

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 470**

51 Int. Cl.:

D06M 10/02 (2006.01)

D06M 15/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.09.2012 PCT/US2012/053774**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13036522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2012 E 12830364 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2753745**

54 Título: **Hilo y tejido tratado en superficie con propiedades físicas y de adherencia potenciadas y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

06.09.2011 US 201161531302 P

02.12.2011 US 201161566320 P

04.09.2012 US 201213602381

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

13.07.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

TAM, THOMAS YIU-TAI;

KLEIN, RALF;

ARDIFF, HENRY GERARD;

YOUNG, JOHN ARMSTRONG y

TALLENT, MARK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 773 470 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

Hilo y tejido tratado en superficie con propiedades físicas y de adherencia potenciadas y procedimiento de fabricación

Campo de la invención

- 5 La invención pertenece a métodos para producir un material compuesto fibroso de resistencia balística y a un tejido de resistencia balística. Más particularmente, la invención se refiere a métodos para modificar fibras con un tratamiento con plasma sin reducir las propiedades de resistencia física de las fibras.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Se conocen muchas técnicas diferentes para la fabricación de fibras y filamentos de alta tenacidad, incluyendo fibras y filamentos de polietileno de alto peso molecular. Además, los artículos de resistencia balística, fabricados a partir de materiales compuestos que comprenden fibras sintéticas de alta tenacidad son bien conocidos. Artículos tales como chalecos antibalas, cascos, paneles de vehículos y miembros estructurales de equipos militares están hechos típicamente de tejidos que comprenden fibras de alta tenacidad, tales como fibras de polietileno SPECTRA® o fibras de aramida KEVLAR®.

- 15 Para muchas aplicaciones, fibras de alta tenacidad se pueden utilizar en una tela tejida o tricotada. Para otras aplicaciones, las fibras pueden encapsularse o embeberse en un material de matriz polimérica y conformarse en telas no tejidas. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.403.012, 4.457.985, 4.613.535, 4.623.574, 4.650.710, 4.737.402, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492, 6.846.758 describen materiales compuestos de resistencia balística que se formaron a partir de fibras de alta tenacidad de alta tenacidad, tales como fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto ("UHMW PE", por sus siglas en inglés) de cadena extendida. Cada uno de los tipos de fibras de alta tenacidad tiene sus propias características y propiedades únicas, y los materiales compuestos de resistencia balística fabricados a partir de fibras de alta tenacidad exhiben diversos grados de resistencia a la penetración de proyectiles y firma de la cara posterior ("BFS", por sus siglas en inglés). La firma de la cara posterior, también conocida en la técnica como deformación de la cara posterior o firma de trauma, es la medida de la profundidad de desviación de la armadura corporal resultante de un impacto de proyectil.

- 20 Una característica definitoria de una fibra es la capacidad de la fibra unirse con o adherirse a revestimientos de superficies, incluyendo revestimientos de resina. La fuerte adherencia de los materiales aglutinantes poliméricos es importante en la fabricación de tejidos de resistencia balística. La mala adherencia de los materiales aglutinantes poliméricos sobre las superficies de la fibra puede reducir la resistencia del enlace fibra-fibra y la resistencia del enlace fibra-aglutinante y, por lo tanto, provocar que las fibras unidas se desacoplen entre sí y/o provocar que el aglutinante se deslamine de las superficies de la fibra. Esto reduce las propiedades de resistencia balística, también conocida como comportamiento anti-balístico, de este tipo de compuestos y puede resultar en un fracaso catastrófico del producto. Por ejemplo, tal como se describe en los documentos WO2013/074182, WO2013/101308, WO2013/085581, WO2013/036448, WO2013/036522, WO2013/103400 y WO2013/101309, existe una correlación directa entre la firma de la cara posterior y la tendencia de las fibras componentes de un material compuesto de resistencia balística para deslaminarse entre sí y/o deslaminarse de revestimientos de superficies de fibras como resultado del impacto de un proyectil.

- 30 Al mejorar el enlace entre una superficie de fibra y un revestimiento de superficie de fibras, se reduce el efecto de desacoplamiento de fibra-fibra y/o deslaminación de fibra-revestimiento, aumentando con ello la fricción en las fibras y aumentando el acoplamiento del proyectil con las fibras. Esta mejora en la resistencia de la unión da como resultado la mejora de las propiedades estructurales de materiales compuestos, permitiendo que la energía de un impacto de proyectil se disipe de una manera que reduzca la deformación de la cara posterior del material compuesto.

- 45 Como se conoce en la técnica, la capacidad de una fibra de enlazar con o de adherirse a revestimientos de superficie se puede mejorar mediante tratamiento corona o tratamiento plasma de las fibras. El tratamiento corona es un proceso en el que una fibra pasa a través de una estación de descarga corona, pasando con ello la banda fibrosa a través de una serie de descargas eléctricas de alta tensión, que tienden a actuar sobre la superficie de la banda fibrosa de varias maneras, incluyendo picaduras, desbaste e introducción de grupos funcionales polares mediante la oxidación parcial de la superficie de la fibra. Un tratamiento de plasma es similar a un tratamiento corona, pero difiere de un tratamiento corona principalmente en que un tratamiento de plasma se realiza en una atmósfera controlada y reactiva de gases, mientras que en el tratamiento corona la atmósfera reactiva es aire. Estos tratamientos modifican las fibras, tal como ablacionando la superficie de la fibra, picando o endureciendo la superficie de la fibra, separando contaminantes de la superficie de la fibra, oxidando la superficie de la fibra,

5 polarizando la superficie de la fibra, provocando la escisión de la cadena y la reducción del peso molecular de las moléculas poliméricas en la superficie de la fibra y/o reticulando cadenas de polímeros cerca de la superficie de la fibra a través de la unión de radicales libres. Como resultado de estas modificaciones, se mejora la capacidad de los materiales aplicados posteriormente para adsorberse, adherirse o enlazarse a la superficie de la fibra, reduciendo con ello la tendencia de los revestimientos de la superficie de la fibra a deslaminarse y, con ello, reduciendo la deformación de la cara posterior de material compuesto tras el impacto del proyectil.

10 Sin embargo, se ha reconocido ahora que las duras condiciones de tratamiento con plasma y tratamiento corona son destructivos de la tenacidad de las fibras. Los datos han demostrado que el pre-tratamiento de la tenacidad de las fibras es significativamente mayor que el post-tratamiento de la tenacidad de las fibras. Esto no es deseable, porque la resistencia a la penetración de las fibras es directamente proporcional a la resistencia física de las fibras que forman el material compuesto, por lo que una reducción en la resistencia física se correlaciona con una disminución en la velocidad V_{50} , y el lograr las mejoras deseadas en la BFS conlleva un sacrificio de la resistencia a la penetración. Por consiguiente, existe una necesidad continua en la técnica de un método para producir materiales compuestos de resistencia balística que tengan una firma de la cara posterior reducida sin sacrificar las propiedades superiores de comportamiento balístico V_{50} . La invención proporciona una solución a esta necesidad.

Sumario de la invención

La invención proporciona un procedimiento para producir un material compuesto fibroso de resistencia balística, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 20 a) proporcionar una fibra de polietileno de cadena extendida de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente y un peso molecular de al menos 500.000, en donde dicha fibra tiene superficies de la fibra y en donde dichas superficies están al menos parcialmente cubiertas por un acabado superficial de la fibra o en donde dicha fibra está sustancialmente libre de un acabado superficial de la fibra;
- 25 b) en que dichas superficies de las fibras están cubiertas al menos parcialmente por un acabado de la superficie de las fibras, separando al menos una parte del acabado de la superficie de las fibras de las superficies de las fibras, de tal manera que el acabado de la superficie de las fibras se elimina sustancial o completamente de las superficies de las fibras;
- 30 c) someter la fibra de alta tenacidad a un tratamiento de plasma, en el que una pluralidad de fibras se tratan con plasma con un flujo de energía de plasma de 100 vatios/0,093 m²/min (100 W/pie²/min) o menos dentro de una cámara mantenida a presión atmosférica bajo condiciones efectivas para modificar la fibra de alta tenacidad; produciendo con ello una fibra modificada de alta tenacidad que ha sido modificada por un tratamiento con plasma, fibra modificada de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente; y
- d) formar un material compuesto de resistencia balística a partir de una pluralidad de dichas fibras y un material aglutinante polimérico al menos parcialmente cubierto en al menos algo de dichas fibras de alta tenacidad modificadas.

35 La invención también proporciona un procedimiento para producir un tejido de resistencia balística, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 40 a) proporcionar una fibra de polietileno de cadena extendida de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente y un peso molecular de al menos 500.000, en donde dicha fibra tiene superficies de la fibra y en donde dichas superficies están al menos parcialmente cubiertas por un acabado superficial de la fibra o en donde dicha fibra está sustancialmente libre de un acabado superficial de la fibra;
- b) en que dichas superficies de las fibras están cubiertas al menos parcialmente por un acabado de la superficie de las fibras, separando al menos una parte del acabado de la superficie de las fibras de las superficies de las fibras, de tal manera que el acabado de la superficie de las fibras se elimina sustancial o completamente de las superficies de las fibras;
- 45 c) someter la fibra de alta tenacidad a un tratamiento de plasma, en el que una pluralidad de fibras se tratan con plasma con un flujo de energía de plasma de 100 vatios/0,093 m²/min (100 W/pie²/min) o menos dentro de una cámara mantenida a presión atmosférica bajo condiciones efectivas para modificar la fibra de alta tenacidad; produciendo con ello una fibra modificada de alta tenacidad que ha sido modificada por un tratamiento con plasma, fibra modificada de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente; y
- 50 d) formar un tejido de resistencia balística a partir de una pluralidad de dichas fibras de alta tenacidad, modificadas.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la invención, artículos que tienen una resistencia superior a la penetración balística describen los que exhiben excelentes propiedades contra proyectiles deformables, tales como balas, y contra la penetración de fragmentos, tales como metralla.

5 Para los fines de la presente invención, una "fibra" es un cuerpo alargado cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. Las secciones transversales de las fibras para uso en esta invención pueden variar ampliamente, y pueden ser circulares, planas u oblongas en sección transversal. Así, el término "fibra" incluye filamentos, cintas y tiras que tienen una sección transversal regular o irregular, pero se prefiere que las fibras tengan una sección transversal sustancialmente circular. Tal como se utiliza en esta memoria, el término "hilo" se define como una hebra única que consiste en múltiples fibras. Se puede formar una sola fibra a partir de un solo filamento o a partir de múltiples filamentos. A una fibra formada a partir de un solo filamento se la alude en esta memoria como fibra de "filamento único" o fibra "monofilamento", y a una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se la alude en esta memoria como una fibra "multifilamento".

15 Una "capa de fibras", tal como se utiliza en esta memoria, puede comprender una sola capa de fibras orientadas unidireccionalmente, una pluralidad de capas no consolidadas de fibras orientadas unidireccionalmente, una pluralidad de capas consolidadas de fibras orientadas unidireccionalmente, una tela tejida, una pluralidad de telas tejidas consolidadas, o cualquier otra estructura de tejido que se haya formado a partir de una pluralidad de fibras, incluidos fieltros, esteras y otras estructuras, tales como las que comprenden fibras orientadas aleatoriamente. Una "capa" describe una disposición generalmente plana. Cada una de las capas de una fibra tendrá una superficie superior externa y una superficie inferior externa. Una "capa simple" de fibras orientadas unidireccionalmente comprende una disposición de fibras no superpuestas que están alineadas en un conjunto unidireccional, sustancialmente paralelas. Este tipo de disposición de fibras también se conoce en la técnica como "unicinta", "cinta unidireccional", "UD" o "UDT". Tal como se utiliza en esta memoria, un "conjunto" describe una disposición ordenada de fibras o hilos, que es exclusiva de telas tejidas, y un "conjunto paralelo" describe una disposición paralela ordenada de fibras o hilos. El término "orientado" tal como se usa en el contexto de "fibras orientadas" se refiere a la alineación de las fibras en oposición al estiramiento de las fibras. El término "tejido" describe estructuras que pueden incluir una o más capas de material fibroso, con o sin moldeo o consolidación de las capas de material. Por ejemplo, una tela tejida o fieltro puede comprender una sola capa de material fibroso. Una tela no tejida formada a partir de fibras unidireccionales comprende típicamente una pluralidad de capas de material fibroso apiladas entre sí y consolidadas. Cuando se utiliza en esta memoria, una estructura de "capa única" se refiere a cualquier estructura fibrosa monolítica compuesta de una o más capas de material individuales o capas individuales que se han fusionado, es decir, consolidadas por laminación a baja presión o por moldeo a alta presión, en una sola estructura unitaria con un material aglutinante polimérico. Por "consolidación" se entiende que el material aglutinante polimérico junto con cada una de las capas de material de fibras se combina en una sola capa unitaria. La consolidación puede producirse mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, ya que las fibras o las capas de tejido pueden simplemente pegarse juntas, como es el caso en un proceso de laminación en húmedo. La expresión "material compuesto" se refiere a combinaciones de fibras con al menos un material aglutinante polimérico. Un "material compuesto complejo", tal como se usa en esta memoria, se refiere a una combinación consolidada de una pluralidad de capas de fibras. Tal como se describe en esta memoria, las telas "no tejidas" incluyen todas las estructuras de tejido que no se forman tejiendo. Por ejemplo, las telas no tejidas pueden comprender una pluralidad de unicintas que están al menos parcialmente recubiertas con un material aglutinante polimérico, apiladas/superpuestas y consolidadas en un elemento monolítico de una sola capa, así como un fieltro o estera que comprende fibras no paralelas, orientadas aleatoriamente, que están recubiertas preferiblemente con una composición aglutinante polimérica.

45 Un acabado de superficie de la fibra se aplica típicamente a todas las fibras para facilitar su procesabilidad. Para permitir el tratamiento directo con plasma o corona de las superficies de la fibra, es necesario que los acabados existentes de la superficie de la fibra se separen al menos parcialmente de las superficies de la fibra, y preferiblemente se eliminen sustancialmente por completo de todas o algunas de las superficies de la fibra de algunas o todas las fibras componentes que forman un material compuesto fibroso. Esta separación del acabado de la fibra también servirá para potenciar la fricción fibra-fibra y para permitir la unión directa de resinas o materiales aglutinantes poliméricos a las superficies de la fibra, aumentando con ello la resistencia de unión del revestimiento de la fibra. La separación al menos parcial del acabado de la superficie de la fibra comenzará preferiblemente una vez que se hayan completado todas las etapas de extracción/estiramiento de la fibra. La etapa de lavar las fibras o eliminar el acabado de la fibra eliminará suficiente del acabado de la fibra, de modo que al menos parte de la superficie subyacente de la fibra quede expuesta, aunque se deben esperar diferentes condiciones de eliminación para eliminar diferentes cantidades del acabado. Por ejemplo, factores tales como la composición del agente de lavado (p. ej., agua), los atributos mecánicos de la técnica de lavado (p. ej., la fuerza del agua que entra en contacto con la fibra; la agitación de un baño de lavado, etc.) afectarán a la cantidad de acabado que se elimina. Para los

5 fines de esta memoria, el procesamiento mínimo para lograr una eliminación mínima del acabado de la fibra
 10 expondrá generalmente al menos el 10% del área superficial de la fibra. Preferiblemente, el acabado de la superficie
 15 de la fibra se elimina de manera que las fibras estén predominantemente libres de un acabado de la superficie de la
 fibra. Tal como se utiliza en esta memoria, las fibras que están "predominantemente libres" de un acabado de la
 superficie de la fibra son fibras a las que se las ha eliminado al menos el 50% en peso de su acabado, más
 preferiblemente se las ha eliminado al menos aproximadamente el 75% en peso de su acabado. Se prefiere incluso
 más que las fibras estén sustancialmente libres de un acabado de la superficie de la fibra. Las fibras que están
 "sustancialmente libres" de un acabado de la fibra son fibras a las que se las ha eliminado al menos
 aproximadamente el 90% en peso de su acabado, y lo más preferiblemente se las ha eliminado al menos
 aproximadamente el 95% en peso de su acabado, exponiendo así al menos aproximadamente el 90% o al menos
 aproximadamente el 95% del área de la superficie de la fibra que estaba previamente cubierta por el acabado de la
 superficie de la fibra. Lo más preferiblemente, cualquier acabado residual estará presente en una cantidad menor
 que o igual a aproximadamente 0,5% en peso, basado en el peso de la fibra más el peso del acabado,
 preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,4% en peso, más preferiblemente menor que o igual a
 aproximadamente 0,3% en peso, más preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,2% en peso y lo más
 preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 0,1% en peso, basado en el peso de la fibra más el peso del
 acabado.

20 Dependiendo de la tensión superficial de la composición de acabado de fibras, un acabado puede exhibir una
 25 tendencia a distribuirse por sí mismo sobre la superficie de la fibra, incluso si se elimina una cantidad sustancial del
 acabado. Por lo tanto, una fibra que está predominantemente libre de un acabado de la superficie de la fibra aún
 puede tener una porción de su área superficial cubierta por un revestimiento muy delgado del acabado de la fibra.
 Sin embargo, este acabado de la fibra restante existirá típicamente como parches residuales de acabado en lugar de
 un revestimiento continuo. Por consiguiente, una fibra que tiene superficies que están predominantemente libres de
 un acabado de la superficie de la fibra tiene preferiblemente su superficie al menos parcialmente expuesta y no
 cubierta por un acabado de la superficie de la fibra, en que preferiblemente menos del 50% del área de la superficie de la fibra está
 cubierto por un acabado de la superficie de la fibra. Los materiales compuestos fibrosos de la invención que
 comprenden superficies de la fibra que están predominantemente libres de un acabado de la fibra se recubren luego
 con un material aglutinante polimérico. En los casos en los que la eliminación del acabado de la fibra ha resultado en
 que menos del 50% del área de la superficie de la fibra está cubierta por un acabado de la superficie de la fibra, el
 material aglutinante polimérico estará en contacto directo con más del 50% del área de la superficie de la fibra.

30 Más preferiblemente, el acabado de la superficie de la fibra se elimina sustancialmente por completo de las fibras y
 las superficies de las fibras están sustancialmente completamente expuestas. A este respecto, una eliminación
 sustancialmente completa del acabado de la superficie de la fibra es la eliminación de al menos aproximadamente el
 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 97,5% y lo más preferiblemente al menos
 35 aproximadamente el 99,0% de la eliminación del acabado de la superficie de la fibra, y con lo cual la superficie de la
 fibra está expuesta al menos aproximadamente el 95%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 97,5%
 expuesto y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,0% expuesto. De manera ideal se elimina el
 100% del acabado de la superficie de la fibra, exponiendo así el 100% del área de la superficie de la fibra. Después
 de la eliminación del acabado de la superficie de la fibra, también se prefiere que las fibras se eliminen de
 40 cualesquiera de las partículas del acabado eliminadas antes de la aplicación de un material aglutinante polimérico,
 resina u otro adsorbato sobre las superficies expuestas de la fibra. Como el procesamiento de las fibras para lograr
 una eliminación mínima del acabado de la fibra generalmente expondrá al menos aproximadamente el 10% del área
 de la superficie de la fibra, un material compuesto equiparable que no haya sido lavado o tratado de manera similar
 para eliminar al menos una parte del acabado de la fibra tendrá menos del 10% del área de superficie de la fibra
 45 expuesto, con cero por ciento de exposición de la superficie o sustancialmente sin exposición de la superficie de la
 fibra.

50 El aumento de la resistencia del enlace del revestimiento de las fibras también reduce la cantidad de aglutinante
 necesaria para unir adecuadamente las fibras entre sí. Esta reducción en la cantidad de aglutinante permite que se
 incluya un mayor número de fibras en un tejido, lo que permite producir potencialmente materiales balísticos más
 ligeros que tengan una resistencia mejorada. Esto también conduce a una resistencia mejorada a una puñalada de
 los materiales compuestos de tejido resultantes.

55 Cualquier método conocido convencionalmente para la eliminación de acabados de la superficie de la fibra es útil
 dentro del contexto de la presente invención, incluyendo tanto los medios de técnicas mecánicas y químicas. El
 método necesario depende generalmente de la composición del acabado. Por ejemplo, en la realización preferida de
 la invención, las fibras están recubiertas con un acabado que puede separarse por lavado solo con agua.
 Típicamente, un acabado de la fibra comprenderá una combinación de uno o más lubricantes, uno o más
 emulsionantes (tensoactivos) 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 esta memoria se

pueden separar por lavado solo con agua. También se pueden emplear medios mecánicos junto con un agente químico para mejorar la eficiencia de la separación química. Por ejemplo, la eficiencia de la eliminación del acabado utilizando agua desionizada se puede mejorar manipulando la fuerza, la velocidad de dirección, etc. del proceso de aplicación de agua.

5 Lo más preferiblemente, las fibras se lavan y/o se enjuagan con agua como una banda de fibras, utilizando preferiblemente agua desionizada, con el secado opcional de las fibras después del lavado, sin necesidad de utilizar ningún otro producto químico. En otras realizaciones en las que el acabado no es hidrosoluble, el acabado puede eliminarse o separarse por lavado con, por ejemplo, un limpiador abrasivo, limpiador químico o limpiador enzimático. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.573.850 y 5.601.775 enseñan hacer pasar hilos a través de un baño que
10 contiene un tensioactivo no iónico (HOSTAPUR® CX, disponible comercialmente de Clariant Corporation de Charlotte, N.C.), fosfato trisódico e hidróxido de sodio, seguido de enjuagar las fibras. Otros agentes químicos útiles incluyen no exclusivamente alcoholes, tales como metanol, etanol y 2-propanol; hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como ciclohexano y tolueno; disolventes clorados, tales como diclorometano y triclorometano. El lavado de las fibras también eliminará cualesquiera otros contaminantes de la superficie, permitiendo un contacto
15 más íntimo entre la fibra y la resina u otro material de revestimiento.

No se pretende que los medios preferidos utilizados para limpiar las fibras con agua sean limitantes, a excepción de la capacidad de eliminar sustancialmente el acabado de la superficie de las fibras. En un método preferido, la eliminación del acabado se logra mediante un proceso que comprende hacer pasar una banda de fibras a través de boquillas de agua a presión para lavar (o enjuagar) y /o eliminar físicamente el acabado de las fibras.
20 Opcionalmente, las fibras pueden empaparse previamente en un baño de agua antes de hacer pasar las fibras a través de dichas boquillas de agua a presión, y/o remojar después de hacer pasar las fibras a través de las boquillas de agua a presión, y también pueden enjuagarse opcionalmente después de cualquiera de dichas etapas de remojo opcionales, haciendo pasar las fibras a través de boquillas de agua a presión adicionales. Las fibras lavadas/empapadas/enjuagadas también se secan preferiblemente después de completar el lavado/remojo/enjuague. El equipo y los medios utilizados para lavar las fibras pretenden ser limitantes, excepto que deben ser capaces de lavar fibras multifilamentos/hilos multifilamentos individuales en lugar de tejidos, es decir, antes de que se tejan o formen capas o capas de materiales de fibras no tejidas.

La eliminación del acabado de la superficie de la fibra antes de la formación del tejido está especialmente destinada en esta memoria a la producción de telas no tejidas que se forman mediante la consolidación de una pluralidad de capas de fibras que comprenden una pluralidad de fibras alineadas unidireccionalmente. En un procedimiento típico para formar capas de fibras alineadas unidireccionalmente, no tejidas, los haces de fibras se suministran desde una fileta y se conducen a través de guías y una o más barras separadoras en un peine de colimación, seguido de revestimiento de las fibras con un material aglutinante polimérico. Alternativamente, las fibras pueden revestirse antes de topar con las barras separadoras, o pueden revestirse entre dos conjuntos de barras separadoras, una
30 delante y otra detrás de la sección de revestimiento. Un haz de fibras típico (p. ej., un hilo) tendrá de aproximadamente 30 a aproximadamente 2000 filamentos individuales, incluyendo típicamente cada una de las fibras, pero no limitándose a de aproximadamente 120 a aproximadamente 240 filamentos individuales. Las barras separadoras y el peine colimador dispersan y extienden las fibras agrupadas, reorganizándolas una al lado de la otra en una forma coplanar. La extensión ideal de la fibra da como resultado que las fibras individuales, o incluso los
40 filamentos individuales, se coloquen uno al lado del otro en un solo plano de la fibra, formando un conjunto paralelo, sustancialmente unidireccional de fibras con una cantidad mínima de fibras que se solapan entre sí. La eliminación del acabado de la superficie de la fibra antes o durante esta etapa de extensión puede potenciar y acelerar la extensión de las fibras en un conjunto paralelo debido a la interacción física del agente de limpieza (p. ej., agua) con el que interactúan las fibras/los filamentos. Después de la extensión y colimación de las fibras, las fibras de un
45 conjunto paralelo de este tipo contendrán típicamente de aproximadamente 3 a 16 extremos de fibra por pulgada (1,2 a 6,3 extremos por cm), dependiendo del grosor de la fibra. Por consiguiente, la eliminación del acabado de la superficie de la fibra logra un doble beneficio de potenciar la dispersión de la fibra y mejora la resistencia de la unión de los materiales/adsorbatos aplicados posteriormente en las superficies de la fibra.

Después de que el acabado de la superficie de la fibra se separa hasta el grado deseado, las fibras se someten a un tratamiento con plasma. El tratamiento con plasma modificará las fibras en las superficies de las fibras, mejorando así la capacidad de adsorción/unión de un adsorbato aplicado posteriormente (p. ej., polímero/resina) en las superficies de las fibras. La separación del acabado de la fibra permite que estos procesos adicionales actúen directamente sobre la superficie de la fibra y no sobre el acabado de la superficie de la fibra o sobre los
50 contaminantes de la superficie. El tratamiento con plasma es deseable para optimizar la interacción entre la fibra a granel y los revestimientos de superficie de la fibra para mejorar el anclaje de los revestimientos a las superficies de la fibra. Esta interacción modificada se puede ver fácilmente en mejoras en la BFS.

En un tratamiento con plasma, las fibras, típicamente en forma de una banda de fibras, se hacen pasar a través de una atmósfera ionizada en una cámara que se llena con un material inerte o gas no inerte, tal como oxígeno, argón, helio, amoníaco, o de otro gas inerte o no inerte apropiado, incluidas combinaciones de los gases anteriores, para así poner en contacto 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) resultarán tanto en la transferencia de energía cinética como en el intercambio de electrones, etc. Además, las colisiones entre las superficies y los radicales libres darán como resultado reordenamientos químicos similares. Los cambios químicos en el sustrato de la fibra también son provocados por el bombardeo de la superficie de la fibra por la luz ultravioleta, que es emitida por átomos excitados, y por moléculas que se relajan en estados inferiores. Como resultado de estas interacciones, el tratamiento con plasma puede modificar tanto la estructura química de las fibras como la topografía de las superficies de las fibras. Por ejemplo, un tratamiento con plasma también puede agregar polaridad a la superficie de las fibras y/u oxidar restos de la superficie de las fibras. El tratamiento con plasma también puede servir para aumentar la energía superficial de la fibra, reducir el ángulo de contacto, modificar la densidad de reticulación de la superficie de la fibra, aumentando con ello la dureza, el punto de fusión y el anclaje en masa de revestimientos posteriores, y puede añadir una funcionalidad química a la superficie de la fibra y potencialmente ablacionar la superficie de la fibra. Estos efectos también dependen de la química de las fibras, y también dependen del tipo de plasma empleado.

La selección de gas es importante para el tratamiento de la superficie deseado, porque la estructura química de la superficie se modifica de manera diferente utilizando diferentes gases de plasma. Esto sería determinado por un experto en la técnica. Se sabe, por ejemplo, que las funcionalidades de amina pueden introducirse en una superficie de la fibra utilizando plasma de amoníaco, mientras que los grupos carboxilo e hidroxilo pueden introducirse utilizando plasma de oxígeno. Por consiguiente, la atmósfera reactiva puede comprender uno o más de argón, helio, oxígeno, nitrógeno, amoníaco y/u otro gas conocido por ser adecuado para el tratamiento con plasma de tejidos. 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 un conjunto de fibras a través de una atmósfera reactiva controlada que comprende preferiblemente átomos de argón, moléculas de oxígeno, iones argón, iones oxígeno, radicales libres de oxígeno, así como otras especies traza. En una realización preferida, la atmósfera reactiva comprende tanto argón como oxígeno a concentraciones de aproximadamente 90% a aproximadamente 95% de argón y de aproximadamente 5% a aproximadamente 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 a concentraciones de aproximadamente 90% a aproximadamente 95% de helio y de aproximadamente 5% a aproximadamente 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 79% de nitrógeno, aproximadamente 20% de oxígeno y pequeñas cantidades de otros gases.

Se realiza un tratamiento con plasma en una atmósfera controlada y reactiva de gases. La atmósfera en el aparato de tratamiento de plasma se puede controlar y mantener fácilmente, lo que permite lograr la polaridad de la superficie de una manera más controlable y flexible que el 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 en la superficie de la fibra. En un proceso por tandas, después de un tiempo o temperatura de reacción predeterminados, el gas del proceso y la energía de RF se apagan y los gases sobrantes y otros subproductos se separan. En un procedimiento continuo, que se prefiere en esta memoria, se hace pasar un conjunto de fibras a través de una atmósfera reactiva controlada que comprende átomos, moléculas, iones y/o radicales libres de los gases reactivos seleccionados, así como otras especies traza. La atmósfera reactiva se genera y se repone constantemente, alcanzando probablemente una composición de estado estable, y no se apaga o se enfría bruscamente hasta que se detiene la máquina de revestimiento.

El tratamiento con plasma se puede llevar a cabo utilizando cualquier máquina de tratamiento con plasma útil comercialmente disponible, tales como máquinas de tratamiento con plasma disponibles de Softal Corona & Plasma GmbH & Co de Hamburgo, Alemania; 4th State, Inc de Belmont California; Plasmatreteat US LP de Elgin Illinois; Enercon Surface Treating Systems de Milwaukee, Wisconsin. El tratamiento con plasma se realiza en una cámara en condiciones atmosféricas mantenidas. Cuando se utilizan sistemas atmosféricos, no es obligatoria una cámara completamente cerrada. El tratamiento con plasma de las fibras en un entorno sin vacío, es decir, en una cámara que no se mantiene en vacío total o parcial, puede aumentar el potencial de degradación de las fibras. Esto se debe a que la concentración de las especies reactivas es proporcional a la presión de tratamiento. Este potencial incrementado de degradación de las fibras puede contrarrestarse reduciendo el tiempo de permanencia en la cámara de tratamiento. El tratamiento de fibras en vacío, junto con la necesidad de tratar fibras a través de su acabado de la superficie de las fibras, da como resultado la necesidad de largos tiempos de permanencia de tratamiento. Esto provoca de manera no deseada una pérdida típica de las propiedades de resistencia de las fibras, tales como la tenacidad de las fibras, de aproximadamente 15% a 20%. La agresividad de los tratamientos puede

reducirse al reducir el flujo de energía del tratamiento, pero esto sacrifica la efectividad de los tratamientos para potenciar la unión de los adsorbatos en las fibras, lo que limita las mejoras en la BFS. Sin embargo, también se ha encontrado, inesperadamente, que al realizar los tratamientos de las fibras después de eliminar al menos parcialmente el acabado de las fibras, la pérdida de tenacidad de las fibras es inferior al 5%, típicamente inferior al 2% o inferior al 1%, a menudo sin pérdida alguna, y en algunos casos, las propiedades de resistencia de las fibras aumentan realmente, lo cual se debe al aumento de la densidad de reticulación de la fibra polimérica debido al tratamiento directo de las superficies de las fibras. Cuando se realizan los tratamientos de las fibras después de eliminar al menos parcialmente el acabado de la fibra, los tratamientos son mucho más efectivos y se pueden realizar en entornos menos agresivos, sin vacío, a diversos niveles de flujo de energía sin sacrificar la mejora de la unión del revestimiento y BFS. En las realizaciones más preferidas de la invención, las fibras de alta tenacidad se someten a un tratamiento con plasma en una cámara mantenida a aproximadamente la presión atmosférica. Como beneficio secundario, el tratamiento con plasma bajo presión atmosférica permite el tratamiento de más de una fibra a la vez, mientras que el tratamiento al vacío se limita al tratamiento de una fibra a la vez.

El tratamiento con plasma se lleva a cabo a aproximadamente la presión atmosférica, es decir, 1 atm (760 mm de Hg (760 torr)), preferiblemente con una temperatura de la cámara de aproximadamente la temperatura ambiente (21-22°C; 70°F-72°F). La temperatura dentro de la cámara de plasma puede cambiar potencialmente debido al proceso de tratamiento, pero la temperatura generalmente no se enfría o calienta de forma independiente durante los tratamientos, y no se cree que afecte al tratamiento de las fibras a medida que pasan rápidamente a través del aparato de tratamiento de plasma. La temperatura entre los electrodos de plasma y la banda de fibras es típicamente de aproximadamente 100°C. El proceso de tratamiento con plasma se lleva a cabo preferiblemente con una potencia de 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 el tratamiento con plasma se lleva a cabo utilizando un aparato de tratamiento de plasma atmosférico ajustado a 2,0 kW. Esta potencia se distribuye a lo largo de la anchura de la zona de tratamiento de plasma (o la longitud de los electrodos) y esta potencia también se distribuye a lo largo de la longitud del sustrato o la banda de fibras a una velocidad que es inversamente proporcional a la velocidad de la línea a la que la banda de fibras pasa a través de la atmósfera reactiva del aparato de tratamiento de plasma. Esta energía por unidad de área por unidad de tiempo (vatios por pie cuadrado por minuto o W/ft²/min) o flujo de energía, es una forma útil de comparar los niveles de tratamiento. Los valores efectivos para el flujo de energía son de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 W/0,093 m²/min (aproximadamente 1 a aproximadamente 100 W/ft²/min), preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 W/0,093 m²/min (aproximadamente 1 a aproximadamente 80 W/ft²/min), más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 W/0,093 m²/min (aproximadamente 2 a aproximadamente 40 W/ft²/min), y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 W/0,093 m²/min (aproximadamente 2 a aproximadamente 20 W/ft²/min). El caudal total de gas es de aproximadamente 16 litros/min, pero esto no pretende ser estrictamente limitante.

A medida que el caudal total de gas se distribuye a lo largo de la anchura de la zona de tratamiento con plasma, el flujo de gas adicional puede ser necesario con incrementos en la longitud/anchura de la zona de tratamiento con plasma del aparato de tratamiento de plasma. Por ejemplo, un aparato de tratamiento de plasma que tiene una anchura de la zona de tratamiento de 2x puede necesitar el doble de flujo de gas en comparación con un aparato de tratamiento de plasma que tiene una anchura de la zona de tratamiento de 1x. El tiempo de tratamiento con plasma (o tiempo de permanencia) de la fibra también es con relación a las dimensiones del aparato de tratamiento de plasma empleado y no pretende ser estrictamente limitante. En un sistema atmosférico preferido, las fibras se exponen al tratamiento con plasma con un tiempo de permanencia de aproximadamente ½ segundo a aproximadamente tres segundos, con un tiempo de permanencia medio de aproximadamente 2 segundos. Una medida más apropiada es la cantidad de tratamiento con plasma en términos de potencia de RF aplicada a la fibra por unidad de área a lo largo del tiempo.

Adicionalmente, materiales compuestos y tejidos de la invención puede comprender algunas fibras que son tratadas y algunas fibras que no son tratadas. Por ejemplo, los materiales compuestos en esta memoria pueden fabricarse a partir de algunas fibras tratadas con corona y algunas fibras tratadas con plasma. Cada uno de estos procesos ilustrativos, a través de su acción sobre la superficie de la fibra, puede emplearse para modificar, mejorar o reducir la interacción entre la fibra a granel y posteriores materiales de revestimiento, dependiendo de la química de la fibra. Las diversas etapas de tratamiento de la invención pueden utilizarse como una receta para manipular las fibras con el fin de colocar el material compuesto dentro del intervalo deseado para la firma de la cara posterior u otras propiedades. Si la prueba de la BFS determina que un compuesto particular tiene una BFS peor de la deseada, eso es indicativo de que se debe realizar un lavado adicional de las fibras y/o un tratamiento adicional de la superficie para aumentar adicionalmente dichas propiedades para que caigan dentro del intervalo deseado.

El tratamiento de plasma se llevará a cabo después de la eliminación al menos parcial del acabado de la superficie de la fibra, pero antes de la aplicación de cualesquiera resinas aglutinantes/matriz u otros adsorbatos/revestimientos

de la superficie. El tratamiento de las superficies de las fibras expuestas inmediatamente antes de recubrir la banda de fibras alineada con un material aglutinante polimérico o resina es el más preferido, porque provocará la menor interrupción en el proceso de fabricación de fibras y dejará la fibra en un estado modificado y desprotegido durante el período más corto de tiempo. Es ideal eliminar el acabado de la superficie de la fibra y tratar las superficies de las fibras expuestas inmediatamente después de desenrollar las fibras de un carrete de fibra (paquete de fibras enrolladas) y alinear las fibras en una banda de fibras, seguido inmediatamente de un revestimiento o impregnación de las fibras con un revestimiento de polímero/resina. Esto también dejará las fibras en un estado tratado y no recubierto durante el menor tiempo posible si hay consideraciones sobre la vida útil o la tasa de descomposición de la modificación de la superficie de la fibra. Sin embargo, esto es ideal principalmente para provocar la menor interrupción en el proceso general de fabricación, y no necesariamente para lograr una mejora en el rendimiento de la BFS del material compuesto.

Se ha encontrado que materiales compuestos fibrosos, producidos de acuerdo con los métodos descritos en esta memoria, exhiben excelentes propiedades de la firma de la cara posterior. La firma de la cara posterior es una medida de la profundidad de desviación de una armadura blanda o dura en un material de respaldo o en un cuerpo de usuario debido a un impacto de un proyectil. Más específicamente, la BFS, también conocida en la técnica como "deformación de la cara posterior", "firma del trauma" o "trauma de fuerza contundente", es una medida de cuánto impacto deja un proyectil debajo de la armadura una vez que la armadura detiene la penetración del proyectil, lo que indica el potencial trauma contundente experimentado por el cuerpo debajo de la armadura. La reducción en la deformación de la cara posterior resulta de la modificación de las fibras componentes de los materiales compuestos fibrosos para mejorar el acoplamiento fibra-fibra y/o reducir la tendencia a la delaminación del revestimiento de la fibra. La reducción en el desacoplamiento de fibra-fibra y/o la delaminación del revestimiento de la fibra tras el impacto del proyectil se optimiza mediante el tratamiento con plasma de las fibras después de eliminar al menos parcialmente un acabado de la superficie de las fibras preexistente de las fibras antes de procesar las fibras para formar un tejido, en donde la formación de un tejido incluye interconectar las fibras para formar con ello capas de tela tejida, capas de tela no tejida o capas de materiales de fibra no tejida. La eliminación de los acabados de la superficie de la fibra antes de la formación de capas de tela no tejida o capas de materiales de fibra no tejidas, o antes del tejido de telas tejidas, no se ha conocido anteriormente, porque el acabado de la superficie de las fibras se conoce generalmente como una ayuda de procesamiento necesaria tal como se describió arriba. En la fabricación de telas no tejidas, se requiere generalmente un acabado de la superficie de las fibras para reducir la acumulación de estática, evitar el enredo de las fibras, lubricar las fibras para permitir que se deslicen sobre los componentes del telar y mejorar la cohesión de la fibra durante el procesamiento, incluyendo durante las etapas de estiramiento de las fibras. El tratamiento con plasma de las fibras después de eliminar de las fibras al menos una parte de un acabado de la superficie de las fibras preexistente, permite que las superficies de las fibras expuestas sean tratadas directamente, modificando con ello las superficies de las fibras en lugar de realizar los tratamientos en el acabado de las fibras. La reducción en el desacoplamiento de fibra-fibra y/o la delaminación del revestimiento de las fibras proporciona materiales compuestos que tienen un rendimiento de firma de la cara posterior correspondientemente superior contra proyectiles de alta velocidad.

La mejora de la firma de la cara posterior es particularmente evidente cuando las fibras componentes son fibras de polietileno, que son por naturaleza superiores a otras fibras en sus capacidades de resistencia balística, pero no necesariamente en sus propiedades estructurales. El tratamiento de las superficies de las fibras de polietileno como se describió arriba antes de la fabricación de tejidos a base de polietileno formados a partir de ellas logra una combinación de propiedades estructurales, resistencia a la penetración balística y propiedades de resistencia de la firma de la cara posterior que son comparativamente superiores a cualquier otro tipo de fibra, incluidas las fibras de aramida.

En este sentido, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una firma de la cara posterior preferida de menos de aproximadamente 6 mm tal como se mide para un material compuesto que tiene una densidad de área de 9,8 kg/m² (2,0 libras por pie cuadrado) en caso de colisión con un grano 124, proyectil FMJ RN de 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s (1430 pies/segundo (fps) ± 30 fps), medido a temperatura ambiente. Esto no quiere decir que todos los materiales compuestos o artículos fibrosos de la invención tendrán una densidad de área de 9,8 kg/m² (2,0 psf), ni que todos los materiales compuestos o artículos fibrosos de la invención tendrán una BFS de 6 mm contra un proyectil FMJ RN de este tipo a dicha velocidad. Esto solo identifica que los materiales compuestos fabricados de acuerdo con los procedimientos de la invención se caracterizan porque cuando se fabrican en un panel de 9,8 kg/m² (2,0 psf), ese panel de 9,8 kg/m² (2,0 psf) tendrá una BFS de menos de aproximadamente 6 mm contra un proyectil FMJ RN de este tipo a dicha velocidad cuando se mide a aproximadamente la temperatura ambiente (aprox. 21-22°C; 70°F-72°F).

También debe entenderse que las expresiones BFS, deformación de la cara posterior, firma del trauma y trauma de fuerza contundente no son medidas de la profundidad de la depresión del material compuesto debida al impacto del proyectil, sino más bien son medidas de la profundidad de la depresión en un material de respaldo o en un cuerpo

de usuario debido al impacto del proyectil. Esto es particularmente relevante para el estudio de la armadura dura, particularmente la armadura del casco. La BFS del casco se testa típicamente colocando un casco prototipo en forma de cabeza metálica, en que el casco se sujeta en la forma de la cabeza mediante un sistema de suspensión que separa el casco de la forma de la cabeza en ½ pulgada (1.27 cm). Las secciones de la forma de la cabeza se rellenan con arcilla, y la profundidad de la depresión en esas zonas de arcilla se mide como la BFS sin incluir la profundidad de separación de 1,27 cm (½ pulgada) en la medición. Esto se hace con el propósito de correlacionar las pruebas de la BFS de laboratorio con la BFS real experimentada por un soldado en el uso de campo, en que un casco típico incorpora un desplazamiento típico de 1.27 cm (1/2 pulgada) de la cabeza, debido al acolchado interior del casco o un sistema de suspensión/arnés de retención. La BFS de la armadura blanda, por otro lado, se testa convencionalmente colocando la armadura directamente sobre la superficie de arcilla sin separación, lo que es consistente con su posición en el uso real en el campo. Por consiguiente, las mediciones de profundidad de la BFS son con relación al método de ensayo utilizado, y cuando se comparan las mediciones de profundidad de la BFS, es necesario identificar si el método de ensayo utilizado requirió colocar la muestra de ensayo directamente sobre un material de respaldo o separado del material de respaldo. A este respecto, todos los datos de la firma de la cara posterior en esta solicitud se midieron utilizando un aparato descrito en el documento WO2013/074182 con un espacio de 1,27 cm (1/2 pulgada) entre la muestra de 9,8 kg/m² (2,0 psf) y un material de respaldo de arcilla. En las realizaciones preferidas de la invención, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una firma de la cara posterior más preferida de menos de aproximadamente 5 mm cuando se impacta con un proyectil FMJ de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s aproximadamente 445 m/s bajo las condiciones de disparo de proyectil del Estándar NIJ 0101.04, más preferiblemente menos de aproximadamente 4 mm, más preferiblemente menos de aproximadamente 3 mm, más preferiblemente menos de aproximadamente 2 mm y lo más preferiblemente tienen una firma de la cara posterior de menos de aproximadamente 1 mm cuando impacta con un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm (una bala que comprende aproximadamente 90% de cobre y 10% de zinc excluyendo la base) disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, cuando se mide aproximadamente a temperatura ambiente. El ensayo de la BFS contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s es común en la técnica.

Dichos materiales compuestos fibrosos que alcanzan estos valores de BFS comprenden cada uno una pluralidad de capas de fibras adosadas, comprendiendo cada una de las capas fibras que tienen superficies que están al menos parcialmente cubiertas con un material polimérico, en donde dichas fibras están predominantemente exentas de un acabado de superficie de la fibra de tal manera que dicho material polimérico está predominantemente en contacto directo con las superficies de las fibras. Dichos compuestos fibrosos que alcanzan estos valores de BFS también exhiben preferiblemente una V₅₀ contra un proyectil de Cilindro Circular Recto (RCC) de 16 granos de al menos aproximadamente 3200 pies/s (fps) (975,36 m/s), más preferiblemente al menos aproximadamente 3300 fps (1005,84 m/s), incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 3400 fps (1036,32 m/s), aún más preferiblemente al menos aproximadamente 3500 fps (1066,8 m/s) y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 3600 fps (1097,28 m/s). Todos los valores V₅₀ anteriores son para paneles blindados que tienen una densidad de área compuesta de aproximadamente 2,0 lbs/ft² (psf) (9,76 kg/m² (kmc)). Al igual que con la BFS, esto no quiere decir que todos los materiales compuestos o artículos fibrosos de la invención tendrán una densidad de área particular, ni que todos los materiales compuestos o artículos fibrosos de la invención tendrán un V₅₀ contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1006 m/s (aproximadamente 3300 pies/s). Esto solo identifica que materiales compuestos fabricados de acuerdo con los procedimientos de la invención se caracterizan porque cuando se fabrican en un panel de 9,8 kg/m² (2,0 psf), ese panel de 9,8 kg/m² (2,0 psf) tendrá una V₅₀ contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 975 m/s (aproximadamente 3200 pies/s).

En una realización preferida de la invención, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una V₅₀ contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 975 m/s (aproximadamente 3200 fps) o al menos aproximadamente 1006 m/s (aproximadamente 3300 fps) además de una BFS de aproximadamente 5 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, más preferiblemente una V₅₀ contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 975 m/s (aproximadamente 3200 fps) o al menos aproximadamente 1006 m/s (aproximadamente 3300 fps), además de una BFS de aproximadamente 4 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos, 9 mm, disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, y aún más preferiblemente una V₅₀ contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 975 m/s (aproximadamente 3200 fps) o al menos aproximadamente 1006 m/s (aproximadamente 3300 fps) además de una BFS de aproximadamente 3 mm o menos, aproximadamente 2 mm o menos o aproximadamente 1 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, cuando se mide aproximadamente a temperatura ambiente. En una realización más preferida de la invención, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una V₅₀ contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1036 m/s (aproximadamente 3400 fps) o al menos aproximadamente 1067 m/s (aproximadamente 3500 fps) además de una BFS de aproximadamente 5 mm o menos contra un proyectil

5 FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, más preferiblemente una V_{50} contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1036 m/s (aproximadamente 3400 fps) o al menos aproximadamente 1067 m/s (aproximadamente 3500 fps), además de una BFS de aproximadamente 4 mm o menos contra un proyectil FMJ RN 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, y lo más preferiblemente una V_{50} contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1006 m/s (aproximadamente 3300 fps) además de una BFS de aproximadamente 3 mm o menos, aproximadamente 2 mm o menos o aproximadamente 1 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, cuando se mide aproximadamente a temperatura ambiente. En una realización más preferida de la invención, los materiales compuestos fibrosos de la invención tienen una V_{50} contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1097 m/s (aproximadamente 3600 fps), además de una BFS de aproximadamente 5 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, más preferiblemente una V_{50} contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1097 m/s (aproximadamente 3600 fps), además de una BFS de aproximadamente 4 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, y lo más preferiblemente una V_{50} contra un proyectil RCC de 16 granos de al menos aproximadamente 1097 m/s (aproximadamente 3600 fps), además de una BFS de aproximadamente 3 mm o menos, aproximadamente 2 mm o menos o aproximadamente 1 mm o menos contra un proyectil FMJ RN de 124 granos y 9 mm disparado a una velocidad de aproximadamente 427 m/s a aproximadamente 445 m/s, cuando se mide aproximadamente a temperatura ambiente. Como anteriormente, estos datos de la BFS se midieron utilizando un aparato descrito en el documento WO2013/074182 con un espacio de 1,27 cm (1/2 pulgada) entre la muestra de 9,8 kg/m² (2,0 psf) y un material de respaldo de arcilla medido a temperatura ambiente.

25 Las fibras poliméricas de alta resistencia y alto módulo de tracción que forman las capas de fibras y los compuestos de la invención pueden ser de cualquier tenacidad de la fibra, con la condición de que la tenacidad de la fibra después del tratamiento con plasma sea de aproximadamente el 95% al 100% de la tenacidad de la fibra original antes del tratamiento con plasma (es decir, la pérdida de tenacidad de la fibra debido al tratamiento es inferior al 5%), más preferiblemente es de aproximadamente 98% a 100% de la tenacidad de la fibra original (es decir, la pérdida de la tenacidad de la fibra debido al tratamiento es inferior al 2%), aún más preferiblemente es de aproximadamente 99% a 100% de la tenacidad de la fibra original (es decir, la pérdida de tenacidad de la fibra debido al tratamiento es inferior al 1%), aún más preferiblemente en donde la tenacidad de la fibra después del tratamiento con plasma es igual a la tenacidad de la fibra original antes del tratamiento con plasma (es decir, sin pérdida de la tenacidad de la fibra debido al tratamiento), y más preferiblemente en donde la tenacidad de la fibra después del tratamiento con plasma es mayor que la tenacidad de la fibra original antes del tratamiento con plasma (es decir, aumento de la tenacidad de la fibra debido al tratamiento).

Por consiguiente, las capas de fibras y los materiales compuestos formados en esta memoria son preferiblemente materiales compuestos balísticos resistentes formados a partir de fibras poliméricas de alta resistencia y alto módulo de tracción que tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos 33 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 33 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 35 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 35 g/denier. Aún más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 37 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 37 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 39 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 39 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 45 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 45 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 50 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 50 g/denier. Más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 55 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 55 g/denier. Aún más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 60 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 60 g/denier. Lo más preferiblemente, las fibras tienen una tenacidad antes del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 65 g/denier, así como una tenacidad después del tratamiento con plasma de al menos aproximadamente 65 g/denier. Todas las mediciones de tenacidad identificadas en esta memoria se miden a temperatura ambiente. Tal como se utiliza en esta 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. Tal como se utiliza en esta memoria, el término "tenacidad" se refiere al esfuerzo de tracción expresado como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra no estresada y se mide por la Norma ASTM D2256.

El "módulo inicial" de una fibra es la propiedad de un material representativo de su resistencia a la deformación. La expresión "módulo de tracción" se refiere a la relación del cambio en la tenacidad, expresado en gramos de fuerza por denier (g/d) al cambio en la deformación, expresado como una fracción de la longitud original de la fibra (pulgada/pulgada). El módulo de tracción de las fibras también se ve afectado por los tratamientos con plasma, tales como la tenacidad de la fibra. Sin embargo, se ha encontrado que el tratamiento con plasma de las fibras bajo presión atmosférica después de eliminar el acabado de la superficie de las fibras realmente ha aumentado el módulo debido a un aumento en la densidad de reticulación debido al tratamiento directo de las superficies de las fibras.

Los polímeros que forman las fibras son preferiblemente de alta resistencia, las fibras de módulo de alta resistencia adecuado para la fabricación de materiales compuestos/tejidos resistentes a las balas. Materiales de fibras de módulo de alta resistencia y alta resistencia a la tracción particularmente adecuados, que son particularmente adecuados para la formación de materiales compuestos resistentes a las balas incluyen fibras de poliolefina, incluyendo polietileno de alta densidad y baja densidad. Particularmente preferidas son las fibras de poliolefina de cadena extendida, tales como fibras de polietileno de alto peso molecular altamente orientadas, particularmente fibras de polietileno de peso molecular ultra alto. Cada uno de estos tipos de fibra se conoce convencionalmente en la técnica.

Los tipos de fibras más preferidos para tejidos resistentes a las balas incluyen polietileno, particularmente fibras de polietileno de cadena extendida.

Las fibras de polietileno 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) se pueden cultivar en procesos de hilatura en solución tal como se describe en las patentes de EE.UU. 4.137.394 o 4.356.138, o se pueden hilar a partir de una solución para formar una estructura de gel tal como se describe en las patentes de EE.UU. 4.551.296 y 5.006.390. Un tipo de fibra particularmente preferido para uso en la invención son las fibras de polietileno vendidas bajo la marca comercial SPECTRA® de Honeywell International Inc. Las fibras SPECTRA® son bien conocidas en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.623.547 y 4.748.064. Las fibras pueden ser de cualquier denier adecuado, útil para lograr fibras que tengan tenacidades como las definidas anteriormente. La selección se rige por consideraciones de efectividad balística y costo. Las fibras más finas son más costosas de fabricar y tejer, pero pueden producir una mayor efectividad balística por unidad de peso. Se pueden obtener fibras de polietileno de peso molecular ultra alto que tienen una tenacidad de al menos aproximadamente 37 g/denier, por ejemplo, empleando el procedimiento del documento WO2013/003259.

Otros procedimientos conocidos para la fabricación de fibras de alta resistencia se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.413.110, 4.440.711, 4.535.027, 4.457.985, 4.623.547, 4.650.710 y 4.748.06. Dichos métodos, que incluyen procesos de crecimiento en solución o fibras de gel, son bien conocidos en la técnica.

Después de retirar de la fibra al menos una parte del acabado de las superficies de la fibra según se desee, y después de que las superficies de las fibras sean tratadas opcionalmente en condiciones eficaces para mejorar la capacidad de adsorción de un adsorbato posteriormente aplicado sobre las superficies de las fibras, un adsorbato se aplica entonces opcionalmente sobre al menos una parte de al menos algunas de las fibras. Para este fin, un "adsorbato" puede ser cualquier sólido, líquido o gas, incluidos materiales aglutinantes poliméricos y resinas, y la adsorción incluye cualquier forma de unión de los materiales a las superficies de las fibras. La definición de "adsorbato" incluye expresamente todos los polímeros útiles como materiales aglutinantes poliméricos, resinas o materiales de matriz polimérica, pero la clase de adsorbatos útiles excluye expresamente los materiales que no tienen propiedades aglutinantes, incluidas las sustancias de acabado superficial de las fibras, tales como materiales de acabado por hilatura, que no son materiales aglutinantes con propiedades aglutinantes. Por el contrario, los materiales de acabado superficial de las fibras se eliminan específicamente de las superficies de las fibras de acuerdo con la invención. El término "adsorbato" también incluye expresamente materiales inorgánicos, tales como óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de tántalo, óxido de hafnio, óxido de zirconio, aluminato de titanio, silicato de titanio, aluminato de hafnio, silicato de hafnio, aluminato de zirconio, silicato de zirconio, nitrato de boro o una combinación de los mismos tal como se describe en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. de propiedad común n° 2008/0119098.

El término "adsorción" (o "capacidad de adsorción" o "adsorber") pretende abarcar ampliamente tanto fisisorción y quimisorción de cualquier material (sólido, líquido, gas o plasma) sobre la superficie de la fibra, en que "fisisorción" se define en esta memoria como enlace físico de un material sobre una superficie de fibra y "quimisorción" se define en esta memoria como enlace químico de un material sobre una superficie de fibra, en que se produce una reacción química en la superficie de la fibra expuesta (es decir, el adsorbente). El término "adsorción", tal como se utiliza en esta memoria, pretende incluir cualquier medio posible de unir, adherir o enlazar un material a una superficie de sustrato, física o químicamente, sin limitación, incluidos los medios para aumentar la humectación/adhesión de fibras

en matrices de polímeros. Esto incluye expresamente la adhesión o el revestimiento de cualquier material sólido, líquido o gaseoso a las superficies de la fibra, incluido cualquier monómero, oligómero, polímero o resina, e incluye la aplicación de cualquier material orgánico o material inorgánico sobre las superficies de las fibras.

5 Es más preferido en esta memoria que las fibras que forman los materiales tejidos o no tejidos de la invención estén recubiertas con o impregnadas con un material aglutinante polimérico. El adsorbato de material aglutinante polimérico, tal como una resina, recubre parcial o sustancialmente las fibras individuales de las capas de fibras, preferiblemente recubriendo sustancialmente cada una de las fibras individuales de cada una de las capas de fibras. El material aglutinante polimérico también se conoce comúnmente en la técnica como un material de "matriz polimérica", y estas expresiones se utilizan indistintamente en esta memoria. Estas expresiones se conocen convencionalmente en la técnica y describen un material que une fibras entre sí, ya sea por medio de sus características adhesivas inherentes o después de haber sido sometidas a condiciones bien conocidas de calor y/o presión. Un material de "matriz polimérica" o "aglutinante polimérico" de este tipo también puede proporcionar un tejido con otras propiedades deseables, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, por lo que puede ser deseable recubrir las fibras con este tipo de material aglutinante incluso cuando las propiedades de unión no son importantes, tal como con telas tejidas.

20 Materiales aglutinantes poliméricos adecuados incluyen tanto materiales elastoméricos de bajo módulo como materiales rígidos de alto módulo. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión módulo de tracción significa el módulo de elasticidad medido por la Norma ASTM 2256 para una fibra y por la Norma ASTM D638 para un material aglutinante polimérico. Un aglutinante de bajo o alto módulo puede comprender una diversidad de materiales poliméricos y no poliméricos. Un aglutinante polimérico preferido comprende un material elastomérico de bajo módulo. Para los fines de esta invención, un material elastomérico de bajo módulo tiene un módulo de tracción medido a aproximadamente 6.000 psi (41,4 MPa) o menos de acuerdo con procesos de ensayo de la Norma ASTM D638. Un polímero de bajo módulo tiene preferiblemente, el módulo de tracción del elastómero es de aproximadamente 4.000 psi (27,6 MPa) o menos, más preferiblemente de aproximadamente 2400 psi (16,5 MPa) o menos, más preferiblemente 1200 psi (8,23 MPa) o menos, y lo más preferiblemente es de aproximadamente 500 psi (3,45 MPa) o menos. La temperatura de transición vítrea (T_g) del elastómero es preferiblemente menor que aproximadamente 0°C, más preferiblemente menor que aproximadamente -40°C, y lo más preferiblemente menor que aproximadamente -50°C. El elastómero también tiene un alargamiento a la rotura preferido de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 100% y lo más preferiblemente tiene un alargamiento a la rotura de al menos aproximadamente 300%.

35 Como aglutinante polimérico se puede utilizar una amplia diversidad de materiales y formulaciones que tienen un bajo módulo. Ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, poli(cloruro de vinilo) plastificado, elastómeros de butadieno-acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(acrilatos), poliésteres, poliéteres, elastómeros fluorados, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, poliamidas (útiles con algunos tipos de fibras), acrilonitrilo butadieno estireno, policarbonatos y combinaciones de los mismos, así como otros polímeros y copolímeros de bajo módulo 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 compuestos termoplásticos.

40 Particularmente útiles son copolímeros de bloque de dienos conjugados y monómeros aromáticos de vinilo. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dieno conjugado preferidos. Estireno, vinil-tolueno y t-butil-estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Copolímeros de bloque que incorporan poliisopreno pueden hidrogenarse para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburos saturados. Los polímeros pueden ser copolímeros de tres bloques simples del tipo A-B-A, copolímeros de múltiples bloques del tipo $(AB)_n$ ($n = 2-10$) o copolímeros de configuración radial del tipo $R-(BA)_x$ ($x = 3-150$); en donde A es un bloque de un monómero aromático de polivinilo y B es un bloque de un elastómero de dieno conjugado. Muchos de estos polímeros son producidos comercialmente por Kraton Polymers de Houston, TX y se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. También son útiles las dispersiones de resina de copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) vendidas bajo la marca PRINLIN® y están comercialmente disponibles de Henkel Technologies, con sede en Düsseldorf, Alemania. Polímeros aglutinantes poliméricos de bajo módulo particularmente preferidos comprenden copolímeros de bloque estirénicos vendidos bajo 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 bajo la marca registrada KRATON®.

55 Mientras que los materiales aglutinantes de matriz polimérica de bajo módulo son más útiles para la formación de armaduras flexibles, tal como chalecos resistentes a las balas, de alto módulo, materiales rígidos útiles para formar

artículos de blindaje duro, tales como cascos, son particularmente preferidos en esta memoria. Materiales rígidos de alto módulo preferidos tienen generalmente un módulo de tracción inicial más alto que 41,3 MPa (6.000 psi).

5 Materiales aglutinantes poliméricos rígidos de alto módulo preferidos, útiles en esta memoria, incluyen poliuretanos (tanto basados en éter como en éster), epoxis, poliacrilatos, polímeros fenólicos/de polivinil-butiral (PVB), polímeros de ésteres vinílicos, copolímeros de bloque de estireno-butadieno, así como mezclas de polímeros tales como éster
 10 vinílico y ftalato de dialilo o fenol-formaldehído y polivinil-butiral. Un material aglutinante polimérico rígido particularmente preferido para su uso en esta invención es un polímero termoendurecible, preferiblemente soluble en disolventes saturados de carbono-carbono, tal como metil-etil-cetona, y que posee un alto módulo de tracción cuando se cura a al menos aproximadamente 1×10^6 psi (6895 MPa) medido por la Norma ASTM D638. Materiales
 15 aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. El aglutinante polimérico, ya sea un material de bajo módulo o un material de alto módulo, también puede incluir cargas tales como negro de humo o sílice, puede extenderse con aceites o puede vulcanizarse con azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación, como es bien conocido en la técnica.

15 Más específicamente preferidas son resinas polares o polímeros polares, particularmente poliuretanos dentro del intervalo de materiales tanto blandos como rígidos en un módulo de tracción que varía de aproximadamente 2.000 psi (13,79 MPa) a aproximadamente 8.000 psi (55,16 MPa). Poliuretanos preferidos se aplican como dispersiones acuosas de poliuretano que están lo más preferiblemente, pero no necesariamente, exentas de codisolventes. Esto incluye dispersiones acuosas de poliuretano aniónico, dispersiones acuosas de poliuretano catiónico y dispersiones acuosas de poliuretano no iónico. Particularmente preferidas son las dispersiones acuosas de poliuretano aniónico; 20 dispersiones acuosas de poliuretano alifático, y las más preferidas son dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano alifático, todas las cuales son preferiblemente dispersiones exentas de codisolventes. Esto incluye dispersiones acuosas de poliuretano aniónico a base de poliéster; dispersiones acuosas de poliuretano alifático a base de poliéster; y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano alifático a base de poliéster, todas las cuales son preferiblemente dispersiones exentas de codisolventes. Esto también incluye dispersiones acuosas de poliéter-poliuretano aniónico; dispersiones acuosas de poliuretano alifático a base de poliéter y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano alifático a base de poliéter, todas las cuales son preferiblemente dispersiones exentas de codisolventes. De manera similar, se prefieren todas las variaciones correspondientes (a base de poliéster; a base de poliéster alifático; a base de poliéter; a base de poliéter alifático, etc.) de dispersiones acuosas catiónicas y acuosas no iónicas. La más preferida es una dispersión de poliuretano alifático que tiene un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 4,83 MPa (aproximadamente 700 psi) o más, con un intervalo particularmente preferido de 4,83 MPa a aproximadamente 20,7 MPa (700 psi a aproximadamente 3000 psi). Más preferidas son las dispersiones de poliuretano alifático que tienen un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 6,89 MPa (aproximadamente 1000 psi) o más, y aún más preferiblemente aproximadamente 7,58 MPa (aproximadamente 1100 psi) o más. Lo más preferido es una dispersión de poliuretano aniónico alifático basado en poliéter que tiene un 30 módulo de 6,89 MPa (1000 psi) o más, preferiblemente 7,58 MPa (1100 psi) o más.
 35

Las propiedades de rigidez, impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de la invención están afectadas por el módulo de tracción del polímero aglutinante polimérico que reviste las fibras. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.623.574 describe que materiales compuestos reforzados con fibra construidos con matrices elastoméricas que tienen módulos de tracción inferiores a aproximadamente 6.000 psi (41.300 kPa) tienen 40 propiedades balísticas superiores en comparación con los materiales compuestos construidos con polímeros de módulo más alto, y también en comparación con la misma estructura de fibras sin un material aglutinante polimérico. Sin embargo, los polímeros de material aglutinante polimérico de bajo módulo de tracción también proporcionan materiales compuestos de menor rigidez. Además, en determinadas aplicaciones, particularmente aquellas en las que un material compuesto debe funcionar tanto en modos anti-balístico como estructural, se necesita una combinación superior de resistencia balística y rigidez. Por consiguiente, el tipo más apropiado de polímero aglutinante polimérico a utilizar variará dependiendo del tipo de artículo a formar a partir de los materiales compuestos de la invención. Con el fin de lograr un compromiso en ambas propiedades, un aglutinante polimérico adecuado puede combinar materiales de bajo módulo y de alto módulo para formar un aglutinante polimérico único.
 45

El material aglutinante polimérico se puede aplicar simultánea o secuencialmente a una pluralidad de fibras dispuestas como una banda de fibras (p. ej., un conjunto paralelo o un fieltro) para formar una banda revestida, se aplica a una tela tejida para formar una tela tejida revestida, o como otra disposición, para impregnar de ese modo las capas de fibras con el aglutinante. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "impregnado con" es sinónima de "embebida en", así como "revestido con" o de otro modo aplicado con el revestimiento, en que el material aglutinante se difunde en la capa de fibras y no está simplemente en una superficie de las capas de fibras.
 50 El material polimérico también se puede aplicar sobre al menos un conjunto de fibras que no es parte de una banda de fibras, seguido de entretejer las fibras en una tela tejida o seguido de formular una tela no tejida siguiendo los métodos descritos anteriormente en esta memoria. Técnicas para formar capas de materiales, capas y telas de fibras tejidas y no tejidas son bien conocidas en la técnica.
 55

Aunque no es necesario, las fibras que forman capas de fibras tejidas están al menos parcialmente recubiertas con un aglutinante polimérico, seguido de una etapa de consolidación similar a la realizada con capas de fibras no tejidas. Una etapa de consolidación de este tipo puede realizarse para fusionar múltiples capas de fibras tejidas entre sí, o para fusionar adicionalmente el aglutinante con las fibras de dicha tela tejida. Por ejemplo, una pluralidad de capas de fibras tejidas no necesariamente tiene que consolidarse, y puede unirse por otros medios, tales como con un adhesivo convencional, o por costura.

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

Se puede utilizar cualquier método de aplicación adecuado para aplicar el material aglutinante polimérico y el término "revestido" no pretende limitar el método por el que se aplica sobre los filamentos/las fibras. El material aglutinante polimérico se aplica directamente sobre las superficies de las fibras utilizando cualquier método apropiado que pueda determinar fácilmente un experto en la técnica, y el aglutinante se difunde entonces típicamente en la capa de fibras tal como se comenta en esta memoria. Lo más preferiblemente, se utiliza un método que recubre al menos parcialmente cada una de las fibras individuales con el material polimérico, preferiblemente recubriendo o encapsulando sustancialmente cada una de las fibras individuales y cubriendo todo o sustancialmente toda el área superficial del filamento/de la fibra con el material aglutinante polimérico.

Si bien es necesario que las fibras se recubran con un aglutinante polimérico después de la al menos eliminación parcial del acabado de la superficie de la fibra, y preferiblemente después de un tratamiento de la superficie que mejora la capacidad de adsorción de un adsorbato aplicado posteriormente sobre las superficies de las fibras, las fibras puede recubrirse con el aglutinante polimérico antes o después de que las fibras estén dispuestas en una o más capas/capas de material, o antes o después de que las fibras se tejan en una tela tejida. Las telas tejidas pueden formarse utilizando técnicas que son bien conocidas en la técnica utilizando cualquier trama de tejido, tal como trama lisa, trama de pata de gallo, trama de cesta, trama de satén y trama de sarga. La trama plana es la más común, en que las fibras se tejen juntas en una orientación ortogonal de 0°/90°. Ya sea antes o después de entretejer, las fibras individuales de cada uno de los materiales de tela tejida pueden o no estar recubierto con el material aglutinante polimérico. Típicamente, el entretejido de tejidos se realiza antes de recubrir las fibras con el aglutinante polimérico, en que las telas tejidas se impregnan con ello con el aglutinante. Sin embargo, la invención no pretende estar limitada por la etapa en la que se aplica el aglutinante polimérico a las fibras, ni por los medios utilizados para aplicar el aglutinante polimérico.

Métodos para la producción de telas no tejidas son bien conocidos en la técnica. En las realizaciones preferidas de esta memoria, una pluralidad de fibras se dispone en al menos un conjunto, típicamente dispuestas como una banda de fibras que comprende una pluralidad de fibras alineadas en un conjunto unidireccional sustancialmente paralelo. Como se estableció previamente, en un procedimiento típico para formar capas de material de fibras alineadas unidireccionalmente no tejidas, los haces de fibras se suministran desde una fileta y se conducen a través de guías y una o más barras separadoras en un peine colimador, seguido de recubrir las fibras con un material aglutinante polimérico. Un haz de fibras típico tendrá de aproximadamente 30 a aproximadamente 2000 fibras individuales. Las barras separadoras y el peine colimador se dispersan y extienden las fibras agrupadas, reorganizándolas una al lado de la otra en una forma coplanar. La dispersión ideal de las fibras da como resultado que los filamentos individuales o las fibras individuales se coloquen uno al lado de otro en un solo plano de las fibras, formando un conjunto paralelo, sustancialmente unidireccional, de fibras sin que las fibras se solapen entre sí. En este punto, la eliminación del acabado de la superficie de las fibras antes o durante esta etapa de expansión puede potenciar y acelerar la distribución de las fibras en un conjunto paralelo.

Después de que las fibras están recubiertas con el material aglutinante, las fibras recubiertas se transforman en capas de fibras no tejidas que comprenden una pluralidad de capas de material de fibras no tejidas que se consolidan en un elemento monolítico de una sola capa. En una estructura de tela no tejida preferida de la invención se forman una pluralidad de uncintas solapadas apiladas, en las que las fibras paralelas de cada una de las capas de material individuales (uncinta) se colocan ortogonalmente a las fibras paralelas de cada una de las capas de material individuales adyacentes en relación con la dirección longitudinal de la fibra de cada una de las capas de material individuales. La pila de capas de material de fibras no tejidas solapantes se consolida bajo calor y presión, o adhiriendo los revestimientos de capas de material de fibras individuales, para formar un elemento monolítico de una sola capa al que también se alude en la técnica como una red consolidada de una sola capa, en que una "red consolidada" describe una combinación consolidada (fusionada) de capas de material de fibras con la matriz

polimérica/aglutinante. Artículos de la invención también pueden comprender combinaciones híbridas consolidadas de telas tejidas y telas no tejidas adjuntas, así como combinaciones de telas no tejidas formadas a partir de capas de material de fibras unidireccionales y telas de fieltro no tejidas.

5 Más típicamente, capas o tejidos de fibras no tejidas incluyen de 1 a aproximadamente 6 capas de material de fibras adjuntas, pero pueden incluir tantos como aproximadamente 10 a aproximadamente 20 capas de material, según se desee para diversas aplicaciones. Cuanto mayor sea el número de capas de material, esto se traduce en una mayor resistencia balística, pero también un mayor peso. Por consiguiente, el número de capas de material de fibras que forman un material compuesto de capa de fibras y/o un material compuesto de tejido o un artículo de la invención varía dependiendo del uso final del tejido o artículo. Por ejemplo, en chalecos antibalas para aplicaciones militares, con el fin de formar un material compuesto que logre una densidad de área deseada de 1,0 libras por pie cuadrado o menos (4,9 kg/m²), pueden requerirse un total de aproximadamente 100 capas de material (o capas) a aproximadamente 50 capas de material (o capas) individuales, en donde las capas de material/capas pueden ser telas tejidas, tricotadas, de fieltro o no tejidas (con fibras orientadas en paralelo u otras disposiciones) formadas a partir de las fibras de alta resistencia descritas en esta memoria. En otra realización, los chalecos antibalas para uso policial pueden tener un cierto número de capas de material/capas en base al nivel de amenaza de NIJ. Por ejemplo, para un chaleco de nivel de amenaza IIIA de NIJ, puede haber un total de 40 capas de material. Para un nivel de amenaza NIJ más bajo, se pueden emplear menos capas de material/capas. La invención permite la incorporación de un mayor número de capas de material de fibras para lograr el nivel deseado de protección balística sin aumentar el peso del tejido en comparación con otras estructuras resistentes a las balas conocidas.

20 Tal como se conoce convencionalmente en la técnica, se consigue una excelente resistencia balística cuando capas de material de fibras individuales son plegadas en cruz de tal manera que la dirección de alineación de las fibras de una capa de material se hace girar en un ángulo con respecto a la dirección de alineación de las fibras de otra capa de material. Lo más preferiblemente, las capas de material de fibras se cruzan en cruz ortogonalmente en ángulos de 0° y 90°, pero las capas de material adyacentes se pueden alinear en virtualmente cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto a la dirección longitudinal de las fibras de otra capa de material. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco capas de material puede tener capas orientadas a 0°/45°/90°/45°/0° o en otros ángulos. Alineamientos unidireccionales rotados de este tipo se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.457.985; 4.748.064; 4.916.000; 4.403.012; 4.623.574; y 4.737.402.

30 Métodos para consolidar las capas de material de fibras para formar capas de fibras y materiales compuestos son bien conocidos tal como por los métodos descritos en la patente de EE.UU. 6.642.159. La consolidación puede producirse mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, ya que las fibras o las capas de tejido pueden simplemente pegarse, como es el caso en un procedimiento de laminación en húmedo. Típicamente, la consolidación se realiza colocando las capas de material de fibras individuales entre sí en condiciones de suficiente calor y presión para hacer que las capas de material se combinen formando un tejido unitario. La consolidación puede realizarse 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), 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 revestimiento de aglutinante polimérico se adhiera o fluya sin derretirse por completo. Sin embargo, en general, si el material aglutinante polimérico (si es uno que es capaz de fundirse) se funde, se requiere relativamente poca presión para formar el material compuesto, mientras que, si el material aglutinante solo se calienta hasta un punto de adherencia, se requiere típicamente más presión. Como se conoce convencionalmente en la técnica, la consolidación puede realizarse en un conjunto de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa o en una autoclave. Más comúnmente, una pluralidad de bandas de fibras ortogonales se "pegan" junto con el polímero aglutinante y se hacen pasar a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y resistencia de la unión. Además, las etapas de consolidación y aplicación/uni6n del polímero pueden comprender dos etapas separadas o una sola etapa de consolidaci6n/laminaci6n.

50 Alternativamente, la consolidaci6n se puede lograr moldeando bajo calor y presi6n en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se realiza a una presi6n de aproximadamente 50 psi (344,7 kPa) a aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa), m1s preferiblemente de aproximadamente 100 psi (689,5 kPa) a aproximadamente 3.000 psi (20.680 kPa), lo m1s preferiblemente de aproximadamente 150 psi (1.034 kPa) a aproximadamente 1.500 psi (10.340 kPa). El moldeo puede realizarse alternativamente a presi6nes m1s altas de aproximadamente 5.000 psi (34.470 kPa) a aproximadamente 15.000 psi (103.410 kPa), m1s preferiblemente de aproximadamente 750 psi (5.171 kPa) a aproximadamente 34.470 kPa (aproximadamente 5.000 psi), y m1s preferiblemente de aproximadamente 6.895 kPa a aproximadamente 34.470 kPa (aproximadamente 1.000 psi a aproximadamente 5.000 psi). La etapa de moldeo puede durar de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Temperaturas de moldeo preferidas varían de aproximadamente 200°F (~93°C) a aproximadamente 350°F (~177°C), m1s preferiblemente a una temperatura de

aproximadamente 93°C a aproximadamente 149°C (aproximadamente 200°F a aproximadamente 300°F) y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93°C a aproximadamente 138°C (aproximadamente 200°F a aproximadamente 280°F). La presión bajo la cual se moldean las capas de fibras y los materiales compuestos de tejido de la invención típicamente tienen un efecto directo sobre la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. El moldeo a una presión más alta produce generalmente materiales más rígidos, hasta un cierto límite. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el grosor y la composición de las capas de material de fibras y el tipo de revestimiento de aglutinante polimérico también afectan directamente a la rigidez de los artículos formados a partir de los materiales compuestos.

Si bien cada una de las técnicas de moldeo y de consolidación descritas en esta memoria es similar, cada procedimiento es diferente. Particularmente, el moldeo es un procedimiento en tandas y la consolidación es un procedimiento generalmente continuo. Además, el moldeo implica típicamente el uso de un molde, tal como un molde conformado o un molde de matriz a juego cuando se forma un panel plano, y no da necesariamente como resultado un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, un juego de muelas de calandria o como laminación en húmedo para producir tejidos de armadura corporal blandos (flexibles). El moldeo se reserva típicamente para la fabricación de armaduras duras, p. ej., placas rígidas. En cualquier procedimiento, las temperaturas, presiones y los tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento de aglutinante polimérico, del contenido de aglutinante polimérico, del procedimiento utilizado y del tipo de fibra.

Para producir un artículo de tejido que tiene suficientes propiedades de resistencia balística, el peso total del aglutinante/revestimiento de la matriz comprende preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 30%, más preferiblemente de aproximadamente 7% a aproximadamente 20%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 11% a aproximadamente 16% en peso de las fibras más el peso del revestimiento, en donde el 16% es el más preferido para telas no tejidas. Un contenido más bajo de aglutinante/matriz es apropiado para telas tejidas, en donde un contenido de aglutinante polimérico mayor que cero, pero menor que 10% en peso de las fibras más el peso del revestimiento es típicamente el más preferido. Esto no pretende ser limitante. Por ejemplo, las telas tejidas de aramida, impregnadas con fenólico/PVB a veces se fabrican con un mayor contenido de resina de aproximadamente 20% a aproximadamente 30%, aunque típicamente se prefiere un contenido de alrededor de 12%.

Después del entretejido o la consolidación de las capas de fibras, una capa de polímero termoplástico opcional puede estar unida a una o ambas de las superficies exteriores del material compuesto fibroso a través de métodos convencionales. Polímeros adecuados para la capa de polímero termoplástico que no incluyen exclusivamente polímeros termoplásticos pueden seleccionarse, no exclusivamente, del grupo que consiste en poliolefinas, poliamidas, poliésteres (particularmente de poli(tereftalato de etileno) (PET) y copolímeros de PET), poliuretanos, polímeros vinílicos, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de etileno y octano, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, policarbonatos, poliestirenos y fluoropolímeros, así como copolímeros y mezclas de los mismos, incluidos etileno y acetato de vinilo (EVA) y etileno y ácido acrílico. También son útiles los polímeros de caucho natural y sintético. De estos, se prefieren capas de poliolefina y poliamida. La poliolefina preferida es un polietileno. Ejemplos no limitantes de polietilenos útiles son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno lineal de muy baja densidad (VLDPE), polietileno lineal de densidad ultra-baja (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímeros y mezclas de los mismos. También son útiles bandas de poliamida SPUNFAB® disponibles comercialmente de Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca registrada de Keuchel Associates, Inc.), así como las bandas, redes y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™, disponibles comercialmente de Protechnic S.A. de Cernay, Francia. La capa de polímero termoplástico puede unirse a las superficies de material compuesto utilizando técnicas bien conocidas tales como laminación térmica. Típicamente, la laminación se realiza colocando las capas individuales una sobre otra en condiciones de suficiente calor y presión para provocar que las capas se combinen formando una película unitaria. Las capas individuales se colocan una sobre otra, y la combinación se hace pasar luego típicamente a través de la muesca de un par de rodillos de laminación calentados mediante técnicas bien conocidas en la técnica. El calentamiento por laminación puede realizarse 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 aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 36 horas, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 24 horas.

El espesor de los tejidos/materiales compuestos/capas de fibras individuales se corresponderá con el espesor de las fibras individuales y el número de capas de fibras incorporados en un tejido. Una tela tejida preferida tendrá un grosor preferido de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 600 µm por capa, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por capa. Una tela no tejida preferida, es decir, una red consolidada no tejida de una sola capa tendrá un espesor preferido de aproximadamente 12 µm a aproximadamente 600 µm, más preferiblemente de

5 aproximadamente 50 μm a aproximadamente 385 μm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 μm a aproximadamente 255 μm , en donde una red consolidada de una sola capa incluye típicamente dos capas de material consolidadas (es decir, dos unicintas). Cualesquiera capas de polímero termoplástico son preferiblemente muy delgadas, 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 . Bandas discontinuas tales como las bandas no tejidas SPUNFAB® se aplican preferiblemente con un peso base de 6 gramos por metro cuadrado (gmc). Si bien se prefieren espesores de este tipo, debe entenderse que pueden producirse otros espesores para satisfacer una necesidad particular y, sin embargo, caer dentro del alcance de la presente invención.

10 Los tejidos/materiales compuestos de la invención tendrá una densidad de área preferida antes de la consolidación/el moldeo de aproximadamente 20 gramos/ m^2 (0,004 lb/ ft^2 (psf)) hasta aproximadamente 1000 gmc (0,2 psf). Densidades de área más preferibles para los tejidos/materiales compuestos de esta invención antes de la consolidación/el moldeo variará de aproximadamente 30 gmc (0,006 psf) a aproximadamente 500 gmc (0,1 psf). La densidad de área más preferida para tejidos/materiales compuestos de esta invención variará de aproximadamente 50 gmc (0,01 psf) a aproximadamente 250 gmc (0,05 psf) antes de la consolidación/el moldeo. Artículos de la invención que comprenden múltiples capas de fibras apiladas una sobre otra y consolidadas tendrán una densidad de área compuesta preferida de aproximadamente 1000 gmc (~0,2 psf) a aproximadamente 40.000 gmc (8,2 psf), más preferiblemente de aproximadamente 2000 gmc (~0,41 psf) a aproximadamente 30.000 gmc (6,1 psf), más preferiblemente de aproximadamente 3000 gmc (~0,61 psf) a aproximadamente 20.000 gmc (4,1 psf), y lo más preferiblemente de aproximadamente 3750 gmc (0,77 psf) a aproximadamente 15.000 gmc (3,1 psf). Un intervalo típico para artículos compuestos conformados en cascos es de aproximadamente 7.500 gmc (1,54 psf) a aproximadamente 12.500 gmc (2,56 psf).

25 Los tejidos de la invención se pueden utilizar en diversas aplicaciones para formar una diversidad de diferentes artículos resistentes a las balas, utilizando técnicas bien conocidas, incluyendo artículos de armadura blandos, flexibles, así como artículos de armadura dura rígidos. Por ejemplo, técnicas adecuadas para formar artículos resistentes a las balas se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.623.574, 4.650.710, 4.748.064, 5.552.208, 5.587.230, 6.642.159, 6.841.492 y 6.846.758. Los materiales compuestos son particularmente útiles para la formación de compuestos intermedios de armadura dura y conformados o no conformados en el procedimiento de fabricación de artículos de armadura dura. Por armadura "dura" se entiende un artículo, tal como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores, que tiene suficiente resistencia mecánica como para mantener la rigidez estructural cuando se somete a una cantidad significativa de esfuerzo y es capaz de mantenerse en pie sin colapsarse. Artículos duros de este tipo se forman preferiblemente, pero no exclusivamente, utilizando un material aglutinante de módulo de alta resistencia a la tracción.

35 Las estructuras se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas y se pueden apilar para la transformación en un artículo o se pueden transformar en un precursor que se utiliza posteriormente para formar un artículo. Dichas técnicas son bien conocidas en la técnica. En una realización más preferida de la invención, se proporcionan una pluralidad de capas de fibras, cada una de las cuales comprende una pluralidad consolidada de capas de material de fibras, en donde un polímero termoplástico está unido a al menos una superficie externa de cada una de las capas de fibras antes, durante o después de una etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de material de fibras, en donde la pluralidad de capas de fibra se fusiona posteriormente mediante otra etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de fibras en un artículo de armadura o subconjunto de un artículo de armadura.

Las propiedades de resistencia balística de los materiales compuestos fibrosos de la invención, incluyendo tanto la resistencia a la penetración balística como la firma de la cara posterior, se pueden medir de acuerdo con técnicas bien conocidas en la técnica.

45 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos 1-10

50 En los Ejemplos 1-10, se midieron las propiedades físicas de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto sin ser lavadas para eliminar su acabado de fibra y sin ser tratadas con plasma. Las muestras de fibras para todos los Ejemplos 1-30 se seleccionaron del mismo carrete de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto. El denier de fibra, la carga de fibra a la deformación máxima (libras de fuerza, lbf), la deformación porcentual a la carga máxima, la tenacidad de la fibra (g/denier) y el módulo de tracción inicial de la fibra (g/denier) se midieron para diez muestras de fibras control. Los resultados se resumen en la Tabla 1, en donde las fibras se identifican como fibras de Control 1-10.

TABLA 1

Ej.	ID de muestra	Denier de fibra	Carga al máximo N (lbf)	Tensión al máximo (%)	Tenacidad de fibra (g/denier)	Módulo inicial de fibra (g/denier)
1	Control 1	1290	521 (117,10)	3,698	41,2	1288
2	Control 2	1290	504 (113,30)	3,567	39,8	1285
3	Control 3	1290	496 (111,60)	3,600	39,3	1265
4	Control 4	1290	519 (116,70)	3,667	41,0	1270
5	Control 5	1290	456 (102,60)	3,167	36,1	1280
6	Control 6	1290	508 (114,10)	3,533	40,1	1295
7	Control 7	1290	475 (106,80)	3,433	37,5	1247
8	Control 8	1290	497 (111,80)	3,433	39,3	1298
9	Control 9	1290	476 (107,10)	3,233	37,7	1286
10	Control 10	1290	446 (100,30)	3,167	35,3	1245
PROMEDIOS		1290	473 (106,4)	3,28	37,4	1276

Ejemplos 11-20

5 En los Ejemplos 11-20, las propiedades físicas de las fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto se midieron después de ser lavadas para eliminar sustancialmente su acabado de fibra, pero sin ser tratadas con plasma. Las muestras de fibras para todos los Ejemplos 1-30 se seleccionaron del mismo carrete de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto.

10 Para eliminar el acabado, las fibras se dirigieron a través de un baño de agua de pre-remojo que contiene agua desionizada, con un tiempo de permanencia aproximado de aproximadamente 18 segundos. Después de salir del baño de agua de pre-remojo, las fibras fueron enjuagadas por un banco de 30 boquillas de agua. La presión de agua de cada una de las boquillas de agua fue de aproximadamente 0,29 MPa (42 psi) con un caudal de agua de aproximadamente 3,79 litros por minuto (0,5 galones por minuto) por boquilla. El agua que sale de las boquillas se formó como una corriente relativamente plana y el ángulo de contacto del agua sobre las fibras fue 0° o 30° con respecto al ángulo de incidencia de la corriente emitida desde boquillas adyacentes. La temperatura del agua se midió a 28,9°C. La velocidad de la línea a través del banco de boquillas de agua fue de aproximadamente 3,66 m/min (12 pies/min). El agua en el baño de remojo y el agua suministrada a las boquillas se desionizó haciéndola pasar primero a través de un sistema desionizante separado. Las fibras lavadas se secaron y analizaron.

20 El denier de las fibras, la carga de fibras a la máxima tensión, el porcentaje de deformación a carga máxima, la tenacidad de la fibra y el módulo de tracción inicial de la fibra se midieron para diez muestras de fibras lavadas. Los resultados se resumen en la Tabla 2, en donde las fibras se identifican como fibras lavadas 1-10.

TABLA 2

Ej.	ID de muestra	Denier de fibra	Carga al máximo N (lbf)	Tensión al máximo (%)	Tenacidad de fibra (g/denier)	Módulo inicial de fibra (g/denier)
11	Lavado 1	1290	492 (110,70)	3,366	38,9	1303
12	Lavado 2	1290	489 (109,90)	3,366	38,6	1317
13	Lavado 3	1290	450 (101,20)	2,934	35,6	1303
14	Lavado 4	1290	450 (101,10)	3,033	35,6	1299
15	Lavado 5	1290	447 (100,50)	3,000	35,3	1301
16	Lavado 6	1290	443 (99,69)	2,934	35,1	1286
17	Lavado 7	1290	442 (99,46)	2,967	35,0	1301
18	Lavado 8	1290	411 (92,46)	2,800	32,5	1275
19	Lavado 9	1290	436 (98,12)	2,967	34,5	1280
20	Lavado 10	1290	491 (110,40)	3,300	38,8	1289
PROMEDIOS		1290	446 (100,3)	3,02	35,3	1281

Ejemplos 21-30

5 En los Ejemplos 21-30, las propiedades físicas de las fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto se midieron después de ser lavadas para eliminar sustancialmente su acabado de fibra y luego, posteriormente, también fueron tratadas con plasma. Las muestras de fibras para todos los Ejemplos 1-30 se seleccionaron del mismo carrete de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto.

10 El acabado de las fibras se eliminó sustancialmente de acuerdo con el procedimiento descrito para los Ejemplos 11-20. El tratamiento con plasma se realizó haciendo pasar continuamente las fibras lavadas a través de un aparato de tratamiento de plasma atmosférico (modelo: Enercon Plasma3 Station Modelo APT12DF-150/2, de Enercon Industries Corp., que tiene electrodos de 73,7 cm (29 pulgadas) de ancho) a una velocidad lineal de aproximadamente 3,66 m/min (12 pies/min), con un tiempo de permanencia de las fibras dentro del aparato de tratamiento con plasma de aproximadamente 2,5 segundos y con el aparato de tratamiento con plasma ajustado a una potencia de 1,5 kW. El tratamiento se realizó bajo presión atmosférica estándar (760 torr) en una atmósfera de 15 90% de gas argón y 10% de oxígeno.

El denier de las fibras, la carga de fibras a la máxima tensión, el porcentaje de deformación a carga máxima, la tenacidad de la fibra y el módulo de tracción inicial de la fibra se midieron para diez muestras de fibras lavadas. Los resultados se resumen en la Tabla 3, en donde las fibras se identifican como fibras W&P (fibras lavadas y tratadas con plasma) 1-10.

20

TABLA 3

Ej.	ID de muestra	Denier de fibra	Carga al máximo N (lbf)	Tensión al máximo (%)	Tenacidad de fibra (g/denier)	Módulo inicial de fibra (g/denier)
21	W&P 1	1290	499 (112,10)	3,366	39,4	1293
22	W&P 2	1290	463 (104,00)	3,200	36,6	1268
23	W&P 3	1290	491 (110,40)	3,233	38,8	1291
24	W&P 4	1290	492 (110,60)	3,333	38,9	1325
25	W&P 5	1290	472 (106,20)	3,100	37,3	1309
26	W&P 6	1290	482 (108,30)	3,167	38,1	1297
27	W&P 7	1290	497 (111,70)	3,366	39,3	1306
28	W&P 8	1290	449 (100,90)	2,934	35,5	1293
29	W&P 9	1290	479 (107,70)	3,133	37,9	1311
30	W&P 10	1290	505 (113,50)	3,300	39,9	1328
PROMEDIOS		1290	478 (107,4)	3,12	37,8	1311

Conclusiones:

- 5 Colectivamente, los Ejemplos 1-30 ilustran que las fibras que fueron tratadas con plasma después de lavar las fibras para eliminar sustancialmente el acabado de la fibra tienen aproximadamente las mismas propiedades físicas tanto antes como después de los tratamientos. Particularmente, los tratamientos combinados resultaron en aproximadamente ninguna pérdida en la tenacidad de la fibra, y en muchos casos resultaron en un aumento en el módulo de tracción inicial. En base a los promedios de las propiedades de la fibra, los ejemplos muestran una ganancia de tenacidad de aproximadamente 1% y un aumento del módulo de tracción inicial de aproximadamente 2,7% al lavar las fibras antes del tratamiento con plasma. Los aumentos en la tenacidad y el módulo de tracción inicial pueden resultar, por ejemplo, de la reticulación de cadenas de polímeros en las superficies de las fibras debido al tratamiento con plasma directamente en las superficies de las fibras en lugar de a través de un acabado superficial de la fibra.

Ejemplos comparativos 1-6

- 15 En los Ejemplos Comparativos 1-6, las propiedades físicas de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto se midieron después de tratamiento con plasma, pero sin ser lavadas para eliminar su acabado de fibra antes del tratamiento con plasma. Las muestras de fibras para todos los Ejemplos Comparativos 1-6 se seleccionaron del mismo carrete de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto.

- 20 El denier de la fibra, la carga de fibra a la máxima tensión, el porcentaje de deformación a carga máxima, la tenacidad de la fibra y el módulo de tracción inicial de la fibra se midieron para tres muestras de fibra de control y tres muestras tratadas con plasma. El tratamiento con plasma se realizó haciendo pasar continuamente las fibras lavadas a través de un aparato de tratamiento de plasma a baja presión (Plasma Science Modelo PS 1010, disponible comercialmente de Plasmatrete US LP de Elgin, IL; modificado para permitir que una sola fibra haga múltiples pases a través de la atmósfera de plasma antes de salir de la cámara) a una velocidad lineal de aproximadamente 10 m/min, con un tiempo de permanencia de las fibras dentro del aparato de tratamiento de

ES 2 773 470 T3

plasma de aproximadamente 1,4 minutos y con el aparato de tratamiento de plasma ajustado a una potencia de 250 W. El tratamiento se realizó a una presión de 400 milliTorr en una atmósfera de 90% de gas argón y 10% de oxígeno. Los resultados se resumen en la Tabla 4 y la Tabla 5.

5

TABLA 4

Ejemplo	ID de muestra	Tratado con plasma	Velocidad lineal	Gas plasma	Potencia del plasma
Comp. 1	Control A	No	N/D	N/D	N/D
Comp. 2	Control B	No	N/D	N/D	N/D
Comp. 3	Control C	No	N/D	N/D	N/D
Comp. 4	Plasma A	Si	10 m/min	90% de Argón; 10% de Oxígeno	250 W
Comp. 5	Plasma B	Si	10 m/min	90% de Argón; 10% de Oxígeno	250 W
Comp. 6	Plasma C	Si	10 m/min	90% de Argón; 10% de Oxígeno	250 W

TABLA 5

Ej.	ID de muestra	Denier de fibra	Carga al máximo N (lbf)	Tensión al máximo (%)	Tenacidad de fibra (g/denier)	Módulo inicial de fibra (g/denier)
Comp. 1	Control A	1268	483 (108,60)	3,227	38,9	1269
Comp. 2	Control B	1253	486 (108,50)	3,250	39,3	1281
Comp. 3	Control C	1250	473 (106,30)	3,133	38,6	1284
PROMEDIO		1257	480 (107,8)	3,20	38,9	1278
Comp. 4	Plasma A	1274	402 (90,44)	2,563	32,2	1313
Comp. 5	Plasma B	1262	398 (89,41)	2,567	32,1	1316
Comp. 6	Plasma C	1274	395 (88,78)	2,470	31,6	1303
PROMEDIO		1270	398 (89,5)	2,53	32,0	1311

10 **Conclusiones:**

En conjunto, los Ejemplos Comparativos 1-6 ilustran que las fibras que fueron tratadas con plasma sin lavar primero las fibras para eliminar sustancialmente el acabado de la fibra experimentan una pérdida significativa en la tenacidad de la fibra debido al tratamiento con plasma, una pérdida de tenacidad de aproximadamente el 17% basada en los promedios de fibra. Esto es particularmente revelador a la vista del nivel de tratamiento con plasma sustancialmente menos agresivo en los Ejemplos Comparativos 1-6 (es decir, 250 W) a baja presión en relación con el nivel de tratamiento con plasma en los Ejemplos 1-30 (es decir, 1,5 kW) a la presión atmosférica.

15

Ejemplo 31

Un material compuesto A de cuatro capas de material no tejido se fabricó incorporando cuatro capas de material de fibras de polietileno orientadas unidireccionalmente, sustancialmente paralelas, de peso molecular ultra-alto que tienen una tenacidad de la fibra de aproximadamente 45 g/d.

5 Antes de formar las capas de material, las fibras se lavaron para eliminar sustancialmente su acabado de fibra y, posteriormente, se trataron con plasma y se secaron. Para eliminar el acabado, se desenrollaron una pluralidad de fibras de filamentos múltiples de una pluralidad de carretes de fibra (un carrete por fibra de filamentos múltiples) y luego se hicieron pasar a través de un peine de colimación fijo para organizar las fibras en una banda de fibras uniformemente espaciada. La banda de fibras se dirigió luego a través de un baño de agua de pre-remojo que
10 contenía agua desionizada, con un tiempo de permanencia aproximado de aproximadamente 18 segundos. Después de salir del baño de agua de pre-remojo, las fibras fueron enjuagadas por un banco de 30 boquillas de agua. La presión de agua de cada una de las boquillas de agua fue de aproximadamente 0,29 MPa (42 psi) con un caudal de agua de aproximadamente 3,79 litros por minuto (0,5 galones por minuto) por boquilla. El agua que sale de las boquillas se formó como una corriente relativamente plana y el ángulo de contacto del agua sobre las fibras fue de
15 0° o de 30° con respecto al ángulo de incidencia de la corriente que sale desde boquillas adyacentes. La temperatura del agua se midió a 28,9°C. Las velocidades lineales a través del baño de agua de pre-remojo y a través del banco de boquillas de agua oscilaron entre aproximadamente 4 m/min y aproximadamente 20 m/min. El agua en el baño de remojo y el agua suministrada a las boquillas se desionizó haciéndola pasar primero a través de un sistema desionizador separado. Las fibras lavadas se secaron luego y se transfirieron para su posterior
20 procesamiento.

El tratamiento con plasma se llevó a cabo haciendo pasar continuamente una banda de fibras lavadas de 73,7 cm (29 pulgadas) de ancho a través de un aparato de tratamiento de plasma atmosférico (modelo: Enercon Plasma3 Station Modelo APT12DF-150/2, de Enercon Industries Corp., que tiene electrodos de 73,7 cm (29 pulgadas) de ancho) a una velocidad de aproximadamente 3,66 m/min (12 pies/min), con el aparato de tratamiento de plasma
25 ajustado a una potencia de 1,5 kW. Esto dio como resultado una distribución de potencia a lo largo del área de las fibras, medida en densidad de vatios, de 67 vatios/0,093 m²/min (2000 W/(29 pulgadas x 12-FPM) o de 67 vatios/pie²/min) aplicada a las fibras. El tiempo de permanencia de las fibras dentro del aparato de tratamiento de plasma fue de aproximadamente 2,5 segundos. El tratamiento se realizó bajo presión atmosférica estándar. La tenacidad de la fibra después del tratamiento con plasma fue de aproximadamente 45 g/día.

30 A continuación, las fibras se recubrieron con una dispersión de poliuretano alifático, aniónico que tiene un módulo de 7,58 MPa (1100 psi). Cada una de las capas de material tenía un contenido de resina de aproximadamente 16% en peso de la capa de material. Las cuatro capas de material se orientaron a 0°/90°/0°/90° con respecto a la dirección longitudinal de la fibra de cada una de las capas de material. El material compuesto de cuatro capas tenía una densidad de área de fibra (por capa de material) de aproximadamente 35 gmc y una densidad de área total de cada
35 capa de material de aproximadamente 42 gmc, lo que se traduce en un producto final FAD y TAD de 140 gmc y 167 gmc, respectivamente.

Ejemplo 32

El compuesto del Ejemplo 31 se fabricó en una muestra consolidada de 9,8 kg/m² (2,0 libras por pie cuadrado) y se testó en cuanto a la firma de la cara posterior y la V₅₀ a temperatura ambiente. El valor promedio de V₅₀ frente a un
40 proyectil RCC de 16 granos a temperatura ambiente fue de 1104 m/s (3621 pies/segundo). La BFS promedio a temperatura ambiente contra el mismo proyectil RCC de 16 granos fue de 3 mm medido con un espacio de aire de 1,27 cm (½ pulgada) entre la superficie posterior del material compuesto y el material de respaldo de arcilla.

Medición de la firma de la cara posterior

La firma de la cara posterior se midió utilizando un aparato descrito en el documento WO2013/074182. El material
45 compuesto se separó de un bloque de arcilla por ½ pulgada (12,7 mm) insertando un elemento espaciador mecanizado personalizado entre el artículo compuesto y el bloque de arcilla. El elemento separador mecanizado personalizado comprendía un elemento que tenía un borde y una cavidad interior definida por dicho borde en el que la arcilla se expuso a través de la cavidad, y en el que el separador se colocó en contacto directo con la superficie frontal de la arcilla. Se dispararon proyectiles contra los artículos compuestos en ubicaciones objetivo
50 correspondientes a la cavidad interior del separador. Los proyectiles impactaron en el artículo compuesto en ubicaciones correspondientes a la cavidad interior del espaciador, y cada uno de los impactos de proyectil provocó una depresión medible en la arcilla. La medición de la BFS de 3 mm se refiere a la profundidad de la depresión en la arcilla según este método, sin tener en cuenta la profundidad del elemento espaciador, es decir, la medición de la BFS no incluye la distancia real entre el material compuesto y la arcilla.

ES 2 773 470 T3

Medición de V₅₀

Se tomaron datos de la V₅₀ mediante técnicas estandarizadas convencionalmente conocidas, en particular por las condiciones del Método de Ensayo Estándar MIL-STD-662F del Departamento de Defensa contra un proyectil RCC de 16 granos.

5 Ejemplos 33-38

Se repitieron los Ejemplos 31 y 32 para fabricar muestras adicionales de 9,8 kg/m² (2,0 psf), pero con diferentes resinas aglutinantes. Los materiales compuestos se testaron en cuanto a la firma de la cara posterior y la V₅₀ a temperatura ambiente, y los resultados se resumen en la Tabla 6. Para los ejemplos de referencia 36-38 se realizó un tratamiento corona en lugar de un tratamiento con plasma como en el Ejemplo 31. El tratamiento corona se realizó haciendo pasar continuamente una banda de fibras lavadas a través de un aparato de tratamiento corona que tiene electrodos de 76,2 cm (30 pulgadas) de ancho a una velocidad de aproximadamente 4,57 m/min (15 pies/min), con el aparato de tratamiento corona ajustado a una potencia de 2 kW. El tiempo de permanencia de las fibras dentro del campo corona fue de aproximadamente 2 segundos. El tratamiento se realizó bajo presión atmosférica estándar.

15

TABLA 6

EJEMPLO	TRATAMIENTO	RESINA	MÓDULO DE RESINA al 100% de alargamiento MPa (psi)	V ₅₀ PROMEDIO	BFS PROMEDIO
32	Lavado y plasma	Poliuretano alifático a base de poliéter	7,58 (1100)	3621	3,0
33	Lavado y plasma	Dispersión acuosa de poliuretano	5,00 (725)	3533	6,75
34	Lavado y plasma	Dispersión acuosa de poliuretano	20,00 (2900)	3487	2,25
35	Lavado y plasma	Poliuretano alifático a base de poliéter	7,58 (1100)	3459	3,5
36 *	Lavado y corona	Dispersión acuosa de poliuretano	20,00 (2900)	3287	3,75
37 *	Lavado y corona	Dispersión acuosa de poliuretano	5,00 (725)	3349	5,25
38 *	Lavado y corona	Poliuretano alifático a base de poliéter	7,58 (1100)	3223	2,625

*solo referencia

Ejemplo 39

Una pluralidad de materiales compuestos del Ejemplo 31 se corta en una pluralidad de cuadrados de 53,3 cm x 53,3 cm (21" x 21"). Una pluralidad de los cuadrados se fabrica en una o más carcasas balísticas, y las carcasas balísticas se fabrican para formar cascos de combate mejorados. Cada una de las carcasas balísticas pesa aproximadamente 1.27 kg (2,8 lbs; ~2,24 psf). Hay un revestimiento de superficie exterior a base de polímero o una película gruesa en el exterior del casco, y una tela tejida a base de polietileno en el interior del casco (p. ej., tela tejida estilo 903 que incorpora 1200 denier, fibras de polietileno S900 SPECTRA®; entretejido liso con un recuento de hilos de relleno de 21 x 21 extremos/pulgada (extremos/2,54 cm); peso de área de 7 oz/yd² (217 g/m² (gmc)). Los cascos están opcionalmente terminados con almohadillas y suspensiones.

25

Ejemplo 40

5 Un material compuesto de cuatro capas no tejido se fabricó incorporando cuatro capas de material de fibras 45 g/d orientadas unidireccionalmente, sustancialmente paralelas. Las fibras se lavaron para eliminar sustancialmente su acabado de fibra y posteriormente se trataron con plasma y se secaron. La tenacidad de las fibras después del tratamiento con plasma fue de 45 g/d. Posteriormente, las fibras se recubrieron con una dispersión de poliuretano aniónico alifático que tenía un módulo de 7,58 MPa (1100 psi). Cada una de las capas de material tenía un contenido de resina de aproximadamente el 16% en peso de la capa de material. Las cuatro capas de material se orientaron a 0°/90°/0°/90° con respecto a la dirección longitudinal de la fibra de cada una de las capas de material. El material compuesto de cuatro capas de material tenía una densidad de área de fibra (por capa de material) de 10 aproximadamente 53 gmc y una densidad de área total de cada una de las capas de material de aproximadamente 64 gmc.

15 Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por aquellos de una experiencia ordinaria en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones se interpreten para cubrir la realización descrita y las alternativas que se han comentado anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un material compuesto fibroso resistente a las balas, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 5 a) proporcionar una fibra de polietileno de cadena extendida de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente y un peso molecular de al menos 500.000, en donde dicha fibra tiene superficies de la fibra y en donde dichas superficies están al menos parcialmente cubiertas por un acabado superficial de la fibra o en donde dicha fibra está sustancialmente libre de un acabado superficial de la fibra;
- 10 b) en que dichas superficies de las fibras están cubiertas al menos parcialmente por un acabado de la superficie de las fibras, separando al menos una parte del acabado de la superficie de las fibras de las superficies de las fibras, de tal manera que el acabado de la superficie de las fibras se elimina sustancial o completamente de las superficies de las fibras;
- 15 c) someter la fibra de alta tenacidad a un tratamiento de plasma, en el que una pluralidad de fibras se tratan con plasma con un flujo de energía de plasma de 100 vatios/0,093 m²/min (100 W/pie²/min) o menos dentro de una cámara mantenida a la presión atmosférica bajo condiciones efectivas para modificar la fibra de alta tenacidad; produciendo con ello una fibra modificada de alta tenacidad que ha sido modificada por un tratamiento con plasma, fibra modificada de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente; y
- 20 d) formar un material compuesto fibroso resistente a las balas a partir de una pluralidad de dichas fibras y un material aglutinante polimérico al menos parcialmente recubierto en al menos algunas de dichas fibras modificadas de alta tenacidad.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión atmosférica se define como 1 atm o 760 mm de Hg o 760 torr.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el acabado de la superficie de la fibra se elimina al menos parcialmente de las superficies de las fibras lavando las fibras con agua.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que una pluralidad de fibras se trata con plasma con un flujo de energía de plasma de 20 vatios/0,093 m²/min (20 W/pie²/min) o menos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa a) comprende proporcionar una fibra de polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMW PE) que tiene una tenacidad de al menos aproximadamente 37 g/denier a temperatura ambiente, en donde dichas superficies de la fibra están cubiertas al menos parcialmente por un acabado de la superficie de la fibra; y en el que dicha fibra de UHMW PE de alta tenacidad modificada tiene una tenacidad de al menos 37 g/denier a temperatura ambiente.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho material aglutinante polimérico comprende un poliuretano alifático basado en poliéter.
7. El procedimiento de la reivindicación 1 o 6, en el que dicho material aglutinante polimérico encapsula cada una de las fibras individuales.
8. Un procedimiento para producir un tejido resistente a las balas, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 35 a) proporcionar una fibra de polietileno de cadena extendida de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente y un peso molecular de al menos 500.000, en donde dicha fibra tiene superficies de la fibra y en donde dichas superficies están al menos parcialmente cubiertas por un acabado superficial de la fibra o en donde dicha fibra está sustancialmente libre de un acabado superficial de la fibra;
- 40 b) en que dichas superficies de las fibras están cubiertas al menos parcialmente por un acabado de la superficie de las fibras, separando al menos una parte del acabado de la superficie de las fibras de las superficies de las fibras, de tal manera que el acabado de la superficie de las fibras se elimina sustancial o completamente de las superficies de las fibras;
- 45 c) someter la fibra de alta tenacidad a un tratamiento de plasma, en el que una pluralidad de fibras se tratan con plasma con un flujo de energía de plasma de 100 vatios/0,093 m²/min (100 W/pie²/min) o menos dentro de una cámara mantenida a la presión atmosférica bajo condiciones efectivas para modificar la fibra de alta tenacidad; produciendo con ello una fibra modificada de alta tenacidad que ha sido modificada por un tratamiento con plasma, fibra modificada de alta tenacidad que tiene una tenacidad de al menos 33 g/denier a temperatura ambiente; y
- 50 d) formar un tejido resistente a las balas a partir de una pluralidad de dichas fibras de alta tenacidad, modificadas.