

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 474**

51 Int. Cl.:

D06M 10/02 (2006.01)

D06M 10/00 (2006.01)

D06M 15/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2013 PCT/US2013/050590**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2013 E 13845831 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2877624**

54 Título: **Procedimiento para tratar y recubrir fibras parcialmente orientadas**

30 Prioridad:

27.07.2012 US 201261676409 P
12.03.2013 US 201313795278

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KLEIN, RALF;
ARDIFF, HENRY GERARD;
YOUNG, JOHN ARMSTRONG y
TAM, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 750 474 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

Procedimiento para tratar y recubrir fibras parcialmente orientadas

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 Esta invención se refiere a procedimientos para preparar hilos de polietileno de peso molecular ultraalto («UHMW PE», en inglés) e hilos y artículos producidos de ahí.

Descripción de la técnica relacionada

10 Se conocen artículos antibala fabricados a partir de materiales compuestos que comprenden fibras sintéticas de alta resistencia. Se conocen muchos tipos de fibras de alta resistencia y cada tipo de fibra tiene sus propias características y propiedades únicas. A este respecto, una característica que define a una fibra es su capacidad para unirse o adherirse a recubrimientos superficiales, tales como recubrimientos de resina. Por ejemplo, las fibras de polietileno de peso molecular ultraalto son naturalmente inertes, mientras que las fibras de aramida tienen grupos funcionales polares que contienen una superficie de alta energía. Por consiguiente, las resinas presentan generalmente una afinidad más fuerte por las fibras de aramida en comparación con las fibras de UHMW PE inertes. Sin embargo, también se conoce generalmente que las fibras sintéticas son propensas naturalmente a acumulación estática y, así, se requiere típicamente la aplicación de un acabado superficial a la fibra para facilitar el tratamiento adicional en materiales compuestos útiles. Se emplean acabados de las fibras para reducir la acumulación estática y en el caso de fibras no retorcidas y no entrelazadas para ayudar a mantener la cohesividad de las fibras y evitar el entrelazado de las fibras. Los acabados también lubrican la superficie de la fibra, protegiéndola del equipo y protegiendo al equipo de la fibra.

20 En la técnica se explican muchos tipos de acabados superficiales de las fibras para uso en diversas industrias. Véanse, por ejemplo, las Patentes Estadounidenses US 5,275,625; 5,443,896; 5,478,648; 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 en las que se explican composiciones de acabado de tejido para fibras hiladas. Sin embargo, los acabados superficiales de las fibras típicos no son universalmente deseables. Una razón destacable es porque el acabado superficial de las fibras puede interferir con la adhesión o la unión interfacial de los materiales aglutinantes poliméricos en las superficies de las fibras, incluyendo superficies de fibras de aramida. Es importante una adhesión fuerte de los materiales aglutinantes poliméricos en la manufactura de fibras antibala, especialmente materiales compuestos no tejidos tales como materiales compuestos no tejidos SPECTRA SHIELD® producidos por Honeywell International Inc. de Morristown, NJ. Una adhesión insuficiente que los materiales aglutinantes poliméricos en las superficies de las fibras puede reducir la resistencia de la unión fibra-fibra y fibra-aglutinante y, de ese modo, ocasionar que las fibras unidas se separen entre sí u ocasionar que el aglutinante se deslamine de las superficies de las fibras. También se reconoce un problema de adherencia similar cuando se intentan aplicar composiciones poliméricas protectoras sobre géneros tejidos. Esto afecta de manera perjudicial a las propiedades antibala (rendimiento antibala) de dichos materiales compuestos y puede dar como resultado un fallo catastrófico del producto.

35 Se sabe que el poder de unión de un material aplicado en una fibra mejora cuando se une directamente con las superficies de las fibras en vez de aplicarse en la parte superior del acabado de la fibra. Dicha aplicación directa se permite retirando al menos parcialmente el acabado superficial de la fibra preexistente de las fibras antes de aplicar el material, tal como un material aglutinante polimérico, sobre las fibras y antes de unir las fibras como capas de fibras o géneros.

40 También se sabe a partir de las solicitudes anteriores en tramitación con la presente que las superficies de las fibras pueden tratarse con diversos tratamientos superficiales, tales como un tratamiento de plasma o un tratamiento corona, para mejorar la energía superficial en las superficies de las fibras y, de ese modo, mejorar la capacidad de un material para unirse a la superficie de la fibra. Los tratamientos superficiales son particularmente eficaces cuando se llevan a cabo directamente sobre las superficies expuestas de las fibras en vez de en la parte superior de un acabado de la fibra. La eliminación del acabado y el tratamiento superficial combinados reducen la tendencia de las fibras a deslaminarse una de otra o a deslaminarse de los recubrimientos superficiales de las fibras cuando se emplean en un material compuesto antibala. Sin embargo, se sabe que los efectos de dichos tratamientos de la superficie tienen una vida útil. Con el tiempo, la energía superficial añadida decae y la superficie tratada eventualmente vuelve a su nivel original en dinas. Este decaimiento del tratamiento es particularmente significativo cuando las fibras tratadas no se fabrican inmediatamente en materiales compuestos, sino que más bien se almacenan para un uso futuro. Por lo tanto, hay la necesidad en la técnica de un método para preservar el tratamiento superficial y aumentar, de ese modo, la vida útil de las fibras tratadas.

Sumario de la invención

- 55 La invención proporciona un procedimiento que comprende:

a) proporcionar una o más fibras parcialmente orientadas, en donde dichas fibras parcialmente orientadas tienen una tenacidad de al menos 18 g/denier hasta 27 g/denier y en donde cada una de dichas fibras parcialmente orientadas tiene al menos alguna superficie expuesta que esté al menos parcialmente exenta de acabado superficial de la fibra;

5 b) tratar las superficies de las fibras expuestas en condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras;

c) aplicar un recubrimiento protector sobre al menos una porción de las superficies de las fibras tratadas para formar, de ese modo, fibras tratadas recubiertas y

10 d) hacer pasar las fibras tratadas recubiertas por uno o más secadores para secar el recubrimiento sobre las fibras tratadas recubiertas al tiempo que se estiran simultáneamente las fibras tratadas recubiertas a medida que se desplazan por uno o más secadores, formándose de ese modo fibras altamente orientadas con una tenacidad mayor que 27 g/denier,

en donde la tenacidad de dichas fibras se mide por ASTM D2256.

La invención también proporciona un procedimiento que comprende:

15 a) proporcionar una o más fibras parcialmente orientadas, en donde dichas fibras parcialmente orientadas tienen una tenacidad de al menos 18 g/denier hasta 27 g/denier y en donde las superficies de dichas fibras parcialmente orientadas se han tratado en condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras;

20 b) aplicar un recubrimiento protector sobre al menos una porción de las superficies de las fibras tratadas para formar, de ese modo, fibras tratadas recubiertas, en donde el recubrimiento protector se aplica sobre las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después del tratamiento que mejora la energía superficial de las superficies de las fibras y

25 d) hacer pasar las fibras tratadas recubiertas por uno o más secadores para secar el recubrimiento sobre las fibras tratadas recubiertas al tiempo que se estiran simultáneamente las fibras tratadas recubiertas a medida que se desplazan por uno o más secadores, formándose de ese modo fibras altamente orientadas con una tenacidad mayor que 27 g/denier,

en donde la tenacidad de dichas fibras se mide por ASTM D2256.

También se proporcionan materiales compuestos fibrosos producidos a partir de dichos procedimientos.

Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 ilustra un ejemplo de un procedimiento de posestirado en que se utiliza un aparato de calentamiento que incorpora una serie de hornos dispuestos de manera horizontal con rodillos de estiramiento externos a los hornos.

La figura 2 ilustra un ejemplo de un procedimiento de posestirado en que se utiliza un aparato de calentamiento que incorpora un único horno con rodillos de estiramiento internos.

Descripción detallada de la invención

35 Se proporciona un procedimiento para tratar y recubrir fibras orientadas parcialmente que se estiran, con posterioridad, para producir fibras altamente orientadas. Como se usa en la presente memoria, fibras «parcialmente orientadas», referido alternativamente como hilos parcialmente orientados, son fibras (o hilos) que se han sometido a una o más etapas de estirado que han dado como resultado la fabricación de fibras con una tenacidad de al menos aproximadamente 18 g/denier hasta aproximadamente 27 g/denier. Un procedimiento deseable para producir fibras altamente orientadas a partir de fibras parcialmente orientadas se describe en las Publicaciones de la Solicitud de Patente Estadounidense de propiedad conjunta 2011/0266710 y 2011/0269359. Como se describe en dichas publicaciones, una fibra «parcialmente orientada» (alternativamente «hilo parcialmente orientado») se distingue de una fibra (hilo) «altamente orientada(o)» por que se produce una fibra altamente orientada a partir de una fibra parcialmente orientada, sometiendo la fibra parcialmente orientada a una operación de posestirado para aumentar, de ese modo, la tenacidad de la fibra. En el contexto de la presente invención, una fibra (un hilo) altamente orientada(o) tiene una tenacidad de fibra mayor que 27 g/denier. Como se usa en la presente memoria, el término «tenacidad» se refiere a la tensión de tracción expresada como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra sin tensión y se mide por ASTM D2256. 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 de tenacidad, expresado en gramos-fuerza por denier (g/d) al cambio en esfuerzo, expresado como una fracción de la longitud original de la fibra (pulgada/pulgada).

50

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento donde se tratan primero las fibras parcialmente orientadas para eliminar al menos una porción del acabado superficial de las fibras de las superficies de las fibras para exponer al menos parcialmente las superficies de las fibras subyacentes, seguido por tratamiento de las fibras con las superficies de las fibras expuestas a condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras, seguido por recubrimiento de las fibras tratadas con un recubrimiento protector. Después de que se aplica el recubrimiento protector, se someten las fibras tratadas recubiertas a una operación posestirado donde se estiran las fibras simultáneamente con el secado del recubrimiento protector para formar una fibra altamente orientada.

Para definir más la invención, una «fibra» es un cuerpo alargado cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. Las secciones transversales de las fibras para uso en esta invención pueden variar extensamente y pueden ser de sección transversal circular, plana o alargada. Así, el término «fibra» incluye filamentos, bandas, tiras y similares con sección transversal regular o irregular, pero se prefiere que las fibras tengan una sección transversal sustancialmente circular. Como se usa en la presente memoria, el término «hilo» se define como una única hebra que consiste en múltiples fibras. Una única fibra puede formarse a partir de un filamento o a partir de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir de un único filamento se refiere en la presente memoria como una fibra «de un único filamento» o una fibra «monofilamento» y una fibra formada a partir de diversos filamentos se refiere en la presente memoria como una fibra «multifilamento».

Típicamente se aplica a todas las fibras un acabado a la superficie de la fibra para facilitar su procesabilidad. Para permitir el tratamiento directo de plasma o corona de las superficies de las fibras, es necesario que los acabados superficiales de las fibras existentes se eliminen al menos parcialmente de las superficies de las fibras y que preferiblemente se eliminen de manera sustancialmente completa de todas o de algunas de las superficies de las fibras de algunas o de todas las fibras componente que formarán un material compuesto fibroso. Esta eliminación del acabado de la fibra también servirá para mejorar la fricción fibra-fibra y para permitir la unión directa de resinas o materiales aglutinantes poliméricos a las superficies de las fibras, aumentando de ese modo la resistencia de la unión fibra-recubrimiento.

Lavar las fibras o retirar de otro modo el acabado de las fibras eliminará suficiente acabado de las fibras de manera que al menos se exponga algo de la superficie subyacente de las fibras, aunque deberían 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 del baño de lavado, etc.), afectarán a la cantidad de acabado que se elimina. Para los fines en la presente memoria, el tratamiento mínimo para conseguir la mínima eliminación del acabado de la fibra expondrá generalmente al menos un 10 % de la superficie de la fibra. Preferiblemente, se elimina el acabado superficial de la fibra de manera que las fibras estén predominantemente exentas de acabado superficial de la fibra. Como se usa en la presente memoria, las fibras que están «predominantemente exentas» de acabado superficial de la fibra son fibras que han tenido al menos un 50 % en peso de su acabado eliminado, más preferiblemente al menos aproximadamente un 75 % en peso de su acabado eliminado. Se prefiere incluso más que las fibras estén sustancialmente exentas de acabado superficial de la fibra. Las fibras que están «predominantemente exentas» de acabado de la fibra son fibras que han tenido al menos aproximadamente un 90 % en peso de su acabado eliminado, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente un 95 % en peso de su acabado eliminado, exponiéndose de ese modo al menos aproximadamente un 90 % o al menos aproximadamente un 95 % de la superficie de la fibra que estaba previamente cubierta por el acabado superficial de la fibra. Lo más preferiblemente, cualquier acabado residual estará presente en una cantidad menor o igual que aproximadamente un 0,5 % en peso basado en el peso de la fibra más el peso del acabado, preferiblemente menor o igual que aproximadamente un 0,4 % en peso, preferiblemente menor o igual que aproximadamente un 0,3 % en peso, más preferiblemente menor o igual que aproximadamente un 0,2 % en peso y lo más preferiblemente menor o igual que aproximadamente un 0,1 % en peso basado en el peso de la fibra más el peso del acabado.

Dependiendo de la tensión superficial de la composición de acabado de la fibra, un acabado puede presentar una tendencia a distribuirse sobre la superficie de la fibra, incluso si se elimina una cantidad sustancial del acabado. Así, una fibra que está predominantemente exenta de acabado superficial de la fibra aún puede tener una porción de su superficie cubierta por un recubrimiento muy delgado del acabado de la fibra. Sin embargo, este acabado de la fibra restante típicamente existirá como parche residual de acabado en vez de como un recubrimiento continuo. Por consiguiente, una fibra que tiene superficies que están predominantemente exentas de acabado superficial de la fibra tiene preferiblemente su superficie al menos parcialmente expuesta y no cubierta por acabado de fibra, donde está cubierto preferiblemente menos de un 50 % de la superficie de la fibra por acabado superficial de la fibra. En el caso de que haya resultado una eliminación de acabado de la fibra menor que un 50 % de la superficie de la fibra que esté cubierta por acabado superficial de la fibra, el material de recubrimiento protector estará de ese modo en contacto directo con más de un 50 % de la superficie de la fibra.

Lo más preferido es que el acabado superficial de las fibras se elimine sustancialmente de manera completa de las fibras y que las superficies de las fibras se expongan sustancialmente de manera completa. A este respecto, una eliminación sustancialmente completa del acabado superficial de la fibra es la eliminación de al menos aproximadamente un 95 %, más preferiblemente al menos aproximadamente un 97,5 % y lo más preferiblemente al

menos aproximadamente un 99,0 % en peso del acabado superficial de la fibra y, de ese modo, la superficie de la fibra está expuesta al menos aproximadamente un 95 %, más preferiblemente al menos aproximadamente un 97,5 % expuesto y lo más preferiblemente al menos aproximadamente un 99,0 % expuesto. Idealmente, se elimina un 100 % del acabado superficial de la fibra, exponiéndose, de ese modo, un 100 % de la superficie de la fibra. Después de la eliminación del acabado superficial de la fibra, también se prefiere que las fibras estén liberadas de cualquier partícula de acabado eliminada previamente a la aplicación de un material aglutinante polimérico, resina u otro adsorbato sobre las superficies expuestas de las fibras. Como tratamiento de las fibras para conseguir la mínima eliminación del acabado de las fibras se expondrá generalmente al menos aproximadamente un 10 % de la superficie de la fibra, una fibra comparable que no se haya lavado o tratado igualmente para eliminar al menos una porción del acabado de la fibra tendrá menos de un 10 % de la superficie de la fibra expuesta, con un cero por ciento de exposición de superficie o sustancialmente ninguna exposición de la superficie de la fibra.

Cualquier método conocido convencionalmente para eliminar los acabados superficiales de las fibras es útil dentro del contexto de la presente invención, incluyendo medios técnicos tanto mecánicos como químicos. El método necesario generalmente depende de la composición del acabado. Por ejemplo, las fibras pueden recubrirse con un acabado que pueda lavarse solo con agua. Típicamente, un acabado de fibras comprenderá una combinación de uno o más lubricantes, uno o más emulsionantes (tensioactivos) no iónicos, uno o más agentes antiestáticos, uno o más agentes humectantes y cohesivos y uno o más compuestos antimicrobianos. Las formulaciones de acabado preferidas en la presente memoria pueden lavarse solo con agua. También pueden emplearse medios mecánicos junto con un agente químico para mejorar la eficacia de la eliminación química. Por ejemplo, la eficacia de eliminación del acabado usando agua desionizada puede mejorarse manipulando la fuerza, la velocidad de dirección, etc., del procedimiento de aplicación de agua.

Lo más preferiblemente, las fibras se lavan o se aclaran con agua, preferiblemente usando agua desionizada, con secado óptimo de las fibras después de lavado, sin usar otros compuestos químicos. En el caso de que el acabado no sea soluble en agua, el acabado puede eliminarse o lavarse, por ejemplo, con un limpiador abrasivo, un limpiador químico o un limpiador enzimático. Por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses 5,573,850 y 5,601,775 se explica el paso de hilos por un baño que contiene un tensioactivo no iónico (HOSTAPUR® CX, comercialmente disponible de Clariant Corporation of Charlotte, N. C.), fosfato trisódico e hidróxido sódico, seguido por aclarado de 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. Lavar las fibras también eliminará cualquier otro contaminante superficial, permitiendo un contacto más íntimo entre la fibra y la resina u otro material de recubrimiento.

No se pretende que el medio preferido usado para limpiar las fibras con agua esté limitado excepto por la capacidad para eliminar sustancialmente el acabado superficial de la fibra de las fibras. En un método preferido, la eliminación del acabado se lleva a cabo mediante un procedimiento que comprende hacer pasar una banda o disposición continua de fibras generalmente paralelas por boquillas de agua presurizada para lavar (o aclarar) o eliminar físicamente el acabado de las fibras. Las fibras pueden prerremojarse opcionalmente en un baño de agua antes de hacerlas pasar por dichas boquillas de agua presurizada o remojarse después de hacerlas pasar por las boquillas de agua presurizada y también pueden aclararse opcionalmente después de cualquiera de dichas etapas opcionales de remojo haciendo pasar las fibras por las boquillas de agua presurizada adicionales. Las fibras lavadas/remojadas/aclaradas también se secan preferiblemente después de que se completa el lavado/remojo/aclarado. No se pretende que el equipo y los medios usados para lavar las fibras sean limitantes, excepto que pueden lavarse fibras multifilamento/hilos multifilamento individuales en vez de géneros, es decir, antes de que se hayan tejido o formado capas u hojas de fibras no tejidas.

Después de que se haya retirado el acabado superficial de la fibra en la extensión deseada (y secado, si es necesario), las fibras se someten a un tratamiento que sea eficaz para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras. Tratamientos útiles incluyen, de manera no exclusiva, tratamiento corona, tratamiento de plasma, tratamiento con ozono, ataque químico con ácido, tratamiento con luz ultravioleta (UV) o cualquier otro tratamiento que pueda envejecer o decaer con el tiempo. Se ha reconocido también que aplicar un recubrimiento protector sobre las fibras después de la eliminación del acabado superficial de las fibras es beneficioso para las fibras incluso si no se han tratado, con posterioridad, o si se han tratado las superficies de las fibras expuestas con un tratamiento que no modifique la energía superficial de las fibras. Esto es porque generalmente se sabe que las fibras sintéticas son propensas naturalmente a acumulación estática y se requiere alguna forma de lubricación para mantener la cohesividad de la fibra. El recubrimiento protector proporciona suficiente lubricación a la superficie de la fibra, protegiéndola de ese modo del equipo y protegiendo al equipo de la fibra. También se reduce la acumulación estática y se facilita el tratamiento adicional en materiales compuestos útiles. Por consiguiente, los tratamientos de la superficie de las fibras que no modifican la energía superficial de la fibra y no tienen riesgo de decaer por tratamiento también están dentro del alcance de la invención, ya que el recubrimiento protector presenta numerosos beneficios.

Lo más preferiblemente, sin embargo, las fibras se tratan con un tratamiento eficaz para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras y los tratamientos más preferidos son tratamiento de plasma y tratamiento corona. Tanto un tratamiento de plasma como un tratamiento corona modificarán las fibras en las superficies de las fibras,

mejorando de ese modo el enlace de un recubrimiento protector aplicado con posterioridad sobre las superficies de las fibras. La eliminación del acabado de la fibra permite que estos procedimientos adicionales actúen directamente sobre la superficie de la fibra y no sobre el acabado superficial de la fibra o sobre contaminantes superficiales. El tratamiento de plasma y el tratamiento corona son cada uno particularmente deseables para optimizar la interacción entre la fibra a granel y los recubrimientos de la superficie de las fibras para mejorar el anclaje del recubrimiento protector y los recubrimientos de aglutinante polimérico/resinoso aplicado más adelante (matriz polimérica/resinosa) a las superficies de las fibras.

El tratamiento corona es un procedimiento en el que las fibras, típicamente en una banda o en una disposición continua de fibras, se hace pasar por una estación de descarga de corona, haciendo pasar de ese modo las fibras por una serie de descargas eléctricas de alto voltaje que mejoran la energía superficial de las superficies de las fibras. Además de mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras, un tratamiento corona también puede picar y raspar la superficie de las fibras, tal como quemando pequeños hoyos o agujeros en la superficie de la fibra y también puede introducir grupos funcionales polares en la superficie mediante oxidación parcial de la superficie de la fibra. Cuando las fibras tratadas en corona son oxidables, la extensión de la oxidación depende de factores como la potencia, el voltaje y la frecuencia del tratamiento corona. El tiempo de residencia en el campo de descarga de corona es también un factor y esto puede manipularse por el diseño del agente de tratamiento de corona o mediante la velocidad de la línea del procedimiento. Están disponibles unidades de tratamiento corona adecuadas, por ejemplo, de Enercon Industries Corp., Menomonee Falls, Wis., de Sherman Treaters Ltd, Thame, Oxon., R. U. o de Softal Corona & Plasma GmbH & Co of Hamburg, Alemania.

En una realización preferida, las fibras se someten a un tratamiento corona de aproximadamente 2 Watt/0,093 m²/min a 100 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 2 watt/pie²/min a aproximadamente 100 watt/pie²/min), más preferiblemente de aproximadamente 5 watt/0,093 m²/min a 50 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 5 watt/pie²/min a aproximadamente 50 watt/pie²/min) y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 watt/0,093 m²/min a 50 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 20 watt/pie²/min a aproximadamente 50 watt/pie²/min). También son útiles tratamientos corona de menor energía de aproximadamente 1 watt/0,093 m²/min a 5 watt/0,093 m²/min (aproximadamente 1 watt/pie²/min a aproximadamente 5 watt/pie²/min), pero pueden ser menos eficaces.

En un tratamiento de plasma, se hacen pasar fibras por una atmósfera ionizada en una cámara que se rellena con un gas inerte o no, tal como oxígeno, argón, helio, amoníaco u otro gas inerte o no, apropiado, incluyendo combinaciones de los gases anteriores, para poner en contacto de ese modo las fibras con una combinación de moléculas neutras, iones, radicales libres, así como luz ultravioleta. En las superficies de las fibras, las colisiones de las superficies con partículas cargadas (iones) da como resultado tanto la transferencia de energía cinética como el intercambio de electrones, etc., mejorando, de ese modo, la energía superficial de las superficies de las fibras. Las colisiones entre las superficies y los radicales libres dará como resultado reordenaciones químicas similares. Los cambios químicos en el sustrato de la fibra también son ocasionados por bombardeo de la superficie de la fibra mediante luz ultravioleta que es emitida por átomos excitados y por moléculas que se relajan a estados inferiores. 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 las fibras. Por ejemplo, como el tratamiento corona, un tratamiento de plasma también puede añadir polaridad a la superficie de la fibra u oxidar restos de las superficies de las fibras. El tratamiento de plasma también pueden servir para reducir el ángulo de contacto de la fibra, aumentar la densidad de reticulación de la superficie de la fibra aumentando de ese modo la dureza, el punto de fusión y el anclaje másico de los recubrimientos posteriores y puede añadir una funcionalidad química a la superficie de la fibra y destruir potencialmente la superficie de la fibra. Estos efectos dependen asimismo de la química de las fibras y también dependen del tipo de plasma empleado.

La selección del gas es importante para el tratamiento de superficie deseado debido a que la estructura química de la superficie se modifica de manera diferente usando diferentes gases de plasma. Lo debería determinar un experto en la materia. Se sabe, por ejemplo, que las funciones amina pueden introducirse en la superficie de una fibra usando plasma de amoníaco, mientras que los grupos carboxilo e hidróxido pueden introducirse usando plasma de oxígeno. Por consiguiente, la atmósfera reactiva puede comprender uno o más de argón, helio, oxígeno, nitrógeno, amoníaco u otro gas que se sepa que es adecuado para tratamiento de plasma de los géneros. La atmósfera reactiva puede comprender uno o más de estos gases en forma atómica, iónica, molecular o de radicales libres. Por ejemplo, en un procedimiento continuo preferido de la invención, se hace pasar una banda o una disposición continua de fibras por 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 en concentraciones de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 95 % de argón y de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 % de oxígeno, prefiriéndose concentraciones 90/10 o 95/5 de argón/oxígeno. En otra realización preferida, la atmósfera reactiva comprende tanto helio como oxígeno en concentraciones de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 95 % de helio y de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 % de oxígeno, prefiriéndose concentraciones 90/10 o 95/5 de helio/oxígeno. Otra atmósfera reactiva útil es una atmósfera de gas cero, es decir, aire ambiente que comprende aproximadamente un 79 % de nitrógeno, aproximadamente un 20 % de oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases, que también es útil para tratamiento corona en cierta extensión.

Un tratamiento de plasma difiere de un tratamiento corona principalmente por que un tratamiento de plasma se realiza en una atmósfera reactiva de gases controlada, mientras que en el tratamiento corona la atmósfera reactiva es el aire. La atmósfera en el sistema de tratamiento de plasma puede controlarse y mantenerse fácilmente permitiendo que se consiga la polaridad de la superficie de una manera más controlable y flexible que con tratamiento corona. La descarga eléctrica es por energía de radiofrecuencia (RF) que disocia el gas en electrones, iones, radicales libres y productos metaestables. Los electrones y los radicales libres creados en el plasma colisionan con la superficie de la fibra, rompiendo enlaces covalentes y creando radicales libres sobre la superficie de las fibras. En un procedimiento discontinuo, después de un tiempo de reacción o una temperatura predeterminados, el gas del procedimiento y la energía de RF se interrumpen y se eliminan los gases sobrantes y otros subproductos. En un procedimiento continuo, que se prefiere en la presente memoria, se hace pasar una banda o una disposición continua de fibras por una atmósfera reactiva controlada que comprende átomos, moléculas, iones o radicales libres de los gases reactivos seleccionados, así como otras especies traza. La atmósfera reactiva se genera y se repone constantemente, consiguiéndose probablemente una composición de estado estable y no se interrumpe ni se enfría rápidamente hasta que se detiene la máquina de plasma.

Puede llevarse a cabo tratamiento de plasma usando cualquier máquina de tratamiento de plasma comercialmente disponible útil, como máquinas de tratamiento de plasma disponibles de Softal Corona & Plasma GmbH & Co de Hamburg, Alemania; 4th State, Inc of Belmont California; Plasmatreteat US LP de Elgin Illinois; Enercon Surface Treating Systems of Milwaukee, Wisconsin. Puede realizarse tratamiento de plasma en una cámara mantenida a vacío o en una cámara mantenida en condiciones atmosféricas. Cuando se usan sistemas atmosféricos, no es obligatoria una cámara completamente cerrada. Con el tratamiento de plasma o el tratamiento corona de las fibras en un entorno de no vacío, es decir, en una cámara que no se mantiene a vacío ni total ni parcial, puede aumentarse el potencial de degradación de la fibra. Esto es porque la concentración de las especies reactivas es proporcional a la presión del tratamiento. Este potencial aumentado para la degradación de la fibra puede contrarrestarse reduciendo el tiempo de residencia en la cámara de tratamiento. El tratamiento de las fibras a vacío da como resultado la necesidad de tiempos de residencia de tratamiento prolongados. Esto ocasiona de manera indeseable una pérdida típica de propiedades de resistencia de las fibras, tales como tenacidad de la fibra, de aproximadamente un 15 % a un 20 %. La agresividad de los tratamientos puede reducirse reduciendo el flujo de energía del tratamiento, pero esto sacrifica la eficacia de los tratamientos aumentando la unión de los recubrimientos en las fibras. Sin embargo, cuando se realizan tratamientos de las fibras después de eliminar al menos parcialmente el acabado de la fibra, la pérdida de tenacidad de la fibra es menor que un 5 %, típicamente menor que un 2 % o menor que un 1 %, con frecuencia sin ninguna pérdida, y en algunos casos las propiedades de resistencia de las fibras en realidad aumentan, que se debe a una densidad de reticulación aumentada de la fibra polimérica debido al tratamiento directo de las superficies de las fibras. Cuando se realizan los tratamientos de las fibras después de la eliminación al menos parcial del acabado de la fibra, los tratamientos son mucho más eficaces y pueden realizarse en entornos de no vacío, menos agresivos, en varios niveles de flujo de energía sin sacrificar el aumento de la unión del recubrimiento. En las realizaciones más preferidas de la invención, las fibras de alta tenacidad se someten a un tratamiento de plasma o a un tratamiento corona en una cámara mantenida a presión aproximadamente atmosférica o a presión por encima de la atmosférica. Como beneficio secundario, el tratamiento de plasma a presión atmosférica permite el tratamiento de más de una fibra a la vez, mientras que el tratamiento a vacío está limitado al tratamiento de una fibra a la vez.

Se realiza un procedimiento de tratamiento de plasma preferido a presión aproximadamente atmosférica, es decir, 1 atm (760 mm Hg (760 torr)), con una temperatura de la cámara de aproximadamente temperatura ambiente (70°F-72°F; 21,1 °C-22,2 °C). La temperatura en el interior de la cámara de plasma puede cambiar potencialmente debido al procedimiento de tratamiento, pero la temperatura se enfría o se calienta generalmente de manera no independiente durante los tratamientos y no se cree que afecte al tratamiento de las fibras ya que pasan rápidamente por el sistema de tratamiento de plasma. La temperatura entre los electrodos de plasma y la banda de fibras es típicamente de aproximadamente 100 °C. El procedimiento de tratamiento de plasma se realiza dentro de un sistema de tratamiento de plasma que tiene preferiblemente un ajuste de la energía de RF controlable. Los ajustes de energía de RF útiles dependen generalmente de las dimensiones del sistema de tratamiento de plasma y, por lo tanto, variarán. La energía del sistema de tratamiento de plasma se distribuye sobre el ancho de la zona de tratamiento de plasma (o la longitud de los electrodos) y esta energía también se distribuye a lo largo del sustrato o de la banda de fibras en una proporción que es inversamente proporcional a la velocidad de la línea a la que la banda de fibras pasa por la atmósfera reactiva del sistema de tratamiento de plasma. Esta energía por unidad de área por unidad de tiempo (watts por pie cuadrado por minuto o W/pie²/min) o flujo de energía, es una manera útil de comparar niveles de tratamiento. Valores eficaces de flujo de energía son preferiblemente de aproximadamente 0,5 watt/0,093 m²/min a 200 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 0,5 W/pie²/min a aproximadamente 200 W/pie²/min), más preferiblemente de aproximadamente 1 watt/0,093 m²/min a 100 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 1 W/pie²/min a aproximadamente 100 W/pie²/min), incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 watt/0,093 m²/min a 80 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 1 W/pie²/min a aproximadamente 80 W/pie²/min), incluso más preferiblemente de aproximadamente 2 watt/0,093 m²/min a 40 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 2 W/pie²/min a aproximadamente 40 W/pie²/min) y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 watt/0,093 m²/min a 20 watt/0,093 m²/min (de aproximadamente 2 W/pie²/min a aproximadamente 20 W/pie²/min).

Como ejemplo, cuando se utiliza un sistema de tratamiento de plasma con una zona de tratamiento relativamente estrecha de 76,2 cm (30 pulgadas) ajustada a presión atmosférica, el procedimiento de tratamiento de plasma se realiza preferiblemente como un ajuste de energía RF de aproximadamente 0,5 kW a aproximadamente 3,5 kW, más preferiblemente de aproximadamente 1,0 kW a aproximadamente 3,05 kW y lo más preferiblemente se realiza con un ajuste de energía de RF de 2,0 kW. El caudal de gas total para un sistema de tratamiento de plasma de este tamaño es preferiblemente de aproximadamente 16 litro/min, pero no se pretende que esto sea estrictamente limitante. Unidades de tratamiento de plasma mayores admiten mayores ajustes de energía de RF, tales como 10 kW, 12 kW y a caudales de gases mayores respecto a sistemas de tratamiento de plasma más pequeños.

Como el caudal total de gases se distribuye por el ancho de la zona de tratamiento de plasma, puede ser necesario un flujo adicional de gases con aumentos para la longitud/el ancho de la zona de tratamiento de plasma del sistema de tratamiento de plasma. Por ejemplo, un sistema de tratamiento de plasma que tenga un ancho de la zona de tratamiento $\times 2$ puede requerir dos veces el flujo de gas comparado con un sistema de tratamiento de plasma que tenga un ancho de la zona de tratamiento de $\times 1$. El tiempo de tratamiento de plasma (o tiempo de residencia) de la fibra también es relativo a las dimensiones del sistema de tratamiento de plasma empleado y no se pretende que sea estrictamente limitante. En un sistema atmosférico preferido, las fibras se exponen al tratamiento de plasma con un tiempo de residencia de aproximadamente $\frac{1}{2}$ segundo a aproximadamente 3 segundos, con un tiempo de residencia promedio de aproximadamente 2 segundos. Una medida más apropiada de esta exposición es la cantidad de tratamiento de plasma en términos de energía de RF aplicada a la fibra por unidad de área con el tiempo, también denominado flujo de energía.

Después del tratamiento que aumenta la energía superficial de las superficies de las fibras, se aplica un recubrimiento protector sobre al menos una porción de las superficies de las fibras tratadas para formar, de este modo, fibras tratadas recubiertas. El recubrimiento de las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después del tratamiento de la superficie es lo más preferido porque ocasionará el menor número de interrupciones del procedimiento de manufactura de fibras y dejará las fibras en un estado modificado y desprotegido durante el periodo de tiempo más corto. En mayor medida, ya que se sabe que los tratamientos que aumentan la energía superficial decaen o envejecen con el tiempo y las fibras vuelven eventualmente a su nivel de energía superficial original sin tratar, se ha encontrado que aplicar un polímero o recubrimiento de resina sobre las fibras tratadas después del tratamiento superficial es eficaz para conservar el nivel de energía aumentado que resulta de los tratamientos de las fibras. Lo más preferiblemente, se aplica el recubrimiento protector sobre al menos una porción de las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después del tratamiento que aumenta la energía superficial de las superficies de las fibras para dejar las fibras en un estado tratado sin recubrir durante la extensión de tiempo más corta para minimizar el decaimiento de energía superficial.

Un recubrimiento protector pueden ser cualquier monómero, oligómero, polímero o resina y cualquier polímero orgánico o inorgánico y resinas. El recubrimiento protector puede comprender cualquier polímero o resina que se usen tradicionalmente en la técnica de los materiales compuestos antibala como matriz polimérica o material aglutinante polimérico, pero se aplica el recubrimiento protector a fibras individuales, no a las capas de género o a las hojas de fibras y se aplica en pequeñas cantidades, es decir, menores que aproximadamente un 5 % en peso basado en el peso de la fibra más el peso del recubrimiento protector. Más preferiblemente, el recubrimiento protector comprende aproximadamente un 3 % en peso o menos basado en el peso de la fibra más el peso del recubrimiento protector, aún más preferiblemente aproximadamente un 2,5 % en peso o menos, incluso más preferiblemente aproximadamente un 2,0 % en peso o menos, incluso más preferiblemente aproximadamente un 1,5 % en peso o menos y lo más preferiblemente el recubrimiento protector comprende aproximadamente un 1,0 % en peso o menos basado en el peso de la fibra más el peso del recubrimiento protector.

Los polímeros de recubrimiento protector adecuados incluyen, de manera no exclusiva, tanto materiales elastoméricos de módulo bajo como materiales rígidos de módulo alto, pero lo más preferiblemente el recubrimiento protector comprende un polímero termoplástico, en particular un material elastomérico de módulo bajo. Para los fines de esta invención, un material elastomérico de módulo bajo presenta un módulo de tracción medido a aproximadamente 6000 psi (41,4 MPa) o menos según los procedimientos de ensayo ASTM D638. Un material elastomérico de bajo módulo presenta preferiblemente un módulo de tracción de aproximadamente 4000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente aproximadamente 2400 psi (16,5 MPa) o menos, incluso más preferiblemente 1200 psi (8,23 MPa) o menos y lo más preferiblemente es aproximadamente 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura (T_g) de transición vítrea del elastómero es preferiblemente menor que aproximadamente 0 °C, más preferiblemente menor que aproximadamente -40 °C y lo más preferiblemente menor que aproximadamente -50 °C. Un material elastomérico de módulo bajo presenta también una elongación a la rotura preferida de al menos aproximadamente un 50 %, más preferiblemente al menos aproximadamente un 100 % y lo más preferiblemente presenta una elongación a la rotura de al menos aproximadamente un 300 %.

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 y 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 módulo bajo curables por debajo del punto de fusión de la fibra. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

- 5 Son particularmente útiles copolímeros de bloque de dienos conjugados y monómeros aromáticos vinílicos. Butadieno e isopreno sobre elastómeros de dienos conjugados preferidos. Estireno, viniltolueno y t-butilestireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloque que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos con segmentos de elastómeros hidrocarbonados saturados. Los polímeros pueden ser copolímeros tribloque simples del tipo A-B-A, copolímeros multibloque de tipo $(AB)_n$ ($n = 2-10$) o
- 10 copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ ($x = 3-150$); en donde A es un bloque de un monómero aromático polivinílico y B es un bloque de elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros se producen comercialmente por Kraton Polymers of Houston, TX y se describen en el informe «Kraton Thermoplastic Rubber», SC-68-81. También son útiles dispersiones de resinas de copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS, en inglés) vendido con la marca registrada PRINLIN® y comercialmente disponible de Henkel Technologies, con base
- 15 en Düsseldorf, Alemania. Polímeros aglutinantes poliméricos de módulo bajo particularmente preferidos comprenden copolímeros de bloque estirénicos vendidos con la marca registrada KRATON® producidos comercialmente por Kraton Polymers. Un material aglutinante polimérico particularmente preferido comprende un copolímero de bloque de poliestireno-poliisopreno-poliestireno vendido con la marca registrada KRATON®.

20 También se prefieren, en particular, polímeros y copolímeros acrílicos. Los polímeros y copolímeros acrílicos son preferidos porque sus cadenas principales carbonadas lineales proporcionan estabilidad hidrolítica. Los polímeros acrílicos también se prefieren por la amplia variedad de propiedades físicas disponibles en los materiales producidos comercialmente. Los polímeros acrílicos preferidos incluyen, de manera no exclusiva, ésteres de ácido acrílico, en particular ésteres de ácido acrílico derivados de monómeros tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de 2-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo y acrilato de terc-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los polímeros acrílicos preferidos incluyen también, en particular, ésteres de ácido metacrílico derivados de monómeros tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de 2-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo y metacrilato de 2-etilhexilo. También se prefieren copolímeros y terpolímeros hechos de cualquiera de estos monómeros constituyentes, tales como los que incorporan también acrilamida, n-metilolacrilamida,

25 acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y anhídrido maleico. También son adecuados los polímeros acrílicos modificados con monómeros no acrílicos. Por ejemplo, los copolímeros y terpolímeros acrílicos que incorporan monómeros vinílicos adecuados tales como: (a) olefinas, incluyendo etileno, propileno e isobutileno; (b) estireno, N-vinilpirrolidona y vinilpiridina; (c) vinil éteres, incluyendo vinil metil éter, vinil etil éter y vinil n-butil éter; (d) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, incluyendo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo,

30 laurato de vinilo y decanoatos de vinilo y (f) haluros de vinilo, incluyendo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dicloruro de etileno y cloruro de propenilo. Monómeros vinílicos que son, asimismo, adecuados son diésteres de ácido maleico y diésteres de ácido fumárico, en particular de alcanoles monohídricos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, incluyendo maleato de dibutilo, maleato de dihexilo, maleato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dihexilo y fumarato de dioctilo.

- 40 Lo más preferido específicamente son resinas o polímeros polares, en particular poliuretanos dentro de la variedad de materiales tanto blandos como rígidos con un módulo de tracción que varía desde aproximadamente 2000 psi (13,79 MPa) a aproximadamente 8000 psi (55,16 MPa). Los poliuretanos preferidos se aplican como dispersiones acuosas de poliuretano que están lo más preferiblemente exentas de codisolvente. Las mismas incluyen dispersiones acuosas de poliuretano aniónicas, dispersiones acuosas de poliuretano catiónicas y dispersiones acuosas de poliuretano no iónicas. Se prefieren, en particular, las dispersiones acuosas de poliuretano aniónicas y las más preferidas son dispersiones acuosas de poliuretano alifáticas, aniónicas. Las mismas incluyen dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster, aniónicas; dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster alifáticas y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano a base de poliéster alifáticas, que son todas preferiblemente dispersiones exentas de codisolvente. Las mismas también incluyen dispersiones acuosas de poliéter-poliuretano aniónicas; dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéter alifáticas y dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéter alifáticas, aniónicas, que son todas preferiblemente dispersiones exentas de codisolvente. Son preferidas igualmente 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 acuosas catiónicas y dispersiones acuosas no iónicas. Lo más preferido es una dispersión de poliuretano alifático con un módulo a elongación al 100 % de aproximadamente 4,83 MPa (700 psi) o más, con un intervalo particularmente preferido de 7,83 MPa a aproximadamente 20,7 MPa (de 700 psi a aproximadamente 3000 psi). Son más preferidas dispersiones de poliuretano alifático que tengan un módulo a elongación del 100 % de aproximadamente 6,89 MPa (aproximadamente 1000 psi) o más e incluso más preferiblemente aproximadamente 7,58 MPa (aproximadamente 1100 psi) o más. Lo más preferido es una dispersión de poliuretano aniónica a base de poliéter, alifática, que tenga un módulo de 6,89 MPa (1000 psi) o más,
- 50
- 55
- 60 preferiblemente 7,58 MPa (1100 psi) o más.

El recubrimiento protector se aplica directamente sobre las superficies de las fibras tratadas usando cualquier método apropiado que determinaría fácilmente un experto en la materia y no se pretende que el término «recubierto» limite el método mediante el cual se aplique sobre las fibras. El método usado debe recubrir al menos parcialmente cada fibra tratada con el recubrimiento protector, recubriendo o encapsulando sustancialmente de manera preferible cada fibra individual, cubriendo de ese modo toda o sustancialmente toda la superficie del filamento/de la fibra con el recubrimiento protector. El recubrimiento protector puede aplicarse de manera simultánea o secuencial a una sola fibra o a diversas fibras, donde pueden disponerse diversas fibras lado por lado en una disposición y recubrirse con el recubrimiento protector como una disposición.

Las fibras tratadas en la presente memoria son fibras parcialmente orientadas que tienen una tenacidad previa al tratamiento con plasma/corona de al menos aproximadamente 18 g/denier hasta aproximadamente 27 g/denier. Como se indicó previamente, las fibras/los hilos parcialmente orientados no se han estirado posteriormente y, así, tienen menor tenacidad que las fibras/los hilos altamente orientados que se hayan estirado posteriormente, que aumenta la tenacidad de la fibra/del hilo a por encima de 27 g/denier. Por ejemplo, en un procedimiento preferido para producir hilado en gel hecho de polietileno de peso molecular ultraalto, se alimenta una suspensión que comprende un UHMW PE y un disolvente de hilatura a una extrusora para producir una mezcla líquida, después se hace pasar la mezcla líquida por un recipiente calentado para formar una solución homogénea que comprende el UHMW PE y el disolvente de hilatura; después se proporciona esa solución del recipiente calentado a una hilera para formar un hilo de solución; el hilo de solución que se genera de la hilera se estira después con una proporción de estirado de aproximadamente 1,1 : 1 a aproximadamente 30 : 1 para formar un hilo de solución estirado; después se enfría el hilo de solución estirado a una temperatura por debajo del punto de gel del polímero de UHMW PE para formar un hilo de gel; el hilo de gel se estira después una o más veces en una o más fases; después se elimina el disolvente de hilatura del hilo de gel para formar un hilo seco y después se estira el hilo seco en al menos una fase para formar un hilo parcialmente orientado. Este procedimiento se describe con más detalle en las publicaciones de Solicitud de Patente Estadounidense de propiedad conjunta 2011/0266710 y 2011/0269359.

Los polímeros que forman las fibras son preferiblemente fibras de módulo de tracción alto y de alta resistencia adecuadas para la manufactura de materiales compuestos/géneros antibala. Los materiales para fibras de alto módulo de tracción y alta resistencia particularmente adecuados que son particularmente adecuados para la formación de materiales compuestos y artículos antibala incluyen fibras de poliolefina, incluyendo polietileno de alta densidad y de baja densidad. Se prefieren, en particular, fibras de poliolefina de cadena extendida, tales como fibras de polietileno de peso molecular alto, altamente orientadas, en particular fibras de polietileno de peso molecular ultraalto y fibras de polipropileno, en particular, fibras de polipropileno de peso molecular ultraalto. También son adecuadas las fibras de aramida, en particular, fibras de para-aramida, fibras de poliamida, fibras de poli(tereftalato de etileno), fibras de poli(naftalato de etileno), fibras de alcohol polivinílico de cadena extendida, fibras de poliacrilonitrilo de cadena extendida, fibras de polibenzazol, tales como fibras de polibenzoxazol (PBO) y polibenzotiazol (PBT), fibras de copoliéster de cristal líquido y fibras de varilla rígida tales como las fibras M5®. Cada uno de estos tipos de fibra es conocido convencionalmente en la técnica. También son adecuados para producir fibras poliméricas copolímeros, polímeros de bloque y mezclas de los materiales anteriores.

Los tipos de fibra más preferidos para géneros antibala incluyen polietileno, en particular, fibras de polietileno de cadena extendida, fibras de aramida, fibras de polibenzazol, fibras de copoliéster de cristal líquido, fibras de polipropileno, en particular, fibras de polipropileno de cadena extendida altamente orientadas, fibras de alcohol polivinílico, fibras de poliacrilonitrilo y fibras de varilla rígida, en particular, fibras M5®. Las fibras específicamente más preferidas son fibras de poliolefina, en particular, tipos de fibra de polietileno y polipropileno.

En el caso de polietileno, las fibras preferidas son polietilenos de cadena extendida que tienen pesos moleculares de al menos 500 000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos millones y cinco millones. Dichas fibras de polietileno de cadena extendida (ECPE, en inglés) pueden crecer en procedimientos de hilaturas en solución tal como se describe en la Patente Estadounidense 4,137,394 o 4,356,138 o pueden hilarse de una solución para formar una estructura de gel, tal como se describe en las Patentes Estadounidenses 4,551,296 y 5,006,390. Un tipo de fibra particularmente preferido para uso en la invención son las fibras de polietileno vendidas con la marca registrada SPECTRA® de Honeywell International Inc. Fibras SPECTRA® conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en 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, así como las Publicaciones de las Solicitudes en tramitación con la presente 2011/0266710 y 2011/0269359. Además de polietileno, otro tipo de fibra de poliolefina útil es el polipropileno (fibras o cintas) tales como las fibras TEGRIS® comercialmente disponibles de Milliken & Company of Spartanburg, Carolina del Sur.

También se prefieren, en particular, las fibras de aramida (poliamida aromática) o para-aramida. Las mismas están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en la Patente Estadounidense 3,671,542. Por ejemplo, se producen filamentos útiles de poli(p-fenileno tereftalamida) comercialmente en DuPont con la marca registrada KEVLAR®. También son útiles en la práctica de esta invención las fibras de poli(m-fenilenoisoftalamida) producidas comercialmente en DuPont con la marca registrada NOMEX® y fibras producidas comercialmente por Teijin con la marca registrada TWARON®; fibras de aramida producidas comercialmente por Kolon Industries, Inc. de Korea o la

marca registrada HERACRON®; fibras de p-aramida SVM™ y RUSAR™ que produce comercialmente Kamensk Volokno JSC de Rusia y fibras de p-aramida ARMOS™ producidas comercialmente por JSC Chim Volokno de Rusia.

Las fibras adecuadas de polibenzazol para la práctica de esta invención están comercialmente disponibles y se describen, por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses 5,286,833; 5,296,185; 5,356,584; 5,534,205 y 6,040,050.

5 Las fibras de copoliéster de cristal líquido adecuadas para la práctica de esta invención están comercialmente disponibles y se describen, 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 altamente orientadas (ECP) como se describe en la Patente Estadounidense 4,413,110. Se describen fibras adecuadas de alcohol polivinílico (PV-OH), por ejemplo, en las Patentes Estadounidenses 4,440,711 y 4,599,267. Se describen fibras adecuadas de poliacrilonitrilo (PAN), por ejemplo, en la Patente Estadounidense 4,535,027. Cada uno de estos tipos de fibra es conocido convencionalmente y está comercialmente disponible de manera extensa.

10 Se forman fibras M5® de piridobisimidazol-2,6-diil-(2,5-dihidroxi-p-fenileno) y las manufactura Magellan Systems International of 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 comercialmente disponibles. Por ejemplo, las capas fibrosas pueden formarse de 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. El procedimiento de la invención es principalmente adecuado, sin embargo, para fibras de polietileno y polipropileno.

20 Una vez recubiertos, las fibras/los hilos parcialmente orientados, tratados, recubiertos, se transportan después a un aparato de estiramiento posterior que comprende uno o más secadores, donde son estirados de nuevo para su conversión final en fibras/hilos altamente orientados mientras se seca simultáneamente el recubrimiento sobre las fibras. Los secadores son preferiblemente hornos de aire por convección forzada mantenidos a una temperatura de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 160 °C. Preferiblemente, el aparato de estirado posterior comprende diversos hornos dispuestos adyacentes entre sí en una serie horizontal o dispuestos verticalmente uno encima de otro o una combinación de los mismos. También se puede usar otro medio para secar el recubrimiento, como determinaría un experto en la materia.

25 La operación de posestirado puede incluir, por ejemplo, las condiciones descritas en las Patentes Estadounidenses 6,969,553; 7,370,395 o en la Solicitud de Patente Estadounidense publicada número de serie 2005/0093200. Un ejemplo de un procedimiento de posestirado se ilustra en la figura 1. Un aparato 200 de posestirado como se ilustra incluye un aparato 202 de calentamiento, una primera serie de rodillos 204 que son externos al aparato 202 de calentamiento y una segunda serie de rodillos 206 que son externos al aparato 202 de calentamiento. Puede alimentarse la fibra 208 parcialmente orientada de una fuente y hacerla pasar por la primera serie de rodillos 204. La primera serie de rodillos 204 pueden ser rodillos motores, que operan rotando a una velocidad deseada para proporcionar la fibra 208 parcialmente orientada al aparato 202 de calentamiento a una velocidad de alimentación deseada. La primera serie de rodillos 204 puede incluir diversos rodillos 210 individuales. En un ejemplo, los primeros pocos rodillos 210 individuales no se calientan y los rodillos 210 individuales restantes se calientan para precalentar los filamentos de la fibra 208 parcialmente orientada antes de que entre en el aparato 202 de calentamiento. Aunque la primera serie de rodillos 204 mostrada en la figura 1 incluye un total de siete rodillos 210 individuales, el número de rodillos 210 individuales puede ser mayor o menor, dependiendo de la configuración deseada.

40 En la realización de la figura 1, la fibra 208 parcialmente orientada se alimenta a un aparato 202 de calentamiento que comprende seis hornos 212, 214, 216, 218, 220 y 222 horizontales adyacentes, aunque puede utilizarse cualquier número adecuado de hornos y cada horno puede tener cualquier longitud adecuada para proporcionar la longitud de trayectoria de la fibra deseada. Por ejemplo, cada horno puede tener desde aproximadamente 10 pies a aproximadamente 16 pies (de 3,05 metros a 4,88 metros) de largo, más preferiblemente de aproximadamente 11 pies a aproximadamente 13 pies (3,35 metros a 3,96 metros) de largo. La temperatura y la velocidad de la fibra 208 parcialmente orientada por el aparato 202 de calentamiento puede variarse como se desee. Por ejemplo, pueden existir una o más zonas de temperatura controlada en el aparato 202 de calentamiento, teniendo cada zona una temperatura de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 160 °C, más preferiblemente de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 160 °C o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 160 °C. Preferiblemente, se controla que la temperatura dentro de una zona varíe menos de ± 2 °C (un total menor que 4 °C), más preferiblemente menos de ± 1 °C (un total menor que 2 °C).

55 La trayectoria de la fibra 208 parcialmente orientada en el aparato 202 de calentamiento puede ser una línea recta aproximada. El perfil de tracción de la fibra 208 parcialmente orientada durante el procedimiento de posestirado puede ajustarse ajustando la velocidad de los diversos rodillos o ajustando el perfil de temperatura del aparato 202 de calentamiento. Por ejemplo, la tracción de la fibra 208 parcialmente orientada puede aumentarse aumentando la diferencia entre las velocidades de rodillos motores consecutivos o disminuyendo la temperatura en el aparato 202 de calentamiento. Preferiblemente, la tracción de la fibra 208 parcialmente orientada en el aparato 202 de calentamiento es aproximadamente constante o se aumenta por el aparato 202 de calentamiento.

Una fibra 224 calentada sale del último horno 222 y después se puede hacer pasar por la segunda serie de rodillos 206 para formar, de ese modo, el producto 226 de fibra altamente orientada acabado. La segunda serie de rodillos 206 pueden ser rodillos motores, que operan rotando a una velocidad deseada para fijar la proporción de estirado para el hilo parcialmente orientado recubierto y eliminar la fibra 222 calentada del aparato 202 de calentamiento. La segunda serie de rodillos 206 puede incluir diversos rodillos 228 individuales. Aunque la segunda serie de rodillos 206 incluye un total de siete rodillos 228 individuales como se muestra en la figura 1, el número de rodillos 228 individuales puede ser mayor o menor, dependiendo de la configuración deseada. Adicionalmente, el número de rodillos 228 individuales en la segunda serie de rodillos 206 puede ser igual que el número de rodillos 210 individuales, o diferente, en la primera serie de rodillos 204. Preferiblemente, la segunda serie de rodillos 206 puede enfriarse, a fin de que el producto 226 de fibra altamente orientada acabado se enfríe a una temperatura por debajo de al menos aproximadamente 90 °C con tracción para conservar su orientación y morfología.

Una realización alternativa del aparato 202 de calentamiento se ilustra en la figura 2. Como se muestra en la figura 2, el aparato 202 de calentamiento puede incluir uno o más hornos, tal como un horno 300 individual. Cada horno es preferiblemente un horno de convección forzada de aire con las mismas condiciones que se describieron anteriormente con referencia a la figura 1. El horno 300 puede tener cualquier longitud adecuada y en un ejemplo puede ser desde aproximadamente 10 pies a aproximadamente 20 pies (de 3,05 a 6,10 metros) de largo. El horno 300 puede incluir uno o más rodillos 302 intermedios por los que se puede hacer pasar la fibra 208 parcialmente orientada en el horno 300 para cambiar su dirección para aumentar la trayectoria de desplazamiento de la fibra 208 parcialmente orientada en el aparato 202 de calentamiento. Cada uno de los rodillos 302 intermedios puede ser un rodillo motor que rote a una velocidad predeterminada o un rodillo central que pueda rotar libremente a medida que pase por él la fibra 208 parcialmente orientada. Adicionalmente, cada uno de los rodillos 302 intermedios puede estar situado interno al horno 300, como se muestra, o alternativamente uno o más rodillos 302 intermedios pueden estar situados externos al horno 300. La utilización de uno o más rodillos 302 intermedios aumenta la longitud eficaz del aparato 202 de calentamiento. Puede utilizarse cualquier número adecuado de rodillos intermedios para proporcionar la longitud de la trayectoria de la fibra total deseada. Del aparato 202 de calentamiento sale un producto 226 de fibra/hilo altamente orientado.

En una operación de posestirado preferida, el posestirado se realiza preferiblemente en una proporción de estirado que varía aproximadamente 1,8 : 1 a aproximadamente 15 : 1, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 : 1 a aproximadamente 10 : 1 y lo más preferiblemente en una proporción de estirado que varía de aproximadamente 3,0 : 1 a aproximadamente 4,5 : 1 para formar un producto de hilo altamente orientado con una tenacidad mayor que aproximadamente 27 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tratadas recubiertas, altamente orientadas, resultantes tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 30 g/denier, incluso más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 37 g/denier, incluso más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 45 g/denier, incluso más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 50 g/denier, incluso más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 55 g/denier y lo más preferiblemente tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 60 g/denier. Todas las mediciones de tenacidad identificadas en la presente memoria se miden a temperatura normal ambiente. Como se usa en la presente memoria, el término «denier» se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9000 metros de fibra o hilo. El procedimiento puede incluir etapas finales de enfriamiento del producto de fibra altamente orientada con o sin tracción para formar un producto de fibra altamente orientada, enfriado, producido, y enrollando el producto de fibra altamente orientada, tratado, recubierto, enfriado, producido de ese modo en una bobina o en un envase para almacenarlo para uso posterior. Como rasgo beneficioso principal de este procedimiento, el recubrimiento aplicado a las fibras permite que las superficies de las fibras permanezcan en un estado de energía superficial aumentado, tratado, ya que las fibras permanecen en almacenamiento esperando que se usen, tal como la fabricación de material compuesto balístico, mejorando de ese modo la escalabilidad comercial del procedimiento de tratamiento de la fibra.

La operación de posestirado puede retrasarse, en donde el recubrimiento protector en la fibra/en el hilo parcialmente orientado, tratado y recubierto se seca o se deja secar sin estiramiento adicional inmediato o puede omitirse el posestiramiento totalmente. Las fibras/los hilos parcialmente orientados, tratados y recubiertos se devanan en una bobina o en un envase. Estas fibras o estos hilos almacenados pueden almacenarse después para estiramiento posterior en una fibra/un hilo altamente orientados mediante una operación de posestirado como se describió anteriormente o almacenarse para uso posterior como fibra/hilo parcialmente orientados, tratados y recubiertos con una tenacidad de 27 g/denier o menor. Sin embargo, esto no se prefiere.

Las fibras altamente orientadas y tratadas producidas según los procedimientos de la invención pueden fabricarse en materiales fibrosos tejidos o no que tengan una resistencia a la penetración balística superior. Para los fines de la invención, los artículos que tienen resistencia a la penetración balística superior descritos son aquellos que presentan propiedades excelentes contra proyectiles deformables, tales como balas, y contra la penetración de fragmentos, tales como metralla. Un material «fibroso» es un material que se fabrica de fibras, filamentos o hilos, en donde un «género» es un tipo de material fibroso.

Preferiblemente, se forma un género no tejido por apilamiento de una o más hojas de fibras de fibras orientadas aleatoriamente (por ejemplo, un fieltro o una esterilla) o fibras paralelas alineadas de manera unidireccional y consolidando después la pila para formar una capa de fibras. Una «capa de fibras» como se usa en la presente

memoria puede comprender una hoja individual de fibras no tejidas o diversas hojas de fibras no tejidas. Una capa de fibras también puede comprender un género tejido o diversos géneros tejidos consolidados. Una «capa» describe una disposición generalmente plana que tiene tanto una superficie arriba exterior como una superficie en el fondo exterior. Una «hoja individual» de fibras orientadas unidireccionalmente comprende una disposición de fibras que generalmente no se solapan que están alineadas en una disposición sustancialmente paralela, unidireccional, y también se conoce en la técnica como «cinta única», «cinta unidireccional», «UD» o «UDT». Como se usa en la presente memoria, una «disposición» describe una ordenación sistemática de fibras o hilos, que es exclusiva de géneros tejidos y una «disposición paralela» describe una ordenación paralela sistemática de fibras o hilos. El término «orientado» como se usa en el contexto de las «fibras orientadas» se refiere al alineamiento de las fibras en vez de estiramiento de las fibras.

Como se usa en la presente memoria, «consolidar» se refiere a combinar diversas capas de fibras en una estructura unitaria individual, con o sin la ayuda de un material aglutinante polimérico. La consolidación puede ocurrir por secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Puede que no sean necesarios calor o presión, ya que las fibras o las capas de género pueden pegarse, como en el caso de un procedimiento de laminación en húmedo. El término «material compuesto» se refiere a combinaciones de fibras con al menos un material aglutinante polimérico.

Como se describe en la presente memoria, géneros «no tejidos» incluye todas las estructuras de géneros que no se formen entretrejiendo. Por ejemplo, los géneros no tejidos pueden comprender diversas cinta únicas que estén recubiertas al menos parcialmente con un material aglutinante polimérico, apiladas/solapadas y consolidadas en un elemento monolítico de una sola capa, así como un fieltro o una esterilla que comprenda fibras orientadas de manera aleatoria no paralelas, que estén recubiertas preferiblemente con una composición aglutinante polimérica.

Lo más típicamente, los materiales compuestos antibala formados de géneros no tejidos comprenden fibras que están recubiertas o impregnadas de un material aglutinante polimérico o resinoso, también conocido comúnmente en la técnica como un material de «matriz polimérica». Estos términos son conocidos convencionalmente en la técnica y describen un material que une fibras por medio de sus características adhesivas inherentes o después de someterse a condiciones el calor o de presión conocidas. Dicho material de «matriz polimérica» o de «aglutinante polimérico» puede proporcionar también un género con otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, así que puede ser deseable recubrir las fibras con dicho material aglutinante incluso cuando sus propiedades de unión no sean importantes, tal como con géneros tejidos.

El material aglutinante polimérico recubre parcial o sustancialmente las fibras individuales de las capas de fibras, preferiblemente recubriendo o encapsulando sustancialmente cada fibra o filamento individual de cada capa de fibras. Los materiales aglutinantes poliméricos adecuados incluyen tanto materiales de bajo módulo como materiales de alto módulo. Los materiales aglutinantes de matriz polimérica de bajo módulo tienen generalmente un módulo de tracción de aproximadamente 6000 psi (41,4 MPa) o menos según procedimientos de ensayo ASTM D638 y se emplean típicamente para la fabricación de blindajes blandos y flexibles tales como chalecos antibala. Los materiales de alto módulo tienen generalmente un módulo de tracción inicial mayor que 41,4 MPa (6000 psi) y se emplean típicamente para la fabricación de blindajes duros y rígidos, tales como cascos.

Los materiales de bajo módulo preferidos incluyen los descritos anteriormente como útiles para recubrimiento protector. Los materiales aglutinantes de alto módulo preferidos incluyen poliuretanos (tanto a base de éter como de éster), resinas epoxídicas, poliacrílatos, 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 fenol-formaldehído y polivinilbutiral. Un material aglutinante polimérico rígido particularmente preferido para uso en esta invención es un polímero termoestable, preferiblemente soluble en disolventes carbono-carbono saturados tales como metil etil cetona y que poseen un módulo de tracción alto cuando se curan de al menos aproximadamente 1×10^6 psi (6895 MPa) cuando se mide por ASTM D638. Los materiales aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son los que se describen en la Patente Estadounidense 6,642,159. Las propiedades de rigidez, de impacto y balística de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de la invención se ven afectados por el módulo de tracción del polímero aglutinante polimérico que recubre las fibras. El aglutinante polimérico, sea un material de módulo bajo o un material de módulo alto, también puede incluir cargas tales como negro de carbón o sílice, pueden extenderse con aceites o pueden vulcanizarse mediante azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación como se conoce en la técnica.

Igualmente que con el recubrimiento protector, puede aplicarse un aglutinante polimérico simultánea o secuencialmente a diversas fibras dispuestas como una banda de fibras (por ejemplo, una disposición paralela o un fieltro) para formar una banda recubierta, aplicada a un género tejido para formar un género tejido recubierto, o como otra ordenación, para impregnar de ese modo las capas de fibras con el aglutinante. Como se usa en la presente memoria, el término «impregnado con» es sinónimo de «embebido» así como «recubierto con» o aplicado de otro modo con el recubrimiento en el caso de que el material aglutinante difunda en una capa de fibras y no simplemente en la superficie de las capas de fibras. El material aglutinante polimérico puede aplicarse sobre la superficie entera de las fibras individuales o solo sobre una superficie parcial de las fibras, pero lo más preferiblemente el material

aglutinante polimérico se aplica sobre sustancialmente toda la superficie de cada fibra individual formando una capa de fibras de la invención. En el caso de que una capa de fibras comprenda diversos hilos, cada fibra que forma una hebra individual de hilo se recubre preferiblemente con el material aglutinante polimérico.

5 El material polimérico también puede aplicarse sobre al menos una disposición de fibras que no sea parte de una banda de fibras, seguido por entretejido de las fibras en un género tejido o seguido por la formulación de un género no tejido. Las técnicas para formar géneros tejidos son conocidos en la técnica y puede usarse cualquier tejido de género tal como tejido liso, tejido de pie de gallo, tejido de esterilla, tejido de satén, tejido de sarga y similares. El tejido liso es el más común, donde se tejen las fibras en una orientación ortogonal $0^\circ/90^\circ$. También son útiles los métodos de entretejido 3D en donde se fabrican estructuras de tejido multicapa por entretejido de cordones de urdimbre y trama
10 tanto horizontal como verticalmente.

Las técnicas para formar géneros no tejidos son conocidas también en la técnica. En un procedimiento típico, se disponen diversas fibras en al menos una disposición, que se disponen típicamente como una banda de fibras que comprende diversas fibras alineadas en una disposición unidireccional, sustancialmente paralela. Las fibras se recubren después con el material aglutinante y se conforman las fibras recubiertas en hojas de fibras no tejidas, es decir, cintas únicas. Diversas cintas únicas se solapan después una sobre otra y se consolidan en un elemento monolítico de una sola capa multihoja, lo más preferiblemente en donde las fibras paralelas de cada hoja individual se disponen de manera ortogonal a las fibras paralelas de cada hoja individual adyacente, respecto a la dirección longitudinal de las fibras de cada hoja. Aunque se prefieren orientaciones de las fibras ortogonales/90, pueden alinearse hojas adyacentes a virtualmente cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto a la dirección de las fibras 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 en otros ángulos. Dichas 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.

25 Esta pila de hojas de fibras no tejidas que se solapan se consolida después con calor y presión o adhiriendo los recubrimientos de hojas de fibras individuales entre sí para formar un género de material compuesto no tejido. Lo más típicamente, las capas de fibras no tejidas o los géneros incluyen de 1 a aproximadamente 6 hojas de fibras contiguas, pero pueden incluir tantas como de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 hojas como pueda desearse para diversas aplicaciones. Un mayor número de hojas se traduce en mayor resistencia balística, pero también en mayor peso.

30 Generalmente, se requiere un recubrimiento aglutinante polimérico para fusionar con eficacia, es decir, consolidar, diversas hojas de fibras no tejidas. Se prefiere recubrir géneros tejidos con un material aglutinante polimérico cuando se desea consolidar diversos géneros tejidos apilados en un material compuesto complejo, pero una pila de géneros tejidos puede unirse por otros medios también, tal como con una capa adhesiva convencional o por costura.

35 Se conocen métodos para consolidar hojas de fibras para formar capas de fibras y materiales compuestos, como los métodos descritos en la Patente Estadounidense 6,642,159. La consolidación puede tener lugar por secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. Puede no ser necesario calor o presión, ya que las fibras o las capas de género pueden pegarse entre sí, como es el caso en un procedimiento de laminación en húmedo. Típicamente, la consolidación se hace colocando las hojas de fibras individuales una sobre otra en condiciones de suficiente calor y presión para ocasionar que las hojas se combinen en un género unitario. La consolidación se puede hacer a temperaturas que varían de aproximadamente 50°C a aproximadamente 175°C , preferiblemente de aproximadamente 105°C a aproximadamente 175°C y a presiones que varían de aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) a aproximadamente 2500 psig (17 MPa), durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 24 horas, preferiblemente de aproximadamente 0,02 segundos a aproximadamente 2 horas. Cuando se calienta, es posible que el recubrimiento aglutinante polimérico pueda ocasionar que se adhiera o fluya sin que funda completamente. Sin embargo, generalmente, si se hace que el material aglutinante polimérico funda, se requiere relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que si solo se calienta el material aglutinante a un punto de adherencia, típicamente se requiere más presión. Como se sabe convencionalmente en la técnica, puede realizarse consolidación en un conjunto de calandrias, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave. La consolidación también puede realizarse por moldeo a vacío del material
40 en un molde que se coloca a vacío. La tecnología de moldeo a vacío se conoce en la técnica. Lo más comúnmente, varias bandas de fibras ortogonales se «pegan» entre sí con el polímero aglutinante y recorren un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y la resistencia de la unión. Además, las etapas de consolidación y aplicación/unión de polímero puede comprender dos etapas separadas o una sola etapa de consolidación/laminación.

55 Alternativamente, la consolidación puede conseguirse por moldeo con calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presión de aproximadamente 50 psi (344,7 kPa) a aproximadamente 5000 psi (34 470 kPa) más preferiblemente de aproximadamente 100 psi (689,5 kPa) a aproximadamente 3000 psi (20 680 kPa) lo más preferiblemente de aproximadamente 150 psi (1034 kPa) a aproximadamente 1500 psi (10 340 kPa). El moldeo puede realizarse alternativamente a presiones mayores de aproximadamente 5000 psi (34 470 kPa) a aproximadamente 15 000 psi (103 410 kPa), más preferiblemente de

aproximadamente 750 psi (5171 kPa) a aproximadamente 5000 psi (34 470 kPa) y más preferiblemente de aproximadamente 6,89 MPa a aproximadamente 34,5 MPa (de aproximadamente 1000 psi a aproximadamente 5000 psi). La etapa de moldeo puede llevar de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas varían de aproximadamente 200 °F (~93 °C) a aproximadamente 350 °F (~177°C), más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93,3 °C a aproximadamente 148,9 °C (de aproximadamente 200 °F a aproximadamente 300 °F) y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93,3 °C a aproximadamente 137,8 °C (de aproximadamente 200 °F a aproximadamente 280 °F). La presión con la que se moldean las capas de fibras y los materiales compuestos de género de la invención tiene un efecto directo sobre la rigidez o la flexibilidad del producto moldeado resultante. Particularmente, cuanto más alta la presión a la que se moldean, mayor rigidez y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el espesor y la composición de las hojas de fibras y el tipo de recubrimiento de aglutinante polimérico también afecta directamente a la rigidez de los artículos formados de los materiales compuestos.

Si bien cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en la presente memoria son similares, cada procedimiento es diferente. En particular, el moldeo es un procedimiento discontinuo y la consolidación es generalmente un procedimiento continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde y contramolde rígidos cuando se forme un panel plano y no necesariamente da como resultado un producto plano. Normalmente, la consolidación se hace en un laminador de lecho plano, un conjunto de ranuras de calandria o como una laminación en húmedo para producir géneros de blindaje de cuerpo blandos (flexibles). El moldeo se reserva típicamente para la manufactura de blindaje duro, por ejemplo, placas rígidas. En cualquier procedimiento, las temperaturas, presiones y tiempos, adecuados, dependen generalmente del tipo de materiales de recubrimiento aglutinante polimérico, el contenido de aglutinante polimérico, el procedimiento usado y el tipo de fibra.

Los géneros/materiales compuestos de la invención también pueden comprender opcionalmente una o más capas de polímero termoplástico unidas a una o a sus dos superficies exteriores. Los polímeros adecuados para la capa de polímero termoplástico incluyen, de manera no exclusiva, poliolefinas, poliamidas, poliésteres (en particular poli(tereftalato de etileno) (PET) y copolímeros PET), poliuretanos, polímeros vinílicos, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de etileno y octano, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos policarbonatos, poliestirenos, fluoropolímeros y similares, así como copolímeros y sus mezclas, incluyendo etilenoacetato de vinilo (EVA) y etileno-ácido acrílico. También son útiles polímeros de caucho natural y sintético. De estos, se prefieren capas de poliolefina y poliamida. La poliolefina preferida es polietileno. Ejemplos no limitantes 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 bandas de poliamida SPUNFAB® comercialmente disponibles de Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca registrada para Keuchel Associates, Inc.), así como bandas, redes y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™ comercialmente disponibles de Protechnic S.A. de Cernay, Francia. Dicha capa de polímero termoplástico puede unirse a las superficies de género/material compuesto usando técnicas conocidas, tales como laminación térmica. Típicamente, la laminación se hace colocando las capas individuales una sobre otra en condiciones de suficiente calor y presión para ocasionar que las capas se combinen en una estructura unitaria. La laminación se puede realizar a temperaturas que varían de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 175 °C, preferiblemente de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 175 °C, a presiones que varían de aproximadamente 5 psig (0,034 MPa) a aproximadamente 100 psig (0,69 MPa), durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 36 horas, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 24 horas. Dichas capas de polímero termoplástico pueden unirse alternativamente a dichas superficies exteriores con cola en caliente o fibras de fusión en caliente como entendería un experto en la materia.

El espesor de los géneros/materiales compuestos corresponderá al espesor de las fibras/cintas individuales y el número de hojas de fibra/cinta o capas incorporados en el género/material compuesto. Por ejemplo, un género tejido preferido tendrá un espesor preferido de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 600 µm por hoja/capa, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por hoja/capa. Un género no tejido de dos hojas preferido tendrá un espesor preferido de aproximadamente 12 µm a aproximadamente 600 µm, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm. Cualquier capa de polímero termoplástico es preferiblemente muy delgada, con espesores de capa preferidos de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 250 µm, más preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 25 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 9 µm. Las bandas discontinuas tales como bandas no tejidas SPUNFAB® se aplican preferiblemente con un peso base de 6 gramos por metro cuadrado (gmc). Si bien se prefieren dichos espesores, se tiene que entender que pueden producirse otros espesores para satisfacer una necesidad particular y encontrarse aún dentro del alcance de la presente invención.

Para producir un artículo de género con propiedades suficientes de resistencia balística, el peso total del recubrimiento de aglutinante/matriz comprende preferiblemente de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 50 % en peso,

más preferiblemente de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 %, más preferiblemente de aproximadamente el 7 % a aproximadamente el 20 % y lo más preferiblemente de aproximadamente el 11 % a aproximadamente el 16 % en peso de las fibras más el peso del recubrimiento, en donde un 16 % es lo más preferido para géneros no tejidos. Un contenido de aglutinante/matriz menor es apropiado para géneros tejidos, en donde un contenido aglutinante polimérico mayor que cero, pero menor que un 10 % en peso de las fibras más el peso del recubrimiento es lo más típicamente preferido. No se pretende que esto sea limitante. Por ejemplo, a veces se fabrican géneros de aramida fenólicos/impregnados con PVB con un contenido de resina mayor de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 30 %, aunque típicamente se prefiere un contenido alrededor de un 12 %.

Los géneros de la invención pueden usarse en varias aplicaciones para formar diversos artículos con resistencia balística diferentes usando técnicas conocidas, incluyendo artículos de blindaje blandos, flexibles, así como artículos de blindaje duros y rígidos. Por ejemplo, se describen técnicas adecuadas para formar artículos antibala 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 útiles en particular para la formación de blindaje duro y compuestos intermedios de subensamblaje conformados o no en el procedimiento de fabricación de artículos de blindaje duro. Por blindaje «duro» se quiere decir un artículo, como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores, con suficiente resistencia mecánica de manera que se mantenga la rigidez estructural cuando se someten a una cantidad significativa de tensión y puedan ser autónomos sin hundirse. Dichos artículos duros se forman preferiblemente, pero no de manera exclusiva, usando un material aglutinante de módulo de tracción alto.

Las estructuras pueden cortarse en diversas láminas discretas y apilarse para la formación de un artículo o pueden conformarse en un precursor que se use con posterioridad para formar un artículo. Dichas técnicas son conocidas en la técnica. En una realización lo más preferida de la invención, se proporcionan diversas capas de fibras, comprendiendo cada una una pluralidad consolidada de hojas de fibras, en donde se une una película de polímero termoplástico a al menos una superficie exterior de cada capa de fibras antes, durante o después de una etapa de consolidación que consolide la pluralidad de hojas de fibras, en donde la pluralidad de capas de fibras se fusionan con posterioridad por otra etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de fibras en un artículo de blindaje o subensamblaje de un artículo de blindaje.

Hay una correlación directa entre la marca de la cara trasera de un material compuesto antibala y la tendencia de las fibras de los componentes de un material compuesto antibala a deslaminarse unas de otras o a deslaminarse de recubrimientos superficiales de las fibras como resultado del impacto de un proyectil. La marca de la cara trasera, también conocida en la técnica como «deformación de la cara trasera», «marca de traumatismo» o «traumatismo contundente» es la medida de la profundidad de la flexión de blindaje corporal debido a un impacto de bala. Cuando una bala es detenida por un blindaje de material compuesto, dando como resultado potencialmente lesiones contundentes como puede ser la muerte de un individuo como si la bala hubiera penetrado en el blindaje y entrado en el cuerpo. Esto es especialmente consecuente en el contexto de blindaje de cascos, donde la protrusión transitoria ocasionada por una bala detenida aún puede cruzar el plano del craneo de la persona que lo lleva y ocasionar el debilitamiento o el daño cerebral mortal.

Un tratamiento tal como tratamiento de plasma o corona mejora la capacidad de los recubrimientos para adsorberse, adherirse o unirse a la superficie de las fibras, reduciéndose de ese modo la tendencia de los recubrimientos de la superficie de las fibras a deslaminarse. Se ha encontrado que el tratamiento, por consiguiente, reduce la deformación de la cara trasera de material compuesto en el impacto del proyectil, lo que es deseable. El recubrimiento protector descrito en la presente memoria preserva el tratamiento superficial de manera que no es necesario fabricar inmediatamente los hilos tratados en materiales compuestos, sino que en su lugar pueden almacenarse para uso futuro. Las fibras tratadas según el procedimiento inventivo también permanecen tratables a pesar de la eliminación del acabado del hilo y mantienen las propiedades físicas de las fibras después de tratamiento respecto a las fibras no tratadas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo inventivo 1

Se desenrollaron cuatro hilos de UHMW PE parcialmente orientados de 3300 denier de cuatro bobinas en una proporción de 6,7 m/min y se lavaron para eliminar un acabado preexistente de los hilos. Para lavar los hilos, se hicieron pasar primero por un baño de agua de prerremojado que contenía agua desionizada con un tiempo de permanencia aproximado en el baño de aproximadamente 18 segundos. Después de salir del baño de agua de prerremojado, se aclaran los hilos con boquillas de agua a una presión del agua de aproximadamente 0,29 MPa (42 psi) y con un caudal de agua de aproximadamente 1,89 litros por minuto por boquilla (0,5 galones por minuto por boquilla). Se midió la temperatura del agua como 28,9 °C. Los hilos lavados se secaron después y se trataron con plasma. El tratamiento con plasma se realizó haciendo pasar los hilos por un sistema de tratamiento de plasma atmosférico (modelo: Enercon Plasma3 Station Modelo APT12DF-150/2, de Enercon Industries Corp., con electrodos de 73,7 cm (29 pulgadas) de ancho) con una atmósfera que comprendía un 90 % de argón y un 10 % de oxígeno en una proporción de aproximadamente 6 m/min. El sistema de tratamiento de plasma se fijó a una potencia de 2 kW, tratándose de ese modo los hilos con un flujo de energía de 54 watt/0,093 m²/min (54 watt/pie²/min). El tiempo de permanencia de los

hilos en el sistema de tratamiento de plasma fue de aproximadamente 2 segundos. El tratamiento se realizó a presión atmosférica estándar. Los hilos tratados con plasma se recubrieron después con una dispersión acuosa aniónica de poliuretano a base de poliéster alifática. El peso del recubrimiento de poliuretano fue del 2 % basado en el peso del recubrimiento más el peso del hilo. Se transportaron después los hilos a un horno calentado, y a su través, con una temperatura del horno de 150 °C, en donde los hilos recubiertos se estiraron a una velocidad de estirado de 4,4 m/min para convertirlos en hilos altamente orientados mientras se seca simultáneamente el recubrimiento de poliuretano en los hilos. Cada hilo altamente orientado seco se vuelve a enrollar después en una nueva bobina a una velocidad de 29,5 m/minuto. Se midieron después el denier, el módulo de tracción y la tenacidad finales de cada hilo altamente orientado. El denier final promedio de los hilos altamente orientados fue 754. El módulo de tracción final promedio de cada hilo altamente orientado fue 1551 g/denier y la tenacidad final promedio de cada hilo altamente orientado fue 482 g/denier.

Ejemplo Comparativo 1

Se desenrollaron cuatro hilos de UHMW PE parcialmente orientados de 3300 denier de cuatro bobinas de fibras a una velocidad de 6,7 m/min como en el ejemplo inventivo 1. Sin embargo, estos hilos no se lavaron para eliminar su acabado preexistente ni se trataron con plasma.

Se transportaron después los hilos a un horno calentado, y a su través, con una temperatura del horno de 150 °C, en donde los hilos (no recubiertos) se estiraron a una velocidad de estirado de 4,4 m/min para convertirlos en hilos altamente orientados. Cada hilo altamente orientado se volvió a enrollar después en una nueva bobina a una velocidad de 29,5 m/minuto. Se midieron después el denier, el módulo de tracción y la tenacidad finales de cada hilo altamente orientado. El denier final promedio de los hilos altamente orientados fue 737. El módulo de tracción final promedio de cada hilo altamente orientado fue 1551 g/denier y la tenacidad final promedio de cada hilo altamente orientado fue 48,6 g/denier.

Conclusiones

Como se muestra por estos ejemplos, los hilos tratados y recubiertos de acuerdo con el procedimiento inventivo tienen propiedades físicas finales que son aproximadamente equivalentes a las propiedades de los hilos que no se trataron. Como resultado del lavado del hilo y el tratamiento con plasma, así como el recubrimiento que protege el tratamiento de plasma de decaimiento con el tiempo, puede concluirse que las fibras que se tratan y se recubren según el procedimiento inventivo pueden almacenarse durante varias semanas para uso futuro y se espera que realicen igual que las fibras que se convierten en materiales compuestos antibala inmediatamente después de tratamiento de plasma. Se espera que dichos beneficios incluyan la mejora de la marca de la cara trasera, que también se conoce en la técnica como «deformación de la cara trasera», «marca de traumatismo» o «traumatismo contundente» de los materiales compuestos formados de ahí. Además de preservar estos beneficios del tratamiento, el recubrimiento protector también mejora la procesabilidad de la fibra evitando o reduciendo la acumulación estática en la superficie de la fibra, mejorando la cohesión del haz de fibras y proporcionando buena lubricación de las fibras. Si bien la presente invención se ha mostrado particularmente y se ha descrito con referencia a las realizaciones preferidas, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que pueden hacerse varios cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención, como se define por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:
- 5 a) proporcionar una o más fibras parcialmente orientadas, en donde dichas fibras parcialmente orientadas tienen una tenacidad de al menos 18 g/denier hasta 27 g/denier y en donde cada una de dichas fibras parcialmente orientadas tiene al menos alguna superficie expuesta que está al menos parcialmente exenta de acabado superficial de las fibras;
- b) tratar las superficies de las fibras expuestas en condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras;
- c) aplicar un recubrimiento protector sobre al menos una porción de las superficies de las fibras tratadas para formar, de ese modo, fibras tratadas recubiertas y
- 10 d) hacer pasar las fibras tratadas recubiertas por uno o más secadores para secar el recubrimiento sobre las fibras tratadas recubiertas al tiempo que se estiran simultáneamente las fibras tratadas recubiertas a medida que se desplazan por uno o más secadores, formándose de ese modo fibras altamente orientadas con una tenacidad mayor que 27 g/denier,
- en donde la tenacidad de dichas fibras se mide por ASTM D2256.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la etapa de tratamiento de la etapa b) comprende tratamiento corona o tratamiento de plasma.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el procedimiento comprender proporcionar una pluralidad de fibras altamente orientadas producidas en la etapa d) y producir un género tejido o no de dicha pluralidad de fibras.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 3, que comprende además aplicar un material aglutinante polimérico sobre al menos una porción de dichas fibras, preferiblemente en donde dicho material aglutinante polimérico comprende del 7 % al 20 % en peso de las fibras más el peso del material aglutinante.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde previamente a la etapa a) hay una etapa de eliminación de al menos una porción del acabado superficial de las fibras de las superficies de las fibras para obtener dichas fibras parcialmente orientadas con al menos algunas superficies expuestas, en donde dicha etapa de eliminación comprende lavado, preferiblemente en donde dicha etapa de eliminación comprende lavado con agua y más preferiblemente en donde dicha etapa de eliminación comprende lavado con agua sola.
- 25 6. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el recubrimiento protector se aplica a las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después de la etapa b) de tratamiento.
- 30 7. Un procedimiento que comprende:
- a) proporcionar una o más fibras parcialmente orientadas y tratadas, en donde dichas fibras parcialmente orientadas tienen una tenacidad de al menos 18 g/denier hasta 27 g/denier y en donde las superficies de dichas fibras parcialmente orientadas y tratadas se han tratado en condiciones eficaces para mejorar la energía superficial de las superficies de las fibras;
- 35 b) aplicar un recubrimiento protector sobre al menos una porción de las superficies de las fibras tratadas para formar de ese modo fibras tratadas y recubiertas, en donde el recubrimiento protector se aplica sobre las superficies de las fibras tratadas inmediatamente después del tratamiento que mejora la energía superficial de las superficies de las fibras y
- 40 c) hacer pasar las fibras tratadas y recubiertas por uno o más secadores para secar el recubrimiento sobre las fibras tratadas y recubiertas al tiempo que se estiran simultáneamente las fibras tratadas y recubiertas a medida que se desplazan por uno o más secadores, formándose de ese modo fibras altamente orientadas con una tenacidad mayor que 27 g/denier,
- en donde la tenacidad de dichas fibras se mide por ASTM D2256.
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde el tratamiento que aumenta la energía superficial de las superficies de las fibras es tratamiento corona o tratamiento de plasma.
9. El procedimiento de la reivindicación 2 o la reivindicación 8, en donde dicho tratamiento corona se lleva a cabo con un flujo de energía de 2 watt/0,093 m²/min a 100 watt/0,093 m²/min (de 2 watt/pie²/min a 100 watt/pie²/min), más preferiblemente de 5 watt/0,093 m²/min a 50 watt/0,093 m²/min (de 5 watt/pie²/min a 50 watt/pie²/min) y lo más preferiblemente de 20 watt/0,093 m²/min a 50 watt/0,093 m²/min (de 20 watt/pie²/min a 50 watt/pie²/min) o en donde dicho tratamiento de plasma se lleva a cabo con un flujo de energía de 0,5 watt/0,093 m²/min a 200 watt/0,093 m²/min
- 50

- (de 0,5 W/pie²/min a 200 W/pie²/min), más preferiblemente de 1 watt/0,093 m²/min a 100 watt/0,093 m²/min (de 1 W/pie²/min a 100 W/pie²/min), incluso más preferiblemente de 1 watt/0,093 m²/min a 80 watt/0,093 m²/min (de 1 W/pie²/min a 80 W/pie²/min), incluso más preferiblemente de 2 watt/0,093 m²/min a 40 watt/0,093 m²/min (de 2 W/pie²/min a 40 W/pie²/min) y lo más preferiblemente de 2 watt/0,093 m²/min a 20 watt/0,093 m²/min (de 2 W/pie²/min a 20 W/pie²/min).
- 5
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde dicho tratamiento de plasma se realiza a presión atmosférica (1 atm; 760 mmHg; 760 torr), con una temperatura de la cámara de temperatura ambiente (70 °F-72 °F; 21,1 °C-22,2 °C).
- 10
11. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde las fibras altamente orientadas tienen una tenacidad de al menos 45 g/denier.
12. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el recubrimiento protector comprende menos de un 5 % en peso, preferiblemente un 3 % en peso o menos, más preferiblemente un 2,5 % en peso o menos, incluso más preferiblemente un 2,0 % en peso o menos, incluso más preferiblemente un 1,5 % en peso o menos y lo más preferiblemente un 1,0 % en peso o menos basado en el peso de la fibra más el peso del recubrimiento protector.
- 15
13. El procedimiento según cualquier reivindicación precedente, en donde el recubrimiento protector se aplica como dispersión acuosa aniónica de poliuretano a base de poliéster alifático.
14. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde previamente a la etapa a) hay una etapa de eliminación de al menos una porción del acabado superficial de la fibra de las superficies de las fibras para obtener dichas fibras parcialmente orientadas con al menos algunas superficies expuestas.
- 20
15. Un material compuesto fibroso producido por el procedimiento según cualquier reivindicación precedente.

