energía superficial de la fibra, reducir el ángulo de contacto, modificar la densidad de reticulación de la superficie de fibra, aumentar el punto de fusión y el anclaje másico de recubrimientos posteriores, y puede añadir una funcionalidad química a la superficie de fibra y cortar potencialmente la superficie de fibra. Es probable que estos efectos dependan de la química de las fibras, y dependen también del tipo de plasma empleado.

La selección de gas es importante para el tratamiento superficial deseado, porque la estructura química de la superficie se modifica de manera diferente usando diferentes gases de plasma. Esto lo determinará un experto en la técnica. Se sabe, por ejemplo, que pueden introducirse funcionalidades amina en una superficie de fibra usando plasma de amoníaco, mientras que pueden introducirse grupos carboxilo e hidroxilo usando plasma de oxígeno. Por consiguiente, la atmósfera reactiva puede comprender uno o más de argón, helio, oxígeno, nitrógeno, amoníaco y/u otro gas que se conozca que es adecuado para el tratamiento de plasma de materiales textiles. La atmósfera reactiva puede comprender uno o más de estos gases en forma atómica, iónica, molecular o de radicales libres. Por

ejemplo, en un proceso continuo preferido de la invención, una serie de fibras se hace pasar a través de una atmósfera reactiva controlada que comprende preferiblemente átomos de argón, moléculas de oxígeno, iones argón, iones oxígeno, radicales libres de oxígeno, así como otras especies traza. En una realización preferida, la atmósfera reactiva comprende tanto argón como oxígeno a concentraciones de desde aproximadamente el 90% hasta aproximadamente el 95% de argón y desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 10% de oxígeno, prefiriéndose concentraciones de argón/oxígeno de 90/10 o 95/5. En otra realización preferida, la atmósfera reactiva comprende tanto helio como oxígeno a concentraciones de desde aproximadamente el 90% hasta aproximadamente el 95% de helio y desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 10% de oxígeno, prefiriéndose concentraciones de helio/oxígeno de 90/10 o 95/5. Otra atmósfera reactiva útil es una atmósfera de gas cero, es decir aire ambiente que comprende aproximadamente el 79% de nitrógeno, aproximadamente el 20% de oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases, que también es útil para el tratamiento de corona en cierto grado.

El tratamiento de plasma puede llevarse a cabo en una cámara de vacío o en una cámara mantenida en condiciones atmosféricas. Un tratamiento de plasma difiere de un tratamiento de corona principalmente en que se lleva a cabo un tratamiento de plasma en una atmósfera reactiva, controlada, de gases, mientras que en el tratamiento de corona la atmósfera reactiva es aire. La atmósfera en el dispositivo de tratamiento de plasma puede controlarse y mantenerse fácilmente, permitiendo conseguir la polaridad superficial de una manera más controlable y flexible que el tratamiento de corona. La descarga eléctrica es mediante energía de radiofrecuencia (RF) que disocia el gas en electrones, iones, radicales libres y productos metaestables. Los electrones y radicales libres creados en el plasma chocan con la superficie de fibra, rompiendo los enlaces covalentes y creando radicales libres en la superficie de fibra. En un proceso discontinuo, tras una temperatura o tiempo de reacción predeterminado, el gas de proceso y la energía de RF se desactivan y se eliminan los gases sobrantes y otros subproductos. En un proceso continuo, que se prefiere en el presente documento, una serie de fibras se hace pasar a través de una atmósfera reactiva controlada que comprende átomos, moléculas, iones y/o radicales libres de los gases reactivos seleccionados, así como otras especies traza. La atmósfera reactiva se genera y se repone constantemente, alcanzando probablemente una composición de estado estacionario, y no se desactiva o se extingue hasta que se detiene la máquina de recubrimiento.

El tratamiento de plasma puede llevarse a cabo usando cualquier máquina de tratamiento de plasma disponible comercialmente útil, tal como las máquinas de tratamiento de plasma disponibles de Softal Corona & Plasma GmbH & Co de Hamburgo, Alemania; 4<sup>th</sup> State, Inc de Belmont California; Plasmatrete US LP de Elgin Illinois; Enercon Surface Treating Systems de Milwaukee, Wisconsin. Un proceso de tratamiento de plasma preferido se lleva a cabo a presión aproximadamente atmosférica, es decir 1 atm (760 mm Hg (760 torr)), con una temperatura de cámara de aproximadamente temperatura ambiente (21-22°C; 70°F-72°F). La temperatura dentro de la cámara de plasma puede cambiar potencialmente debido al proceso de tratamiento, pero la temperatura generalmente no se enfría o calienta independientemente durante los tratamientos y no se cree que afecte al tratamiento de las fibras ya que pasan rápidamente a través del dispositivo de tratamiento de plasma. La temperatura entre los electrodos de plasma y la malla de fibras es normalmente de aproximadamente 100°C. El proceso de tratamiento de plasma se lleva a cabo preferiblemente a potencia de RF a de aproximadamente 0,5 kW a aproximadamente 3,5 kW, más preferiblemente desde aproximadamente 1,0 kW hasta aproximadamente 3,05 kW y lo más preferiblemente el tratamiento de plasma se lleva a cabo usando un dispositivo de tratamiento de plasma atmosférico fijado a 2,0 kW. Esta potencia se distribuye por la anchura de la zona de tratamiento de plasma (o la longitud de los electrodos) y esta potencia también se distribuye por la longitud del sustrato o la malla de fibras a una tasa que es inversamente proporcional a la velocidad lineal a la que la malla de fibras pasa a través de la atmósfera reactiva del dispositivo de tratamiento de plasma. Esta energía por unidad de área por unidad de tiempo (vatios por pie cuadrado por minuto o W/pie cuadrado/min o vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min) o flujo de energía, es una manera útil de comparar niveles de tratamiento. Valores efectivos para el flujo de energía son preferiblemente de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 200 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200 vatios/pie cuadrado/min), más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 vatios/pie cuadrado/min), incluso más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 80 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 vatios/pie cuadrado/min) y lo más preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 vatios/pie cuadrado/min). La tasa de flujo de gas total es de aproximadamente 16 litros/min, pero esto no pretende ser estrictamente limitativo. El tiempo de tratamiento de plasma (o tiempo de residencia) de la fibra es de aproximadamente 2 segundos, aunque este es en relación con las dimensiones del dispositivo de tratamiento de plasma empleado y no pretende ser estrictamente limitativo. Una medida más apropiada es la cantidad de tratamiento de plasma en términos de potencia de RF aplicada a la fibra por unidad de área a lo largo del tiempo.

El recubrimiento con plasma se define como la activación de la superficie de la malla de fibras y hacer pasar la malla de fibras activada a través de una atmósfera que contiene monómeros de vinilo, oligómeros de vinilo o alguna otra especie reactiva. El recubrimiento con plasma puede añadir una funcionalidad química muy específica a la superficie de la fibra, y puede añadir un carácter polimérico diferente a la superficie de la fibra. En un tratamiento de fluoración directa, las superficies de fibra se modifican mediante la fluoración directa de las fibras con flúor elemental. Por ejemplo, las superficies de fibra pueden fluorarse poniendo en contacto las superficies de fibra con una mezcla del 10% de F<sub>2</sub>/90% de He a 25°C para depositar flúor elemental en dichas superficies. El flúor elemental presente en las

superficies de fibra sirve como grupos funcionales para la unión con materiales de recubrimiento aplicados posteriormente. Véanse también, por ejemplo, las patentes estadounidenses 3.988.491 y 4.020.223 que enseñan la fluoración directa de fibras usando una mezcla de flúor elemental, oxígeno elemental y un gas portador. El injerto UV es también un proceso ampliamente conocido en la técnica. En un proceso opcional de injerto UV de una superficie de fibra balística, las fibras (o el material textil) se empapan en una disolución de un monómero, fotosensibilizador y un disolvente para recubrir al menos parcialmente las superficies de fibra/material textil con el monómero y el fotosensibilizador. Las fibras recubiertas se irradian entonces con irradiación UV, tal como se conoce ampliamente en la técnica. La selección particular del tipo de monómero, tipo de fotosensibilizador y tipo de disolvente variará según desee y determine fácilmente un experto en la técnica. Por ejemplo, pueden injertarse grupos acrilamida sobre cadenas poliméricas de UHMWPE por medio de un monómero de injerto de acrilamida, tal como se comenta en el artículo titulado, "Studies on surface modification of UHMWPE fibers via UV initiated grafting" de Jieliang Wang, *et al.* del Departamento de Química Aplicada, Facultad de Ciencias, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, RP de China. Applied Surface Science, volumen 253, número 2, 15 de noviembre de 2006, páginas 668-673.

Adicionalmente, las fibras de la invención pueden tratarse con uno o más de uno de estos tratamientos opcionales. Por ejemplo, las fibras pueden tanto rugosificarse mediante ataque con ácido crómico como tratarse con plasma, o tanto tratarse con efecto corona como recubrirse con plasma, o tanto tratarse con plasma como recubrirse con plasma. Adicionalmente, los materiales compuestos y materiales textiles de la invención pueden comprender algunas fibras que están tratadas y algunas fibras que no están tratadas. Por ejemplo, los materiales compuestos en el presente documento pueden fabricarse a partir de algunas fibras que están tratadas con efecto corona y algunas fibras que están tratadas con plasma, o algunas fibras que están fluoradas y algunas fibras que no están fluoradas.

Cada uno de estos tratamientos se llevará a cabo tras la eliminación al menos parcial del acabado superficial de fibra pero antes de la aplicación de cualquier resina de matriz/aglutinante u otros recubrimiento/adsorbato superficial. El tratamiento de las superficies de fibra expuestas inmediatamente antes del recubrimiento de la malla de fibras alineadas con un material aglutinante polimérico o resina es lo más preferido porque provocará la menor alteración al proceso de fabricación de fibra y dejará la fibra en un estado modificado y no protegido durante el periodo de tiempo más corto. Es ideal eliminar el acabado superficial de fibra y tratar las superficies de fibra expuestas inmediatamente tras desenrollar las fibras de una bobina de fibra (paquete de fibra enrollada) y alinear las fibras en una malla de fibras, seguido de recubrir o impregnar inmediatamente las fibras con un recubrimiento de polímero/resina. Esto dejará también las fibras en un estado tratado y sin recubrir durante la duración de tiempo más corta si hay consideraciones sobre la vida en almacenamiento o la tasa de decrecimiento de la modificación superficial de la fibra. Sin embargo, esto es ideal principalmente para causar la menor alteración al proceso de fabricación global, y no necesariamente para conseguir una mejora en el módulo de almacenamiento dinámico o rendimiento de BFS del material compuesto.

Como resultado de la eliminación al menos parcial del acabado de fibra y tratamientos superficiales opcionales, los materiales compuestos fibrosos de la invención que comprenden una pluralidad de capas de fibras juntas tienen un módulo de almacenamiento dinámico de al menos aproximadamente 0,8 GPa (aproximadamente  $8,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), preferiblemente de al menos aproximadamente 0,85 GPa (aproximadamente  $8,5 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,9 GPa (aproximadamente  $9,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,95 GPa (aproximadamente  $9,5 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1,0 GPa (aproximadamente  $10,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1,2 GPa (aproximadamente  $12,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1,5 GPa (aproximadamente  $15,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), más preferiblemente de al menos aproximadamente 2,0 GPa (aproximadamente  $20,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>) y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 2,5 GPa (aproximadamente  $25,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>), todos midiéndose a una temperatura ambiental de 25°C (77°F) en un espécimen que tiene una anchura de aproximadamente 6 mm a aproximadamente 8 mm, una longitud de aproximadamente 40 mm y un grosor de aproximadamente 0,4 mm, una distancia de hueco entre pinzas de aproximadamente 20 mm, una frecuencia de 10 radianes/s y a una tensión aplicada de aproximadamente el 0,1%, a temperaturas variables. Estos valores de módulo de almacenamiento dinámico son relevantes para las muestras de material compuesto sometidas a prueba en dichas condiciones y con el tamaño y la forma de espécimen especificados anteriormente. Deben hacerse mediciones comparativas particularmente para muestras que tienen el mismo número de hojas/capas componentes o el mismo grosor o densidades de área equivalentes. Cualquier medición comparativa debe compararse para muestras sometidas a prueba a la misma temperatura de prueba.

Se ha encontrado que los materiales compuestos fibrosos descritos anteriormente que tienen dichos valores de módulo de almacenamiento dinámico presentan una huella en lado trasero significativamente menor en relación con materiales compuestos que tienen un módulo de almacenamiento dinámico inferior al de los materiales compuestos de la invención. Esto resulta particularmente evidente cuando las fibras componentes son fibras de polietileno, que son de manera natural superiores a las otras fibras en sus capacidades de resistencia balística pero tienen una afinidad natural menor a los recubrimientos de polímero. El tratamiento de las superficies de fibras de polietileno con cualquier combinación de los tratamientos descritos anteriormente, antes de la fabricación de materiales textiles a base de polietileno formados a partir de las mismas, para aumentar el módulo de almacenamiento dinámico de

materiales compuestos a base de polietileno, consigue una combinación de propiedades estructurales, propiedades de resistencia a la penetración balística y de resistencia a huella en lado trasero que son comparativamente superiores a cualquier otro tipo de fibra, incluyendo las fibras de aramida.

5 A este respecto, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una huella en lado trasero preferida de menos de aproximadamente 8 mm medida para un material compuesto que tiene una densidad de área de  $9,8 \text{ kg/m}^2$  (2,0 psf) cuando impacta en el mismo un proyectil FMJ RN de 9 mm de 124 granos disparado a una velocidad de desde aproximadamente 427 m/s hasta aproximadamente 445 m/s (1430 pies/segundo (fps)  $\pm$  30 fps). Esto no quiere decir que todos los materiales compuestos fibrosos o artículos de la invención tendrán una densidad de área de  $9,8 \text{ kg/m}^2$  (2,0 psf), ni que todos los materiales compuestos fibrosos o artículos de la invención tendrán una BFS de 8 mm frente a un proyectil FMJ RN de este tipo a dicha velocidad. Esto solo identifica que los materiales compuestos fabricados según los procesos de la invención están caracterizados porque cuando se fabrican para dar un panel de  $9,8 \text{ kg/m}^2$  (2,0 psf), ese panel de  $9,8 \text{ kg/m}^2$  (2,0 psf) tendrá una BFS de menos de aproximadamente 8 mm frente a un proyectil FMJ RN de este tipo a dicha velocidad. También debe entenderse que los términos BFS, deformación en lado trasero, huella de traumatismo y traumatismo de fuerza contorneada no son medidas de la profundidad de depresión del material compuesto debido al impacto de un proyectil, sino que más bien son medidas de la profundidad de depresión en un material de refuerzo o al interior del cuerpo de un usuario debido al impacto de un proyectil. Esto es particularmente relevante para el estudio de una armadura dura, particularmente una armadura de casco, ya que la BFS de un casco se somete a prueba normalmente colocando un casco prototipo sobre una forma de cabeza metálica, sosteniéndose el casco sobre la forma de cabeza mediante un sistema de suspensión que separa el casco de la forma de cabeza en  $\frac{1}{2}$  pulgada (1,27 cm). Las secciones de la forma de cabeza se llenan con arcilla, y la profundidad de depresión en aquellas áreas de arcilla se mide como la BFS sin incluir la profundidad de espaciado de 1,27 cm ( $\frac{1}{2}$  pulgada) en la medición. Esto se hace con el propósito de correlacionar las pruebas de BFS de laboratorio con la BFS real experimentada por un soldado en un uso en campo, en el que un casco típico incorpora una desviación de 1,27 cm ( $\frac{1}{2}$  pulgada) típica con respecto a la cabeza, debido al relleno interior del casco o un sistema de suspensión/arnés de retención. La BFS de una armadura blanda, por otro lado, se somete a prueba convencionalmente colocando la armadura directamente sobre la superficie de arcilla sin espaciado, lo que es consistente con su posición en el uso de campo real. Por consiguiente, las mediciones de profundidad de BFS están en relación con el método de prueba usado, y cuando se comparan mediciones de profundidad de BFS, es necesario identificar si el método de prueba usado requería la colocación de la muestra de prueba directamente sobre un material de refuerzo o espaciado del material de refuerzo o no. A este respecto, las pruebas de BFS de los materiales compuestos fibrosos de la invención se midieron todas con un espacio de 1,27 cm ( $\frac{1}{2}$  pulgada) entre la muestra de  $9,8 \text{ kg/m}^2$  (2,0 psf) y un material de refuerzo de arcilla. En las realizaciones preferidas de la invención, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una huella en lado trasero más preferida de menos de aproximadamente 7 mm cuando impactan en los mismos un proyectil FMJ de 9 mm, de 124 granos, disparado a una velocidad de desde aproximadamente 427 m/s hasta aproximadamente 445 m/s en las condiciones de disparo de proyectil de la norma NIJ 0101.04, más preferiblemente de menos de aproximadamente 6 mm, más preferiblemente de menos de aproximadamente 5 mm, más preferiblemente de menos de aproximadamente 4 mm, más preferiblemente de menos de aproximadamente 3 mm, más preferiblemente de menos de aproximadamente 2 mm y lo más preferiblemente tienen una huella en lado trasero de menos de aproximadamente 1 mm cuando impacta en los mismos un proyectil FMJ RN de 9 mm, de 124 granos (una bala que comprende aproximadamente el 90% de cobre y el 10% de cinc excluyendo la base), disparado a una velocidad de desde aproximadamente 427 m/s hasta aproximadamente 445 m/s. Someter a prueba la BFS frente a un proyectil FMJ RN de 9 mm, de 124 granos, disparado a una velocidad de desde aproximadamente 427 m/s hasta aproximadamente 445 m/s es común en la técnica.

Dichos materiales compuestos fibrosos que consiguen estos valores de BFS comprenden cada uno una pluralidad de capas de fibras juntadas, comprendiendo cada capa de fibras fibras que tienen superficies que están cubiertas al menos parcialmente con un material polimérico, estando dichas fibras predominantemente libres de un acabado superficial de fibra de modo que dicho material polimérico está predominantemente en contacto directo con las superficies de fibra, y tienen un módulo de almacenamiento dinámico a una temperatura ambiental de  $25^\circ\text{C}$  ( $77^\circ\text{F}$ ) de al menos aproximadamente 0,8 GPa (aproximadamente  $8,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), preferiblemente de al menos aproximadamente 0,85 GPa (aproximadamente  $8,5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,9 GPa (aproximadamente  $9,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,95 GPa (aproximadamente  $9,5 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1,0 GPa (aproximadamente  $10,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1,2 GPa (aproximadamente  $12,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1,5 GPa (aproximadamente  $15,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), más preferiblemente de al menos aproximadamente 2,0 GPa (aproximadamente  $20,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 2,5 GPa (aproximadamente  $25,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) sometido a prueba en una muestra que tiene las dimensiones mencionadas anteriormente. Dichos materiales compuestos fibrosos que consiguen tanto estos valores de BFS como tales propiedades de módulo de almacenamiento dinámico también presentan preferiblemente una  $V_{50}$  frente a un proyectil que simula un fragmento de 17 granos (FSP) de al menos aproximadamente 1750 pies/s (fps) (533,40 m/s), más preferiblemente de al menos aproximadamente 1800 fps (548,64 m/s), incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente 1850 fps (563,88 m/s) y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 1900 fps (579,12 m/s). Todos los valores  $V_{50}$  anteriores son para paneles de armadura que tienen

una densidad de área del material compuesto de aproximadamente 1,0 lbs/pie<sup>2</sup> (psf) (4,88 kg/m<sup>2</sup> (ksm)). Todos los valores de BFS anteriores son para paneles de armadura que tienen una densidad de área del material compuesto de aproximadamente 2,0 lbs/pie<sup>2</sup> (psf) (7,96 kg/m<sup>2</sup> (ksm)). Como con la BFS, esto no quiere decir que todos los materiales compuestos fibrosos o artículos de la invención tendrán una densidad de área particular, ni que todos los materiales compuestos fibrosos o artículos de la invención tendrán una V<sub>50</sub> frente a un FSP de 17 granos de al menos aproximadamente 533 m/s (aproximadamente 1750 pies/s). Esto solo identifica que los materiales compuestos fabricados según los procesos de la invención están caracterizados porque cuando se fabrican para dar un panel de 4,88 kg/m<sup>2</sup> (1,0 psf), ese panel de 4,88 kg/m<sup>2</sup>(1,0 psf) tendrá una V<sub>50</sub> frente a un FSP de 17 granos de al menos aproximadamente 533 m/s (aproximadamente 1750 pies/s).

Los materiales compuestos y capas de fibras formados en el presente documento son preferiblemente materiales compuestos con resistencia balística formados a partir de fibras poliméricas de alto módulo de tracción, de alta resistencia. Lo más preferiblemente, las fibras comprenden fibras de alto módulo de tracción, de alta resistencia, que son útiles para la formación de materiales y artículos con resistencia balística. Tal como se usa en el presente documento, una "fibra de alto módulo de tracción, de alta resistencia" es una que tiene una tenacidad preferida de al menos aproximadamente 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de al menos aproximadamente 150 g/denier o más, y preferiblemente una energía de rotura de al menos aproximadamente 8 J/g o más, cada uno medido según la norma ASTM D2256. 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 estrés de tracción expresado como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de un espécimen no sometido a estrés. El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativa de su resistencia a la deformación. El término "módulo de tracción" se refiere a la relación del cambio en la tenacidad, expresada en gramos de fuerza por denier (g/d) con el cambio en la tensión, expresada como fracción de la longitud de fibra original (pulgada/pulgada).

Los polímeros que forman las fibras son preferiblemente fibras de alto módulo de tracción, de alta resistencia, adecuadas para la fabricación de materiales compuestos/materiales textiles con resistencia balística. Los materiales de fibra de alto módulo de tracción, de alta resistencia, particularmente adecuados que son particularmente adecuados para la formación de materiales compuestos y artículos con resistencia balística incluyen fibras de poliolefina, incluyendo polietileno de alta densidad y baja densidad. Se prefieren particularmente fibras de poliolefina de cadena extendida, tales como fibras de polietileno de alto peso molecular, altamente orientadas, particularmente fibras de polietileno de peso molecular ultraalto, y fibras de polipropileno, fibras de polipropileno de peso molecular particularmente ultraalto. También son adecuadas las fibras de aramida, particularmente fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de poli(tereftalato de etileno), fibras de poli(naftalato de etileno), fibras de poli(alcohol vinílico) de cadena extendida, fibras de poli(acrilonitrilo de cadena extendida), fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido y otras fibras de varillas rígidas tales como fibras M5®. Cada uno de estos tipos de fibra se conoce convencionalmente en la técnica. También son adecuados para producir fibras poliméricas los copolímeros, polímeros de bloque y combinaciones de los materiales anteriores.

Los tipos de fibra más preferidos para materiales textiles con resistencia balística incluyen fibras de polietileno, particularmente fibras de polietileno de cadena extendida, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de copoliéster de cristal líquido, fibras de polipropileno, particularmente fibras de polipropileno de cadena extendida altamente orientadas, fibras de poli(alcohol vinílico), fibras de poli(acrilonitrilo) y otras fibras de varillas rígidas, particularmente fibras M5®. Específicamente, las fibras más preferidas son fibras de aramida.

En el caso del polietileno, las fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida que tienen pesos moleculares de al menos 500.000, preferiblemente de al menos un millón y más preferiblemente de entre dos millones y cinco millones. Tales fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE) pueden hacerse crecer en proceso de hilatura en disolución tales como los descritos en la patente estadounidense 4.137.394 o 4.356.138 o pueden hilarse a partir de una disolución para formar una estructura de gel, tal como se describe en la patente estadounidense 4.551.296 y 5.006.390. Un tipo de fibra particularmente preferido para su uso en la invención son fibras de polietileno vendidas bajo la marca comercial SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® se conocen ampliamente en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 4.623.547 y 4.748.064. Además de polietileno, otro tipo de fibra de poliolefina útil es polipropileno (fibras o cintas), tal como fibras TEGRIS® disponibles comercialmente de Milliken & Company de Spartanburg, Carolina del Sur.

También se prefieren particularmente las fibras de aramida (poliamida aromática) o de para-aramida. Estas están disponibles comercialmente y se describen, por ejemplo, en la patente estadounidense 3.671.542. Por ejemplo, DuPont produce comercialmente filamentos de poli(p-fenilentereftalamida) útiles bajo la marca comercial de KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenilenoisofotalamida) producidas comercialmente por DuPont bajo la marca comercial NOMEX® y las fibras producidas comercialmente por Teijin bajo la marca comercial TWARON®; las fibras de aramida producidas comercialmente por Kolon Industries, Inc. de Corea bajo la marca comercial HERACRON®; las fibras de p-aramida SVM™ y RUSAR™ que se producen comercialmente por Kamensk Volokno JSC de Rusia y fibras de p-aramida ARMOS™ producidas comercialmente por JSC Chim Volokno de Rusia.

Las fibras de polibenzazol adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles comercialmente y se dan a conocer, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 5.286.833, 5.296.185, 5.356.584, 5.534.205 y 6.040.050. Las fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención están disponibles comercialmente y se dan a conocer, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 3.975.487; 4.118.372 y 4.161.470. Las fibras de polipropileno adecuadas incluyen fibras de polipropileno de cadena extendida (ECP) altamente orientadas tal como se describe en la patente estadounidense 4.413.110. Fibras de poli(alcohol vinílico) (PV-OH) adecuadas se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 4.440.711 y 4.599.267. Se dan a conocer fibras de poliacrilonitrilo (PAN) adecuadas, por ejemplo, en la patente estadounidense 4.535.027. Cada uno de estos tipos de fibra se conoce convencionalmente y está ampliamente disponible comercialmente.

Las fibras M5® se forman a partir de piridobisimidazol-2,6-diilo-(2,5-dihidroxi-p-fenileno) y se fabrican por Magellan Systems International de Richmond, Virginia y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 5.674.969, 5.939.553, 5.945.537 y 6.040.478. También son adecuadas combinaciones de todos los materiales anteriores, todos los cuales están disponibles comercialmente. Por ejemplo, las capas fibrosas pueden estar formas por una combinación de una o más de fibras de aramida, fibras de UHMWPE (por ejemplo, fibras SPECTRA®), fibras de carbono, etc., así como fibra de vidrio y otros materiales de menor rendimiento. Sin embargo, los valores de BFS y  $V_{50}$  pueden variar según el tipo de fibra.

Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado, tal como, por ejemplo, de 50 a aproximadamente 3000 denier, más preferiblemente de desde aproximadamente 200 hasta 3000 denier, todavía más preferiblemente de desde aproximadamente 650 hasta aproximadamente 2000 denier y lo más preferiblemente de desde aproximadamente 800 hasta aproximadamente 1500 denier. La selección se rige por consideraciones de efectividad balística y coste. Las fibras más finas son más costosas de fabricar y trenzar, pero pueden producir una mayor efectividad balística por unidad de peso.

Tal como se estableció anteriormente, una fibra de alto módulo de tracción, de alta resistencia, es una que tiene una tenacidad preferida de aproximadamente 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de aproximadamente 150 g/denier o más y una energía de rotura preferida de aproximadamente 8 J/g o más, cada uno medido según la norma ASTM D2256. En la realización preferida de la invención, la tenacidad de las fibras debe ser de aproximadamente 15 g/denier o más, preferiblemente de aproximadamente 20 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 25 g/denier, todavía más preferiblemente de aproximadamente 30 g/denier o más, todavía más preferiblemente de aproximadamente 37 g/denier o más, todavía más preferiblemente de aproximadamente 40 g/denier o más, todavía más preferiblemente de aproximadamente 45 g/denier o más, todavía más preferiblemente de aproximadamente 50 g/denier o más, todavía más preferiblemente de aproximadamente 55 g/denier o más y lo más preferiblemente de aproximadamente 60 g/denier o más. Las fibras preferidas también tienen un módulo de tracción preferido de aproximadamente 300 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 400 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 500 g/denier o más, más preferiblemente de aproximadamente 1.000 g/denier o más y lo más preferiblemente de aproximadamente 1.500 g/denier o más. Las fibras preferidas tienen también una energía de rotura preferida de aproximadamente 15 J/g o más, más preferiblemente de aproximadamente 25 J/g o más, más preferiblemente de aproximadamente 30 J/g o más y lo más preferiblemente tienen una energía de rotura de aproximadamente 40 J/g o más. Estas propiedades de alta resistencia combinadas pueden obtenerse empleando procesos ampliamente conocidos. Las patentes estadounidenses 4.413.110, 4.440.711, 4.535.027, 4.457.985, 4.623.547, 4.650.710 y 4.748.064 comentan en general la formación de fibras de polietileno de cadena extendida, de alta resistencia, preferidas. Tales métodos, incluyendo los procesos de fibra de gel o de crecimiento en disolución, se conocen ampliamente en la técnica. También se conocen convencionalmente en la técnica métodos de formación de cada uno de los otros tipos de fibras preferidos, incluyendo fibras de para-aramida, y las fibras están disponibles comercialmente. Los materiales compuestos fibrosos de la invención también comprenden preferiblemente fibras que tienen una densidad de área de fibra de aproximadamente  $1,7 \text{ g/cm}^3$  o menos.

Tras eliminar al menos una parte del acabado superficial de fibra de las superficies de fibra según se desee, y tras tratar opcionalmente las superficies de fibra en condiciones efectivas para potenciar la adsorbabilidad de un adsorbato aplicado posteriormente en las superficies de fibra, entonces se aplica opcionalmente un adsorbato sobre al menos una parte de al menos algunas de las fibras. Tal como se usa en el presente documento, el término "adsorción" (o "adsorbabilidad" o "adsorber") pretende abarcar de manera amplia tanto la fisiorción como la quimisorción de cualquier material (sólido, líquido, gas o plasma) en la superficie de fibra, definiéndose la "fisiorción" en el presente documento como la unión física de un material en una superficie de fibra y definiéndose la "quimisorción" en el presente documento como la unión química de un material en una superficie de fibra, produciéndose una reacción química en la superficie de fibra expuesta (es decir el adsorbante). El término "adsorción" tal como se usa en el presente documento pretende incluir cualquier medio posible de acoplamiento, adhesión o unión de un material a una superficie de sustrato, física o químicamente, sin limitación, incluyendo medios para aumentar la humectación de fibras/adhesión de fibras en matrices poliméricas. Esto incluye expresamente la adhesión o el recubrimiento de cualquier material sólido, líquido o gaseoso en las superficies de fibra, incluyendo cualquier monómero, oligómero, polímero o resina, e incluyendo la aplicación de cualquier material orgánico o material inorgánico sobre las superficies de fibra. A este respecto, la definición de "adsorbato" tampoco

pretende ser limitativa e incluye expresamente todos los polímeros útiles como materiales aglutinantes poliméricos, resinas o materiales de matriz polimérica. Sin embargo, para los propósitos de esta invención, la clase de adsorbatos útiles excluye expresamente los materiales que no tienen propiedades de unión, incluyendo sustancias de acabado superficial de fibra tales como materiales de acabado de hilatura, que no son materiales aglutinantes que tengan propiedades de unión y que, por el contrario, se eliminan específicamente de las superficies de fibra según la invención.

Para los propósitos de la invención, la aplicación de un adsorbato de material aglutinante polimérico, tal como una resina, se requiere para conseguir un material compuesto que tiene el módulo de almacenamiento dinámico deseado. Por consiguiente, las fibras que forman los materiales textiles tejidos o no tejidos de la invención se recubren con o se impregnan con un material aglutinante polimérico. El material aglutinante polimérico recubre o bien parcialmente o bien sustancialmente las fibras individuales de las capas de fibras, preferiblemente recubriendo sustancialmente cada una de las fibras individuales de cada capa de fibras. El material aglutinante polimérico también se conoce comúnmente en la técnica como material de "matriz polimérica" y estos términos se usan de manera intercambiable en el presente documento. Estos términos se conocen convencionalmente en la técnica y describen un material que une las fibras entre sí o bien mediante sus características adhesivas inherentes o bien tras someterse a condiciones de calor y/o presión ampliamente conocidas. Un material de "matriz polimérica" o "aglutinante polimérico" de este tipo también puede proporcionar un material textil con otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones medioambientales perjudiciales, así que puede ser deseable recubrir las fibras con un material aglutinante de este tipo incluso cuando sus propiedades de unión no son importantes, tal como con materiales textiles tejidos.

Los materiales aglutinantes poliméricos adecuados incluyen tanto materiales elastoméricos de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Tal como se usa en todo el presente documento, el término módulo de tracción significa el módulo de elasticidad medido según la norma ASTM 2256 para una fibra y según la norma ASTM D638 para un material aglutinante polimérico. Un aglutinante de bajo o alto módulo puede comprender una variedad de materiales poliméricos y no poliméricos. Un aglutinante polimérico preferido comprende un material elastomérico de bajo módulo. Para los propósitos de esta invención, un material elastomérico de bajo módulo tiene un módulo de tracción medido a aproximadamente 6.000 psi (41,4 MPa) o menos según los procedimientos de prueba de la norma ASTM D638. Un polímero de bajo módulo tiene preferiblemente, el módulo de tracción del elastómero es de aproximadamente 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente de aproximadamente 2400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente de 1200 psi (8,23 MPa) o menos, y lo más preferiblemente es de aproximadamente 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del elastómero es preferiblemente de menos de aproximadamente  $0^{\circ}\text{C}$ , más preferiblemente de menos de aproximadamente  $-40^{\circ}\text{C}$  y lo más preferiblemente de menos de aproximadamente  $-50^{\circ}\text{C}$ . El elastómero también tiene un alargamiento de rotura preferido de al menos aproximadamente el 50%, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 100% y lo más preferiblemente tiene un alargamiento de rotura de al menos aproximadamente el 300%.

Una amplia variedad de materiales y formulaciones que tienen un bajo módulo pueden utilizarse como aglutinante polimérico. Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos, poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, poliamidas (útiles con algunos tipos de fibras), acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonatos, y combinaciones de los mismos, así como otros polímeros y copolímeros de bajo módulo que puedan curarse por debajo del punto de fusión de la fibra. También se prefieren las combinaciones de diferentes materiales elastoméricos, o combinaciones de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

Son particularmente útiles los copolímeros de bloque de dienos y monómeros aromáticos de vinilo conjugados. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dieno conjugados preferidos. El estireno, viniltolueno y t-butilestireno 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 tribloque simples del tipo A-B-A, copolímeros de múltiples bloques del tipo  $(AB)_n$  ( $n=2-10$ ) o copolímeros de configuración radial del tipo  $R-(BA)_x$  ( $x=3-150$ ); 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 se producen comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. También son útiles las dispersiones de resina de copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) vendidas bajo la marca comercial PRINLIN® y disponibles comercialmente de Henkel Technologies, con sede en Düsseldorf, Alemania. Los polímeros de aglutinante polimérico de bajo particularmente preferidos comprenden copolímeros de bloque estirénicos vendidos bajo la marca comercial KRATON® producida comercialmente por Kraton Polymers. Un material aglutinante polimérico particularmente preferido comprende un copolímero de bloque de poliéstereno-poliisopreno-poliéstereno vendido bajo la marca comercial KRATON®.

Aunque los materiales aglutinantes de matriz polimérica de bajo módulo son los más útiles para la formación de una armadura flexible, tal como chalecos con resistencia balística, en el presente documento se prefieren

particularmente materiales rígidos, de alto módulo, útiles para formar artículos de armadura dura, tales como cascos. Los materiales rígidos, de alto módulo, preferidos tienen generalmente un módulo de tracción inicial mayor de 41,4 MPa (6.000 psi). Los materiales aglutinantes poliméricos rígidos, de alto módulo, preferidos útiles en el presente documento incluyen poliuretanos (a base tanto de éter como de éster), epoxis, poliacrilatos, polímeros fenólicos/de polivinilbutiral (PVB), polímeros de éster vinílico, copolímeros de bloque de estireno-butadieno, así como mezclas de polímeros tales como éster vinílico y ftalato de dialilo o fenolformaldehído y polivinilbutiral. Un material aglutinante polimérico rígido particularmente preferido para su uso en esta invención es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados carbono-carbono tal como metiletilcetona, y que presenta un alto módulo de tracción cuando se cura a al menos aproximadamente  $1 \times 10^6$  psi (6895 MPa) medido según la norma ASTM D638. Materiales aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente estadounidense 6.642.159. El aglutinante polimérico, si es un material de bajo módulo o un material de alto módulo, también puede incluir cargas tales como negro de carbón o sílice, puede diluirse con aceites, o puede vulcanizarse mediante azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación tal como se conoce ampliamente en la técnica.

De la manera más específica se prefieren resinas polares o polímeros polares, particularmente poliuretanos dentro del intervalo de materiales tanto blandos como rígidos a un módulo de tracción que oscila entre aproximadamente 2.000 psi (13,79 MPa) y aproximadamente 8.000 psi (55,16 MPa). Los poliuretanos preferidos se aplican como dispersiones de poliuretano acuosas que de la manera más preferible, pero no necesariamente, están libres de codisolvente. Esto incluye dispersiones de poliuretano aniónicas acuosas, dispersiones de poliuretano catiónicas acuosas y dispersiones de poliuretano no iónicas acuosas. Se prefieren particularmente dispersiones de poliuretano aniónicas acuosas; dispersiones de poliuretano alifáticas acuosas, y las más preferidas son las dispersiones de poliuretano alifáticas, aniónicas, acuosas, todas las cuales son preferiblemente dispersiones libres de codisolvente. Esto incluye dispersiones de poliuretano a base de poliéster aniónicas acuosas; dispersiones de poliuretano a base de poliéster alifáticas acuosas; y dispersiones de poliuretano a base de poliéster alifáticas, aniónicas, acuosas, todas las cuales son preferiblemente dispersiones libres de codisolvente. Esto incluye también dispersiones de poliéter-poliuretano aniónicas acuosas; dispersiones de poliuretano a base de poliéter alifáticas acuosas; y dispersiones de poliuretano a base de poliéter alifáticas, aniónicas, acuosas, todas las cuales son preferiblemente dispersiones libres de codisolvente. De manera similar, se prefieren todas las variaciones correspondientes (a base de poliéster; a base de poliéster alifáticas; a base de poliéter; a base de poliéter alifáticas, etc.) de dispersiones catiónicas acuosas y no iónicas acuosas. La más preferida es una dispersión de poliuretano alifática que tiene un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 4,83 MPa (aproximadamente 700 psi) o más, con un intervalo particularmente preferido de 4,83 MPa a aproximadamente 20,7 MPa (de 700 psi a aproximadamente 3000 psi). Se prefieren más las dispersiones de poliuretano alifáticas que tienen un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 6,89 MPa (aproximadamente 1000 psi) o más, y todavía más preferiblemente de aproximadamente 7,58 MPa (aproximadamente 1100 psi) o más. La más preferida es una dispersión de poliuretano aniónica a base de poliéter, alifática, que tiene un módulo de 6,89 MPa (1000 psi) o más, preferiblemente de 7,58 MPa (1100 psi) o más.

Las propiedades de rigidez, impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de la invención se ven afectadas por el módulo de tracción del polímero de aglutinante polimérico que recubre las fibras. Por ejemplo, la patente estadounidense 4.623.574 da a conocer que los materiales compuestos reforzados con fibra construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tracción de menos de aproximadamente 6.000 psi (41.300 kPa) tienen propiedades balísticas superiores en comparación tanto con materiales compuestos construidos con polímeros de módulo superior como en comparación con la misma estructura de fibras sin un material aglutinante polimérico. Sin embargo, los polímeros de material aglutinante polimérico de bajo módulo de tracción también proporcionan materiales compuestos de menor rigidez. Además, en ciertas aplicaciones, particularmente aquellas en las que un material compuesto tiene que funcionar tanto en modo antibalas como en modo estructural, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de polímero de aglutinante polimérico que debe usarse variará dependiendo del tipo de artículo que deba formarse a partir de los materiales compuestos de la invención. Con el fin de conseguir un compromiso en ambas propiedades, un aglutinante polimérico adecuado puede combinar materiales tanto de bajo módulo como de alto módulo para formar un único aglutinante polimérico.

El material aglutinante polimérico puede aplicarse o bien simultáneamente o bien secuencialmente a una pluralidad de fibras dispuestas como malla de fibras (por ejemplo, una serie paralela o un fieltro) para formar una malla recubierta, aplicada a un material textil tejido para formar un material textil tejido recubierto, o como otra disposición, para impregnar de ese modo las capas de fibras con el aglutinante. Tal como se usa en el presente documento, el término "impregnado con" es sinónimo a "incrustado en" así como "recubierto con" o aplicado de otro modo con el recubrimiento difundiendo el material aglutinante al interior de la capa de fibras y no está simplemente en una superficie de las capas de fibras. El material polimérico también puede aplicarse sobre al menos una serie de fibras que no forma parte de una malla de fibras, seguido de trenzar las fibras para dar un material textil tejido o seguido de la formulación de un material textil no tejido siguiendo los métodos descritos previamente en el presente documento. Técnicas de formación de hojas, capas y materiales textiles de fibras tejidos y no tejidos se conocen ampliamente en la técnica.

Aunque no se requiere, las fibras que forman capas de fibras tejidas se recubren al menos parcialmente con un aglutinante polimérico, seguido de una etapa de consolidación similar a la llevada a cabo con capas de fibras no tejidas. Una etapa de consolidación de este tipo puede llevarse a cabo para fusionar múltiples capas de fibras tejidas entre sí, o para fusionar adicionalmente el aglutinante con las fibras de dicho material textil tejido. Por ejemplo, una pluralidad de capas de fibras tejidas no tienen necesariamente que consolidarse, y pueden acoplarse mediante otros medios, tal como con un adhesivo convencional, o mediante costura.

Generalmente es necesario un recubrimiento de aglutinante polimérico para fusionar de manera eficiente, es decir consolidar, una pluralidad de hojas de fibras no tejidas. El material aglutinante polimérico puede aplicarse sobre toda el área superficial de las fibras individuales o solo sobre un área superficial parcial de las fibras. Lo más preferiblemente, el recubrimiento del material aglutinante polimérico se aplica sobre sustancialmente toda el área superficial de cada fibra individual que forma una capa de fibras de la invención. Cuando una capa de fibras comprende una pluralidad de hilos, cada fibra que forma una única hebra de hilo está recubierta preferiblemente con el material aglutinante polimérico.

Cualquier método de aplicación apropiado puede utilizarse para aplicar el material aglutinante polimérico y el término "recubierto" no pretende limitar el método mediante el cual se aplica sobre los filamentos/fibras. El material aglutinante polimérico se aplica directamente sobre las superficies de fibra usando cualquier método apropiado que se determine fácilmente por un experto en la técnica, y el aglutinante se difunde entonces normalmente al interior de la capa de fibras tal como se comenta en el presente documento. Por ejemplo, los materiales aglutinantes poliméricos pueden aplicarse en forma de disolución, emulsión o dispersión mediante pulverización, extrusión o recubrimiento con rodillo de una disolución del material polimérico sobre superficies de fibra, comprendiendo una parte de la disolución el polímero o los polímeros deseados y comprendiendo una parte de la disolución un disolvente que puede disolver o dispersar el polímero o polímeros, seguido de secado. Alternativamente, el material aglutinante polimérico puede extruirse sobre las fibras usando técnicas conocidas convencionalmente, tales como a través de una boquilla de ranura, o a través de otras técnicas tales como sistemas de grabado directo, de varillas Meyer y de cuchillas de aire, que se conocen ampliamente en la técnica. Otro método es aplicar un polímero puro del material aglutinante sobre fibras o bien como un líquido, o bien como un sólido pegajoso o bien partículas en suspensión o como lecho fluidizado. Alternativamente, el recubrimiento puede aplicarse como disolución, emulsión o dispersión en un disolvente adecuado que no afecta adversamente a las propiedades de fibras a la temperatura de aplicación. Por ejemplo, las fibras pueden transportarse a través de una disolución del material aglutinante polimérico para recubrir sustancialmente las fibras y entonces secarse.

En otra técnica de recubrimiento, las fibras pueden sumergirse en un baño de una disolución que contiene el material aglutinante polimérico disuelto o dispersado en un disolvente adecuado, y entonces secarse a través de evaporación o volatilización del disolvente. Este método recubre preferiblemente al menos parcialmente cada fibra individual con el material polimérico, preferiblemente recubriendo o encapsulando sustancialmente cada una de las fibras individuales y cubriendo toda o sustancialmente toda el área superficial de filamentos/fibras con el material aglutinante polimérico. El procedimiento de inmersión puede repetirse varias veces según se requiera para colocar una cantidad deseada de material polimérico sobre las fibras.

Pueden usarse otras técnicas para aplicar un recubrimiento a las fibras, incluyendo el recubrimiento de un precursor de fibra de gel cuando sea apropiado, tal como haciendo pasar la fibra de gel a través de una disolución del recubrimiento polimérico apropiado en condiciones para obtener el recubrimiento deseado. Alternativamente, las fibras pueden extruirse en un lecho fluidizado de un polvo polimérico apropiado.

Aunque es necesario que las fibras se recubran con un aglutinante polimérico tras la eliminación al menos parcial del acabado superficial de fibra, y preferiblemente tras un tratamiento superficial que potencia la adsorbabilidad de un adsorbato aplicado posteriormente en las superficies de fibra, las fibras pueden recubrirse con el aglutinante polimérico o bien antes o bien después de disponer las fibras en una o más hojas/capas, o antes o después de tejer las fibras para dar un material textil tejido. Pueden formarse materiales textiles tejidos usando técnicas que se conocen ampliamente en la técnica usando cualquier ligamento textil, tal como ligamento tafetán, sarga interrumpida, ligamento panamá, tejedura de raso, ligamento sarga y similares. O bien antes o bien después de trenzado, las fibras individuales de cada material textil tejido pueden recubrirse o no con el material aglutinante polimérico. Normalmente, el trenzado de materiales textiles se realiza antes de recubrir las fibras con el aglutinante polimérico, impregnándose los materiales textiles tejidos de ese modo con el aglutinante. Sin embargo, la invención no pretende estar limitada por la fase en la que se aplica el aglutinante polimérico a las fibras, ni por los medios usados para aplicar el aglutinante polimérico.

Se conocen ampliamente en la técnica métodos para la producción de materiales textiles no tejidos. En las realizaciones preferidas en el presente documento, una pluralidad de fibras se disponen en al menos una serie, disponiéndose normalmente como malla de fibras que comprende una pluralidad de fibras alineadas en una serie unidireccional, sustancialmente paralela. Tal como se estableció previamente, en un proceso típico para formar hojas de fibras alineadas unidireccionalmente no tejidas, se suministran haces de fibras desde una cántara y se conducen a través de guías y una o más barras esparcidoras a un peine de colimación, seguido de recubrimiento de las fibras con un material aglutinante polimérico. Un haz de fibras típico tendrá desde aproximadamente 30 hasta

aproximadamente 2000 fibras individuales. Las barras esparcidoras y el peine de colimación dispersan y esparcen las fibras agrupadas, reorganizándolas lado a lado de un modo coplanario. El esparcimiento de fibras ideal da como resultado que los filamentos individuales o las fibras individuales se sitúan unos junto a otros en un único plano de fibras, formando una serie paralela, sustancialmente unidireccional, de fibras sin solapamiento de fibras entre sí. En este punto, la eliminación del acabado superficial de fibra antes de o durante esta etapa de esparcimiento puede potenciar y acelerar el esparcimiento de las fibras en una serie paralela de este tipo.

Tras recubrir las fibras con el material aglutinante, las fibras recubiertas se conforman para dar capas de fibras no tejidas que comprenden una pluralidad de hojas de fibras no tejidas, solapantes, que se consolidan para dar un elemento monolítico, de una única capa. En una estructura textil no tejida preferida de la invención, se forman una pluralidad de uncintas solapantes, apiladas, situándose las fibras paralelas de cada hoja individual (uncinta) ortogonalmente con respecto a las fibras paralelas de cada hoja individual adyacente en relación con la dirección de fibra longitudinal de cada hoja individual. La pila de hojas de fibras no tejidas solapantes se consolida bajo calor y presión, o adhiriendo los recubrimientos de hojas de fibras individuales, para formar un elemento monolítico, de una única capa, que también se ha denominado en la técnica red consolidada, de una única capa, describiendo una "red consolidada" una combinación consolidada (fusionada) de hojas de fibras con el aglutinante/la matriz polimérica. Los artículos de la invención también pueden comprender combinaciones consolidadas híbridas de materiales textiles tejidos y materiales textiles no tejidos, así como combinaciones de materiales textiles no tejidos formados a partir de hojas de fibras unidireccionales y materiales textiles de fieltro no tejidos.

Lo más normalmente, las capas de fibras o materiales textiles no tejidos incluyen desde 1 hasta aproximadamente 6 hojas, pero pueden incluir hasta de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 hojas según se desee para diversas aplicaciones. El mayor número de hojas se traduce en una mayor resistencia balística, pero también un mayor peso. Por consiguiente, el número de hojas de fibras que forman un material compuesto de capas de fibras y/o material compuesto textil o un artículo de la invención varía dependiendo del uso último del material textil o artículo. Por ejemplo, en chalecos de armadura corporal para aplicaciones militares, con el fin de formar un material compuesto de artículo que consiga una densidad de área de 1,0 libra por pie cuadrado o menos ( $4,9 \text{ kg/m}^2$ ) deseada, pueden requerirse un total de aproximadamente 100 hojas (o capas) a aproximadamente 50 hojas individuales (o capas), pudiendo ser las hojas/capas materiales textiles tejidos, tricotados, afieltrados o no tejidos (con fibras orientadas en paralelo u otras disposiciones) formados a partir de las fibras de alta resistencia descritas en el presente documento. En otra realización, los chalecos de armadura corporal para uso en cuerpos de seguridad pueden tener varias hojas/capas en base al nivel de amenaza según la norma NIJ. Por ejemplo, para un chaleco e nivel de amenaza IIIA según la norma NIJ, puede haber un total de 40 hojas. Para un nivel de amenaza según la norma NIJ inferior pueden emplearse menos hojas/capas. La invención permite la incorporación de un mayor número de hojas de fibras para conseguir el nivel deseado de protección balística sin aumentar el peso del material textil en comparación con otras estructuras con resistencia balística conocidas.

Como se conoce convencionalmente en la técnica, se consigue una resistencia balística excelente cuando se aplican de manera cruzada hojas de fibras individuales de modo que la dirección de alineamiento de fibras de una hoja esté rotada un ángulo con respecto a la dirección de alineación de fibras de otra hoja. Lo más preferiblemente, la fibra hojas se aplican de manera cruzada ortogonalmente a ángulos de  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , pero hojas adyacentes pueden estar lineadas a prácticamente cualquier ángulo entre aproximadamente  $0^\circ$  y aproximadamente  $90^\circ$  con respecto a la dirección de fibra longitudinal de otra hoja. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco hojas puede tener hojas orientadas a  $0^\circ/45^\circ/90^\circ/45^\circ/0^\circ$  o a otros ángulos. Tales alineaciones unidireccionales rotadas se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.574; y 4.737.402.

Se conocen ampliamente métodos de consolidación de hojas de fibras para formar capas de fibras y materiales compuestos, tal como por los métodos descritos en la patente estadounidense 6.642.159. La consolidación puede producirse por medio de secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Pueden no ser necesarios calor y/o presión, ya que las fibras o capas textiles pueden simplemente pegarse entre sí, como es el caso en un proceso de laminación en húmedo. Normalmente, la consolidación se realiza situando las hojas de fibras individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para provocar que las hojas se combinen en un material textil unitario. La consolidación puede realizarse a temperaturas que oscilan entre aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $175^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre aproximadamente  $105^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $175^\circ\text{C}$ , y a presiones que oscilan entre aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) y aproximadamente 2500 psig (17 MPa), durante desde aproximadamente 0,01 segundos hasta aproximadamente 24 horas, preferiblemente desde aproximadamente 0,02 segundos hasta aproximadamente 2 horas. Cuando se calienta, es posible que pueda provocarse que el recubrimiento de aglutinante polimérico se pegue o fluya sin fundirse completamente. Sin embargo, generalmente, si se provoca que el material aglutinante polimérico (si es uno que puede fundirse) se funda, se requiere relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que si el material aglutinante solo se calienta hasta un punto de pegajosidad, normalmente se requiere más presión. Tal como se conoce convencionalmente en la técnica, la consolidación puede llevarse a cabo en un conjunto de calandrias, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave. De la manera más común, una pluralidad de mallas de fibras ortogonales se "pegan" junto con el aglutinante polímero y se hacen pasar a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y la resistencia del enlace. Además, las etapas de consolidación y de aplicación/unión de polímero pueden comprender dos etapas independientes o una única etapa de consolidación/laminación.

Alternativamente, la consolidación puede conseguirse moldeando bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se lleva a cabo a una presión de desde aproximadamente 50 psi (344,7 kPa) hasta aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa), más preferiblemente desde aproximadamente 100 psi (689,5 kPa) hasta aproximadamente 3.000 psi (20.680 kPa), lo más preferiblemente desde aproximadamente 150 psi (1.034 kPa) hasta aproximadamente 1.500 psi (10.340 kPa). El moldeo puede llevarse a cabo alternativamente a presiones superiores de desde aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa) hasta aproximadamente 15.000 psi (103.410 kPa), más preferiblemente desde aproximadamente 750 psi (5.171 kPa) hasta o aproximadamente 34.470 kPa (aproximadamente 5.000 psi), y más preferiblemente desde aproximadamente 6.895 kPa hasta aproximadamente 34.470 kPa (de aproximadamente 1.000 psi a aproximadamente 5.000 psi). La etapa de moldeo puede durar desde aproximadamente 4 segundos hasta aproximadamente 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas oscilan entre aproximadamente 200°F (~93°C) y aproximadamente 350°F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente 93°C hasta aproximadamente 149°C (de aproximadamente 200°F a aproximadamente 300°F) y lo más preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente 93°C hasta aproximadamente 138°C (de aproximadamente 200°F a aproximadamente 280°F). La presión a la que se moldean las capas de fibras y los materiales compuestos textiles de la invención tiene normalmente un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeo resultante. El moldeo a una presión superior produce generalmente materiales más rígidos, hasta un cierto límite. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el grosor y la composición de las hojas de fibras y el tipo de recubrimiento de aglutinante polimérico afectan también directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los materiales compuestos.

Aunque cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en el presente documento son similares, cada proceso es diferente. Particularmente, el moldeo es un proceso discontinuo y la consolidación es un proceso generalmente continuo. Además, el moldeo implica normalmente el uso de un molde, tal como un moldeo conformado o un molde con contramolde cuando se forma un panel plano, y no da como resultado necesariamente un producto plano. Normalmente la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, un conjunto de líneas de contacto de calandrias o como laminación en húmedo para producir materiales textiles de armadura corporal blandos (flexibles). El moldeo se reserva normalmente para la fabricación de una armadura dura, por ejemplo, placas rígidas. En cualquier proceso, las temperaturas, presiones y tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de recubrimiento de aglutinante polimérico, contenido de aglutinante polimérico, proceso usado y tipo de fibra.

Para producir un artículo textil que tenga propiedades de resistencia balística suficientes, el peso total del recubrimiento de matriz/aglutinante comprende preferiblemente desde aproximadamente el 2% hasta aproximadamente el 50% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 30%, más preferiblemente desde aproximadamente el 7% hasta aproximadamente el 20% y lo más preferiblemente desde aproximadamente el 11% hasta aproximadamente el 16% en peso de las fibras más el peso del recubrimiento, siendo el 16% lo más preferido para materiales textiles no tejidos. Un contenido de aglutinante/matriz menor es apropiado para materiales textiles tejidos, siendo normalmente lo más preferido un contenido de aglutinante polimérico mayor de cero pero menor del 10% en peso de las fibras más el peso del recubrimiento. No se pretende que esto sea limitativo. Por ejemplo, en ocasiones se fabrican materiales textiles de aramida tejidos impregnados con PVB/fenólicos con un contenido de resina mayor de desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 30%, aunque normalmente se prefiere un contenido de aproximadamente el 12%.

Tras trenzar o consolidar las capas de fibras, puede acoplarse una capa de polímero termoplástico opcional a una o ambas de las superficies externas del material compuesto fibroso por medio de métodos convencionales. Los polímeros adecuados para la capa de polímero termoplástico incluyen de manera no exclusiva polímeros termoplásticos que pueden seleccionarse de manera no exclusiva del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliésteres (particularmente poli(tereftalato de etileno) (PET) y copolímeros de PET), poliuretanos, polímeros de copolímeros de etileno-alcohol vinílico, copolímeros de etileno-octano, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, policarbonatos, poliestirenos, fluoropolímeros y similares, así como copolímeros y mezclas de los mismos, incluyendo etileno-acetato de vinilo (EVA) y etileno-ácido acrílico. También son útiles polímeros de caucho natural y sintético. De estas, se prefieren las capas de poliolefina y poliamida. La poliolefina preferida es un polietileno. Ejemplos no limitativos de polietilenos útiles son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad media lineal (LMDPE), polietileno de densidad muy baja lineal (VLDPE), polietileno de densidad ultrabaja lineal (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímeros y mezclas de los mismos. También son útiles mallas de poliamida SPUNFAB® disponibles comercialmente de Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca comercial registrada por Keuchel Associates, Inc.), así como mallas, redes y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™, disponibles comercialmente de Protechnic S.A. de Cernay, Francia. La capa de polímero termoplástico puede unirse a las superficies de material compuesto usando técnicas ampliamente conocidas, tales como laminación térmica. Normalmente, la laminación se realiza situando las capas individuales una sobre otra en condiciones de calor y presión suficientes para provocar que las capas se combinen para dar una película unitaria. Las capas individuales se sitúan una sobre otra, y la combinación se hace pasar entonces normalmente a través de la línea de contacto de un par de rodillos de laminación calentados mediante técnicas ampliamente conocidas en la técnica. El calentamiento con laminación puede llevarse a cabo a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 95°C y

aproximadamente 175°C, preferiblemente entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 175°C, a presiones que oscilan entre aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) y aproximadamente 100 psig (0,69 MPa), durante desde aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 36 horas, preferiblemente desde aproximadamente 30 segundos hasta aproximadamente 24 horas.

5 El grosor de los materiales textiles/materiales compuestos/capas de fibras individuales corresponderá al grosor de las fibras individuales y el número de capas de fibras incorporadas en un material textil. Un material textil tejido preferido tendrá un grosor preferido de desde aproximadamente 25 µm hasta aproximadamente 600 µm por capa, más preferiblemente desde aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente desde aproximadamente 75 µm hasta aproximadamente 255 µm por capa. Un material textil no tejido preferido, es decir una red consolidada, de una única capa, no tejida, tendrá un grosor preferido de desde aproximadamente 12 µm hasta aproximadamente 600 µm, más preferiblemente desde aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente desde aproximadamente 75 µm hasta aproximadamente 255 µm, incluyendo una red consolidada, de una única capa, normalmente dos hojas consolidadas (es decir dos uncintas). Cualquier capa de polímero termoplástico es preferiblemente muy delgada, teniendo grosores de capa preferidos de desde aproximadamente 1 µm hasta aproximadamente 250 µm, más preferiblemente desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 25 µm y lo más preferiblemente desde aproximadamente 5 µm hasta aproximadamente 9 µm. Mallas discontinuas tales como mallas no tejidas SPUNFAB® se aplican preferiblemente con un peso de base de 6 gramos por metro cuadrado (gsm). Aunque se prefieren tales grosores, debe entenderse que pueden producirse otros grosores para cumplir una necesidad particular y caen todavía dentro del alcance de la presente invención.

Los materiales textiles/materiales compuestos de la invención tendrán una densidad de área preferida antes de la consolidación/el moldeo de desde aproximadamente 20 gramos/m<sup>2</sup> (0,004 lb/pie<sup>2</sup> (psf)) hasta aproximadamente 1000 gsm (0,2 psf). Más preferiblemente, las densidades de área para los materiales textiles/materiales compuestos de esta invención antes de la consolidación/el moldeo oscilarán entre aproximadamente 30 gsm (0,006 psf) y aproximadamente 500 gsm (0,1 psf). La densidad de área más preferida para materiales textiles/materiales compuestos de esta invención oscilará entre aproximadamente 50 gsm (0,01 psf) y aproximadamente 250 gsm (0,05 psf) antes de la consolidación/el moldeo. Los artículos de la invención que comprenden múltiples capas de fibras apiladas unas sobre otras y consolidadas tendrán una densidad de área de material compuesto preferida de desde aproximadamente 1000 gsm (0,2 psf) hasta aproximadamente 40.000 gsm (8,0 psf), más preferiblemente desde aproximadamente 2000 gsm (0,40 psf) hasta aproximadamente 30.000 gsm (6,0 psf), más preferiblemente desde aproximadamente 3000 gsm (0,60 psf) hasta aproximadamente 20.000 gsm (4,0 psf) y lo más preferiblemente desde aproximadamente 3750 gsm (0,75 psf) hasta aproximadamente 15.000 gsm (3,0 psf). Un intervalo típico para artículos de material compuesto conformados para dar cascos es de desde aproximadamente 7.500 gsm (1,50 psf) hasta aproximadamente 12.500 gsm (2,50 psf).

Los materiales textiles de la invención pueden usarse en diversas aplicaciones para formar una variedad de diferentes artículos con resistencia balística usando técnicas ampliamente conocidas, incluyendo artículos de armadura blanda, flexibles, así como artículos de armadura dura, rígidos. Por ejemplo, técnicas adecuadas para formar artículos con resistencia balística se describen en, por ejemplo, las patentes estadounidenses 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 una armadura dura y productos intermedios de subconjuntos conformados o no conformados formados en el proceso de fabricación de artículos de armadura dura. Con armadura "dura" quiere decirse un artículo, tal como cascos, paneles para vehículos militares, o escudos protectores, que tienen una resistencia mecánica suficiente de modo que mantenga su rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de estrés y puede estar sin apoyos sin hundirse. Tales artículos duros se forman preferiblemente, pero no exclusivamente, usando un material aglutinante de alto módulo de tracción.

50 Las estructuras pueden cortarse en una pluralidad de láminas discretas y apilarse para la formación de un artículo o pueden conformarse para dar un precursor que se usa posteriormente para conformar un artículo. Tales técnicas se conocen ampliamente en la técnica. En una realización lo más preferida de la invención se proporcionan una pluralidad de capas de fibras, comprendiendo, cada una, una pluralidad consolidada de hojas de fibras, estando unido un polímero termoplástico a al menos una superficie externa de cada capa de fibras o bien antes, o bien durante o bien después de una etapa de consolidación que consolida la pluralidad de hojas de fibras, fusionándose posteriormente la pluralidad de capas de fibras mediante otra etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de fibras para dar un artículo de armadura o un subconjunto de un artículo de armadura.

60 Las propiedades de resistencia balística de los materiales compuestos fibrosos de la invención, incluyendo tanto la resistencia a la penetración balística como la huella en lado trasero, pueden medirse según técnicas ampliamente conocidas en la técnica.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

65

## Ejemplos

Se evaluó el impacto de la eliminación de acabado de fibra y opcionalmente otros tratamientos superficiales de fibra sobre el módulo de almacenamiento dinámico y el rendimiento de huella en lado trasero de diversos materiales compuestos, generando resultados identificados en la tabla 2 a continuación. Las técnicas de procesamiento de fibras se llevaron a cabo tal como sigue:

### Eliminación de acabado de fibra

- Una pluralidad de fibras multifilamento se desenrollaron de una pluralidad de bobinas de fibra (una bobina por fibra multifilamento) y entonces se hicieron pasar a través de un peine de colimación fijo para organizar las fibras en una malla de fibras espaciadas uniformemente. La malla de fibras se dirigió entonces a través de un baño de agua de empapado previo que contenía agua desionizada, con un tiempo de residencia aproximado de aproximadamente 18 segundos. Tras salir del baño de agua de empapado previo, las fibras se enjuagaron mediante un banco de 30 boquillas de agua. La presión de agua de cada boquilla de agua era de aproximadamente 0,29 MPa (42 psi) con una tasa de flujo de agua de aproximadamente 3,79 litros por minuto (0,5 galones por minuto) por boquilla. El agua que salía de las boquillas se conformó como un chorro relativamente plano y el ángulo de contacto del agua con las fibras era o bien de 0° o bien de 30° en relación con el ángulo de incidencia de la corriente que se emitía desde boquillas adyacentes. La temperatura del agua se midió como 28,9°C. Las velocidades lineales a través del baño de agua de empapado previo y a través del banco de boquillas de agua oscilaron entre aproximadamente 4 m/min y aproximadamente 20 m/min. El agua en el baño de empapado y el agua entregada a las boquillas se desionizó haciéndola pasar en primer lugar a través de un sistema desionizante independiente. Las fibras lavadas se secaron entonces y se transfirieron para su procesamiento adicional.
- La tabla 1 resume ejemplos representativos proporcionados únicamente para ilustrar cómo afectan ciertas variables de lavado a la cantidad de acabado eliminada de la fibra. Cada muestra consistía en 4 extremos agrupados entre sí en una bobina de muestra. Cada muestra se ejecutó para al menos 122 m (400 pies) lo que dio un total de 60 g de fibra por muestra. El % de residuo en la fibra representa una medición determinada gravimétricamente de la cantidad de acabado que queda en la fibra tras el lavado según las condiciones especificadas en la tabla. La medición gravimétrica se basa en una comparación con la cantidad de acabado presente en fibras de control sin lavar.

**TABLA 1**

Muestra	Estilo de boquilla	Presión de boquilla (psi)	Velocidad lineal (pies/min)	Salida de boquilla (gpm)	% de residuo en la fibra	Presión de boquilla (MPa)	Velocidad lineal (m/min)
I	A1	42	15	0,20	2,3	0,29	4,57
II	B1	30	15	0,29	2,4	0,21	4,57
III	C1	30	15	0,41	3,1	0,21	4,57
IV	C2	15	15	0,30	3,1	0,10	4,57
V	A2	42	15	0,20	4,0	0,29	4,57
VI	B2	30	15	0,29	4,1	0,21	4,57
VII	A3	56	50	0,23	5,0	0,39	15,2
VIII	C3	15	15	0,30	5,1	0,10	4,57
IX	A4	56	30	0,23	5,5	0,39	9,14
X	C4	30	15	0,41	5,9	0,21	4,57
XI	C5	34	30	0,44	5,9	0,23	9,14
XII	C6	34	60	0,44	6,2	0,23	18,3

### Tratamiento de corona

- Se hizo pasar de manera continua una malla de 45,7 cm (18 pulgadas) de anchura de fibras lavadas a través de un dispositivo de tratamiento de corona que tenía electrodos de 76,2 cm (30 pulgadas) de anchura a una velocidad de aproximadamente 4,57 m/min (15 pies/min), con el dispositivo de tratamiento de corona fijado a una potencia de 2 kW. Esto dio como resultado una distribución de potencia por el área de las fibras, medida en vatios/densidad, de 53 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (2000 W/(2,5 pies x 15-FPM) o 53 vatios/pie<sup>2</sup>/min) aplicada a las fibras. El tiempo de residencia de las fibras dentro del campo de corona era de aproximadamente 2 segundos. El tratamiento se llevó a cabo a presión atmosférica convencional.

Tratamiento de plasma

Se hizo pasar de manera continua una malla de 73,7 cm (29 pulgadas) de anchura de fibras lavadas a través de un dispositivo de tratamiento de plasma atmosférico (modelo: Enercon Plasma3 Station Model APT12DF-150/2, de Enercon Industries Corp., que tenía electrodos de 73,7 cm (29 pulgadas) de anchura) a una velocidad de aproximadamente 3,66 m/min (12 pies/min), con el dispositivo de tratamiento de plasma fijado a una potencia de 2 kW. Esto dio como resultado una distribución de potencia por el área de las fibras, medida en vatios/densidad, de 67 vatios/0,093 m<sup>2</sup>/min (2000 W/(29 pulgadas x 12-FPM) o 67 vatios/pie<sup>2</sup>/min) aplicada a las fibras. El tiempo de residencia de las fibras dentro del dispositivo de tratamiento de plasma era de aproximadamente 2 segundos. El tratamiento se llevó a cabo a presión atmosférica convencional.

Medición del módulo de almacenamiento dinámico

En todos los ejemplos inventivos ilustrados a continuación, se realizó un análisis mecánico dinámico en capas de fibras no tejidas para medir el módulo de almacenamiento dinámico. Las pruebas se llevaron a cabo usando una máquina de pruebas RSA 3 DMA de TA Instruments.

Las fibras de los materiales compuestos sometidos a prueba se incrustaron en diversos materiales de aglutinante polimérico (matriz polimérica). Cada material compuesto comprendía el mismo tipo de fibra de polietileno comprendiendo cada uno un recubrimiento de poliuretano a base de poliéster alifático, aniónico, diferente en las fibras. Se comparan diversos tratamientos para mostrar el efecto de los tratamientos de fibra, siendo los tratamientos de fibra las únicas variables. Los materiales compuestos se conformaron moldeando dos capas de fibras de 2 hojas juntas a una temperatura de aproximadamente 270°F (132°C) y a una presión de aproximadamente 19,1 MPa (aproximadamente 2777 psi) para formar un material compuesto de 4 hojas.

El procedimiento de prueba era tal como sigue:

1. Dos capas de fibras unidireccionales de 2 horas, aplicadas de manera cruzada, de 30,5 cm por 30,5 cm (12" por 12") se moldearon en una prensa a 132°C (270°F) y 19,1 MPa (2777 psi) para producir un panel de 4 hojas.
2. Un espécimen de aproximadamente 6-8 mm de anchura se corta del panel en la base (45 grados con respecto a las direcciones de máquina y transversal).
3. Se midieron la anchura y el grosor del espécimen.
4. La distancia de hueco entre las pinzas superior e inferior del aparato RSA 3 de TA Instruments de DMA se fijó a 20 mm.
5. La frecuencia de prueba se fijó a 10 rad/s y se aplicó una tensión al 0,1%.
6. La muestra se calentó empezando a aproximadamente 25°C y se midió el módulo de almacenamiento dinámico (E') a intervalos de 1°C hasta 130°C.
7. El módulo de almacenamiento dinámico se registró en función de la temperatura, incluyendo valores de registro a 25°C y 71°C (160°F).
8. Se sometieron a prueba dos especímenes de cada muestra según este método y se promediaron los resultados.

Medición de V<sub>50</sub>

Se adquirieron datos de V<sub>50</sub> tomados con técnicas estandarizadas conocidas convencionalmente, particularmente según las condiciones del método de prueba del Departamento de Defensa según la norma MIL-STD-662F.

Medición de la huella en lado trasero

Los datos de huella en lado trasero identificados en la tabla 3A se midieron mediante un método de nuevo diseño similar al método de la norma NIJ 0101.04, tipo IIIA, pero en vez de tender el artículo de material compuesto directamente sobre un bloque de arcilla plano, el material compuesto se separó del bloque de arcilla en ½ pulgada (12,7 mm) insertando un elemento espaciador mecanizado a medida entre el artículo de material compuesto y el bloque de arcilla. El elemento espaciador mecanizado a medida comprendía un elemento que tenía un borde y una cavidad interior definida por dicho borde, estando expuesta la arcilla a través de la cavidad, y poniéndose el espaciador en contacto directo con la superficie delantera de la arcilla. Se dispararon proyectiles a los artículos de material compuesto en ubicaciones diana correspondientes a la cavidad interior del espaciador. Los proyectiles impactaron en el artículo de material compuesto en ubicaciones correspondientes a la cavidad interior del espaciador, y cada impacto de proyectil provocó una depresión medible en la arcilla. Todas las mediciones de BFS en la tabla 3A se refieren solo a la profundidad de la depresión en la arcilla según este método y no tienen en cuenta

la profundidad del elemento espaciador, es decir las mediciones de BFS en la tabla 3A no incluyen la distancia real entre el material compuesto y la arcilla.

Medición de la delaminación

5 La delaminación en la tabla 3A se refiere a la medición de la profundidad de deformación trasera de los paneles sometidos a prueba reales, en vez de la profundidad de depresión en el material de refuerzo. Esto se denomina "delaminación", porque no se mide la depresión de la arcilla. Esta medición de la delaminación será menor que la medición de BFS más la profundidad de entrehierro de 1/2" (12,7 mm), porque tras el impacto de un proyectil, el material textil en el área de impacto se retrae parcialmente. La medición de la delaminación se realiza después de dicha retracción, mientras que la medición de BFS con el método de entrehierro en el presente documento registra el grado completo de deformación trasera del material textil. La deformación tras dicha retracción se mide normalmente cortando una sección transversal del panel y midiendo la profundidad con respecto al plano de la superficie trasera sin dañar del panel hasta la parte externa más profunda del área deformada.

15 Para cada ejemplo, se midió la BFS para muestras cuadradas de 30,5 cm x 30,5 cm (12" x 12") que tienen una densidad de área de 9,8 kg/m<sup>2</sup> (2,0 lb/pie<sup>2</sup> (psf)) y una densidad de área de fibra (densidad de área de una única hoja de fibras paralelas, es decir una unicinta) de 53 gramos/m<sup>2</sup> (gsm). Para cada ejemplo, se midió la BFS frente a un proyectil FMJ RN de 124 granos, de 9 mm, disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a 445 m/s (aproximadamente 1430 pies/segundo (fps) ± 30 fps).

25 La tabla 2 ilustra las diferencias en el módulo de almacenamiento dinámico medido cuando se comparan materiales textiles formados a partir de fibras sin lavar y sin tratar en relación con materiales textiles formados a partir de fibras que se sometieron a diversos tratamientos. Cada uno de los productos A, B y C comprendía cada una el mismo tipo de fibra de polietileno y cada uno comprendía un recubrimiento de poliuretano a base de poliéster alifático, aniónico, diferente en las fibras.

TABLA 2

	PROD. A	PROD. A	PROD. B	PROD. B	PROD. C	PROD. C
	Módulo de almacenamiento dinámico (dyn/cm <sup>2</sup> ) X 10 <sup>9</sup>	Módulo de almacenamiento dinámico (dyn/cm <sup>2</sup> ) X 10 <sup>9</sup>	Módulo de almacenamiento dinámico (dyn/cm <sup>2</sup> ) X 10 <sup>9</sup>	Módulo de almacenamiento dinámico (dyn/cm <sup>2</sup> ) X 10 <sup>9</sup>	Módulo de almacenamiento dinámico (dyn/cm <sup>2</sup> ) X 10 <sup>9</sup>	Módulo de almacenamiento dinámico (dyn/cm <sup>2</sup> ) X 10 <sup>9</sup>
Tra-tamiento	Ambiente	160°F	Ambiente	160°F	Ambiente	160°F
Ninguno	12,0	5,7	7,1	4,0	6,5	3,5
Lavado	9,6	6,5	9,2	5,3	9,3	4,4
Corona	15,0	7,1	7,7	3,8	13,0	5,2
Plasma (Ar/O <sub>2</sub> 90/10)	19,0	7,6	7,4	3,2	8,0	3,1
Plasma (He/O <sub>2</sub> 90/10)	28,0	11,0	10,0	4,6	9,8	4,3
Lavado y plasma (Ar/O <sub>2</sub> 90/10)	26,0	13,0	9,7	4,2	12,0	5,5

TABLA 2' (con unidades del SI)

	PROD. A	PROD. A	PROD. B	PROD. B	PROD. C	PROD. C
	Módulo de almacenamiento dinámico (GPa)					
Tra-tamiento	Ambiente	71,1°C	Ambiente	71,1°C	Ambiente	71,1°C
Ninguno	1,20	0,57	0,71	0,40	0,65	0,35

ES 2 746 648 T3

	PROD. A	PROD. A	PROD. B	PROD. B	PROD. C	PROD. C
	Módulo de almacenamiento dinámico (GPa)					
Lavado	0,96	0,65	0,92	0,53	0,93	0,44
Corona	1,50	0,71	0,77	0,38	1,30	0,52
Plasma (Ar/O <sub>2</sub> 90/10)	1,90	0,76	0,74	0,32	0,80	0,31
Plasma (He/O <sub>2</sub> 90/10)	2,80	1,10	1,00	0,46	0,98	0,43
Lavado y plasma (Ar/O <sub>2</sub> 90/10)	2,60	1,30	0,97	0,42	1,20	0,55

La tabla 3A ilustra las diferencias en la BFS y la delaminación medidas cuando se comparan materiales textiles formados a partir de fibras sin lavar y sin tratar en relación con materiales textiles formados a partir de fibras que se sometieron a diversos tratamientos. Cada uno de los productos I-VI comprendía el mismo tipo de fibra de polietileno y cada uno comprendía un recubrimiento de poliuretano a base de poliéster alifático, aniónico, diferente en las fibras. Las últimas dos columnas en la tabla 3A que identifican la BFS más un hueco de ½" (12,7 mm) menos la delaminación identifican la cantidad de retracción del material textil e ilustran la mayor precisión del método de medición de BFS de espaciador de entrehierro para medir el grado esperado completo de BFS de armadura dura en uso de campo real.

5

10

TABLA 3A

Ejemplo	Producto	Tratamiento de fibra	BFS a 2,0 psf (9,8 kg/m <sup>2</sup> )		Delaminación a 2,0 psf (9,8 kg/m <sup>2</sup> )		BFS más hueco de ½" (1,27 cm) menos delam. a TA (mm)	BFS más hueco de ½" (1,27 cm) menos delam. a 160°F (71,1°C) (mm)
			TA (mm)	160°F (71,1°C) (mm)	TA (mm)	160°F (71,1°C) (mm)		
1	I	Ninguno	9,4	13,1	17,3	14,7	4,8	11,1
2	I	Solo plasma Ar/O <sub>2</sub> 90/10 (2 kW)	6,5	9,8	13,1	12,3	6,1	10,2
3	I	Lavado y plasma Ar/O <sub>2</sub> 90/10 (3 kW)	3,4	6,3	11,0	11,5	5,1	7,5
4	II	Ninguno	8,3	11,3	16,3	17,0	4,7	7,0
5	II	Lavado	10,5	11,5	14,5	18,4	8,7	5,8
6	II	Solo plasma Ar/O <sub>2</sub> 90/10 (2 kW)	5,3	7,5	13,3	14,1	4,7	6,1
7	II	Lavado y plasma Ar/O <sub>2</sub> 90/10 (3 kW)	1,9	4,7	12,3	11,9	2,3	5,5
8	II	Lavado y plasma Ar/O <sub>2</sub> 90/10 (1,5 kW)	2,3	4,1	12,1	15,5	2,8	1,3
9	III	Ninguno	12,4	14,9	15,6	14,9	9,5	12,7
10	III	Lavado	11,5	10,3	11,8	14,3	12,4	8,7
11	III	Solo plasma	6,9	11,7	9,8	10,1	9,8	14,3

ES 2 746 648 T3

Ejemplo	Producto	Tratamiento de fibra	BFS a 2,0 psf (9,8 kg/m <sup>2</sup> )		Delaminación a 2,0 psf (9,8 kg/m <sup>2</sup> )		BFS más hueco de 1/2" (1,27 cm) menos delam. a TA (mm)	BFS más hueco de 1/2" (1,27 cm) menos delam. a 160°F (71,1°C) (mm)
			TA (mm)	160°F (71,1°C) (mm)	TA (mm)	160°F (71,1°C) (mm)		
		Ar/O2 90/10 (2 kW)						
12	III	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	5,1	6,1	12,8	12,1	5,1	6,7
13	IV	Ninguno	5,3	14,3	12,5	14,8	5,5	12,2
14	IV	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	6,3	9,6	14,3	13,8	4,7	8,6
15	V	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	3,8	6,1	14,9	13,7	1,6	5,1
16	VI	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	3,1	6,4	12,8	13,6	3,1	5,5

La tabla 3B ilustra las diferencias en las propiedades de resistencia a la penetración balística (V<sub>50</sub>) y de módulo de almacenamiento dinámico (E') tal como se distinguen mediante el tratamiento de fibra.

5

TABLA 3B

Ejemplo	Producto	Tratamiento de fibra	V <sub>50</sub> 17 gr a 1,0 psf (fps)	Módulo de almacenamiento dinámico E' (dyn/cm <sup>2</sup> ) 77°F	Módulo de almacenamiento dinámico E' (dyn/cm <sup>2</sup> ) 160°F
1	I	Ninguno	1848	6,5	3,5
2	I	Solo plasma Ar/O2 90/10 (2 kW)	1810	8,0	3,1
3	I	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1894	12,0	5,5
4	II	Ninguno	1798	12,0	5,7
5	II	Lavado	1899	9,6	6,5
6	II	Solo plasma Ar/O2 90/10 (2 kW)	1771	19,0	7,6
7	II	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1752	26,0	13,0
8	II	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (1,5 kW)	1767	-	-
9	III	Ninguno	1902	7,1	4,0
10	III	Lavado	1889	9,2	5,3
11	III	Solo plasma Ar/O2 90/10 (2 kW)	1828	7,4	3,2
12	III	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1897	9,7	4,2
13	IV	Ninguno	1813	-	-
14	IV	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1814	-	-

ES 2 746 648 T3

Ejemplo	Producto	Tratamiento de fibra	V <sub>50</sub> 17 gr a 1,0 psf (fps)	Módulo de almacenamiento dinámico E' (dyn/cm <sup>2</sup> ) 77°F	Módulo de almacenamiento dinámico E' (dyn/cm <sup>2</sup> ) 160°F
15	V	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1917	-	-
16	VI	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1850	-	-

TABLA 3B' (con unidades del SI)

Ejemplo	Producto	Tratamiento de fibra	V <sub>50</sub> 17 gr. a 4,88 kg/m <sup>2</sup>	Módulo de almacenamiento dinámico E' (GPa) 25°C	Módulo de almacenamiento dinámico E' (GPa) 71,1°F
1	I	Ninguno	1848	0,65	0,35
2	I	Solo plasma Ar/O2 90/10 (2 kW)	1810	0,80	0,31
3	I	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1894	1,20	0,55
4	II	Ninguno	1798	1,20	0,57
5	II	Lavado	1899	0,96	0,65
6	II	Solo plasma Ar/O2 90/10 (2 kW)	1771	1,90	0,76
7	II	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1752	2,60	1,30
8	II	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (1,5 kW)	1767	-	-
9	III	Ninguno	1902	0,71	0,40
10	III	Lavado	1889	0,92	0,53
11	III	Solo plasma Ar/O2 90/10 (2 kW)	1828	0,74	0,32
12	III	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1897	0,97	0,42
13	IV	Ninguno	1813	-	-
14	IV	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1814	-	-
15	V	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1917	-	-
16	VI	Lavado y plasma Ar/O2 90/10 (3 kW)	1850	-	-

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un material compuesto fibroso que tiene un módulo de almacenamiento dinámico de al menos 0,8 GPa ( $8,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) medido a 25°C (77°F), comprendiendo dicho material compuesto una pluralidad de capas de fibras juntadas, comprendiendo cada capa de fibras fibras que tienen superficies que están cubiertas al menos parcialmente con un material polimérico, estando dichas fibras predominantemente libres de un acabado superficial de fibra de modo que dicho material polimérico está predominantemente en contacto directo con las superficies de fibra;
- 10 caracterizado porque dicho material polimérico es una dispersión de poliuretano a base de poliéter alifático y dichas fibras son fibras de polietileno.
- 15 2.- El material compuesto fibroso según la reivindicación 1, en el que el material compuesto comprende capas de fibras no tejidas.
- 3.- El material compuesto fibroso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha dispersión de poliuretano a base de poliéter alifático es aniónica.
- 20 4.- El material compuesto fibroso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho material polimérico se aplica como dispersión acuosa.
- 5.- El material compuesto fibroso según la reivindicación 1, en el que el material compuesto comprende una pluralidad de capas de fibras individuales, aplicadas de manera cruzada.
- 25 6.- El material compuesto fibroso según la reivindicación 1, en el que dichas fibras tienen una tenacidad de 30 g/denier o más.
- 30 7.- Un método de conformación de un material compuesto fibroso que comprende al menos dos capas de fibras juntadas, comprendiendo cada capa de fibras fibras que tienen superficies que están cubiertas al menos parcialmente con un material polimérico, estando dichas fibras predominantemente libres de un acabado superficial de fibra de modo que dicho material polimérico está predominantemente en contacto directo con las superficies de fibra; teniendo dicho material compuesto un módulo de almacenamiento dinámico de al menos 0,8 GPa ( $8,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) medido a 25°C (77°F), comprendiendo el método proporcionar una pluralidad de fibras poliméricas que tienen superficies que están predominantemente libres de un acabado superficial de fibra; tratar opcionalmente las superficies de fibra para potenciar la adsorbabilidad, unión o adhesión a superficie de un material polimérico aplicado posteriormente a las superficies de fibra; aplicar un material polimérico sobre al menos una parte de dichas fibras, adsorbiendo, uniendo o adhiriendo de ese modo el material polimérico en o a las superficies de fibra; producir una pluralidad de capas de fibras a partir de dichas fibras o bien antes o bien después de aplicar dicho material polimérico a dichas fibras; y consolidar dicha pluralidad de capas de fibras para producir un material compuesto fibroso;
- 35 40 caracterizado porque dicho material polimérico es una dispersión de poliuretano a base de poliéter alifático y dichas fibras son fibras de polietileno.
- 45 8.- El método según la reivindicación 7, en el que se lleva a cabo dicha etapa opcional de tratar las superficies de fibra para potenciar la adsorbabilidad, unión o adhesión a superficie de un material polimérico aplicado posteriormente a las superficies de fibra.
- 50 9.- El método según la reivindicación 7, en el que dicho tratamiento de fibras comprende un tratamiento de plasma.
- 10.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que dicha dispersión de poliuretano a base de poliéter alifático es aniónica.
- 55 11.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en el que dicho material polimérico se aplica como dispersión acuosa.
- 12.- El método según la reivindicación 7, en el que dicho material compuesto fibroso comprende una pluralidad de capas de fibras individuales, aplicadas de manera cruzada.
- 60 13.- El método según la reivindicación 7, en el que dicha pluralidad de fibras poliméricas que tienen superficies que están predominantemente libres de un acabado superficial de fibra se han lavado y/o enjuagado previamente con agua como malla de fibras, usando preferiblemente agua desionizada, con secado opcional de las fibras tras el lavado, sin usar ningún otro producto químico.

- 14.- El método según la reivindicación 7, en el que dicho tratamiento de fibras comprende un tratamiento de corona de las superficies de fibra o un tratamiento de plasma de las superficies de fibra, en el que preferiblemente dicho tratamiento es un tratamiento de corona.
- 5 15.- El método según la reivindicación 7, en el que la pluralidad de capas de fibras se producen a partir de dichas fibras antes de aplicar el material polimérico a las fibras.