

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 123**

51 Int. Cl.:

D02G 3/22 (2006.01)

D04H 3/018 (2012.01)

D04H 3/04 (2012.01)

D04H 3/12 (2006.01)

D02G 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2013 PCT/US2013/052016**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058513**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13845900 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2880208**

54 Título: **Artículos en forma de cinta/película reforzados con fibras multidireccionales y el método para producir los mismos**

30 Prioridad:

06.08.2012 US 201213568097

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

16.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TAM, THOMAS y
BOONE, MARK BENJAMIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 783 123 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículos en forma de cinta/película reforzados con fibras multidireccionales y el método para producir los mismos

Campo de la invención

La invención se refiere a cintas poliméricas multifilamento de gran alargamiento y alta tenacidad, sí como a telas, materiales compuestos y artículos con resistencia balística producidos a partir de las mismas.

Descripción de la técnica relacionada

Se sabe que los hilos/fibras termoplásticos de alto rendimiento, como los hilos/fibras de polietileno SPECTRA® o los hilos/fibras de aramida como KEVLAR® y TWARON®, son útiles para la formación de artículos que tienen una excelente resistencia balística. Por regla general, los artículos tales como chalecos, cascos, paneles de vehículos y elementos estructurales de equipos militares con resistencia balística están hechos a partir de telas que comprenden hilos/fibras de alta resistencia debido a su muy alta resistencia al peso. Para muchas aplicaciones, los hilos/fibras se pueden conformar en telas tejidas o tejidos de punto. Para otras aplicaciones, los hilos/fibras se pueden encapsular o incorporar en un material de matriz polimérica y conformar en telas no tejidas. En una estructura de tela no tejida común, múltiples hilos/fibras orientados unidireccionalmente están dispuestos en una relación generalmente coplanaria y revestidos con un material de matriz para unir los hilos/fibras entre sí. Por regla general, múltiples capas de dichos hilos/fibras orientados unidireccionalmente se fusionan formando un material compuesto de múltiples láminas. Véanse, 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; y 6,846,758, que describen materiales compuestos con resistencia balística que incluyen múltiples láminas de hilos/fibras no tejidos.

Se sabe que los materiales compuestos fabricados con telas no tejidas detienen los proyectiles mejor que los materiales compuestos de telas tejidas porque los hilos/fibras que componen las telas no tejidas no están rizados como los hilos/fibras en los materiales tejidos. El rizado de hilos/fibras reduce la capacidad de los hilos/fibras para mantenerse en tensión y absorber inmediatamente la energía de un proyectil, poniendo en riesgo su eficacia. Además, el daño causado por proyectiles a las telas no tejidas está más localizado en comparación con las telas tejidas, lo que permite un mayor rendimiento mejorado para impactos múltiples. Sin embargo, la tecnología de materiales compuestos no tejidos sigue siendo imperfecta. Por ejemplo, los materiales compuestos no tejidos tradicionales no son ideales porque generalmente es necesario un revestimiento de resina para mantener unidos entre sí los hilos/fibras que los componen. Esta resina está presente en lugar de una mayor cantidad de hilos/fibras de alta resistencia, y la reducción en el contenido total de hilos/fibras reduce la eficiencia de resistencia balística máxima alcanzable sobre la base de un peso igual en relación con los tejidos que no incorporan revestimiento de resina. Además, las telas no tejidas de múltiples láminas tradicionales se forman cruzando láminas adyacentes en ángulos de 0°/90°, ya que se ha comprobado que esta construcción alcanza una mayor resistencia a la penetración balística que otras construcciones. Sin embargo, las capas de 0°/90° están sujetas a exfoliación cuando el tejido se moldea en diferentes contornos, como en la fabricación de cascos y otros artículos curvos. Esto reduce su versatilidad. En consecuencia, hace mucho tiempo que en la técnica existe una necesidad de materiales compuestos no tejidos que tengan un rendimiento antibalas y una versatilidad mejorados.

A este respecto, recientemente se ha descrito en el documento US 2011/0039058 (solicitud en tramitación con la presente con número de serie 12/539,185) que la eficiencia de resistencia balística de un material compuesto se puede mejorar mediante el uso de tiras o cintas revestidas de resina como elementos componentes de un material compuesto no tejido en lugar de hilos multifilamento revestidos de resina. Como se describe en el documento US 2011/0039058, esto se reconoció por primera vez en la patente de EE.UU. 4,623,574, que comparaba la eficacia de la resistencia balística de un material compuesto que comprende cintas de polietileno de peso molecular ultraalto (*ultra-high molecular weight polyethylene* - "UHMW PE") con una sección transversal rectangular relativamente plana (es decir, una relación de aspecto de al menos aproximadamente 5) frente a un material compuesto formado a partir de hilos multifilamento de UHMW PE que tienen una sección transversal redondeada más convencional. Sorprendentemente, se descubrió que el hilo multifilamento tenía una mayor tenacidad que la cinta, es decir, 30 gramos/denier frente a 23,6 gramos/denier, y el valor de Absorción de Energía Específica (*Specific Energy Absorption* - SEA) del material compuesto construido con la cinta era mayor que la SEA del material compuesto construido con el hilo. Otras publicaciones que describen la formación de artículos a partir de cintas o tiras planas son las patentes de EE.UU. 4,413,110; 4,996,011; 5,002,714; 5,091,133; 5,106,555; 5,200,129; 5,578,373; 5,628,946; 6,017,834; 6,328,923; 6,458,727; 6,951,685; 7,279,441; 7,470,459; 7,740,779; y 7,976,930, así como la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2010/0260968.

Estas publicaciones enseñan diversos métodos de formación de estructuras fibrosas planas. En un método, unos filamentos de polietileno se someten a una presión de contacto a una temperatura elevada para fundir selectivamente una parte de los filamentos y unirlos entre sí, y a continuación los filamentos unidos se comprimen para formar una cinta. En otro método, un polvo de polietileno se comprime a una temperatura elevada para unir las partículas de polvo en una hoja continua, que se comprime adicionalmente y se estira. Las cintas de polietileno producidas de este modo están disponibles comercialmente bajo la marca comercial TENSYLON®, que ahora está disponible en E. I. du Pont de Nemours and Company of Wilmington, DE, y se describen en la patente de EE.UU. 5,091,133. La resistencia a la

5 rotura por tracción (*ultimate tensile strength* - UTS) más alta notificada para dichas cintas TENSYLON® es de 19,5 g/d (1,67 GPa) con un porcentaje de alargamiento a la rotura (*ultimate elongation percentage* - UE%) de un 1,9%. Las cintas de polietileno comercialmente disponibles de Royal DSM N. V. de los Países Bajos, tal como se describen en su publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2008/0156345, tienen una UTS notificada de 36,7 cn/dtex (41,58 g/denier) y un UE% notificado de un 3,2%. Las cintas de polietileno comercialmente disponibles de Teijin Fibers Ltd. de Japón bajo la marca comercial ENDUMAX® tienen una UTS notificada que oscila entre 22 y 28,6 g/denier y un UE% notificado que oscila entre un 1,5% y un 2%.

10 Si bien las cintas poliméricas TENSYLON®, Dyneema® y ENDUMAX® han representado avances en el estado actual de la técnica, existe una necesidad de cintas poliméricas que tengan mejor alargamiento de rotura con altas resistencias a la rotura por tracción (UTS). Un UE% alto es deseable porque un UE% mayor se traduce en una mayor absorción de energía, y una mayor absorción de energía se traduce en una resistencia balística mejorada. Sin embargo, si bien existen esfuerzos constantes en la técnica para producir materiales que tengan una mayor UTS, los aumentos en la UTS van acompañados naturalmente de una disminución del UE%. En consecuencia, sigue existiendo una necesidad de mejoras. La presente invención proporciona soluciones a esta necesidad.

15 **Compendio de la invención**

La invención proporciona una cinta polimérica que comprende un hilo multifilamento aplanado, comprendiendo dicho hilo una pluralidad de filamentos poliméricos continuos que están retorcidos y unidos entre sí; en donde dicho hilo está retorcido de modo que tiene de al menos aproximadamente 0,5 vueltas cada 2,54 cm (0,5 vueltas por pulgada) de longitud de hilo hasta aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (15 vueltas por pulgada) de longitud de hilo, medido de acuerdo con ASTM D1423-02; y en donde

20 (i) dicha cinta tiene una resistencia a la rotura por tracción de al menos 15 g/denier; y en donde el valor de la resistencia a la rotura por tracción (g/denier) de la cinta multiplicado por el alargamiento a la rotura (%) de la cinta ($UTS * UE$) es de al menos 150; o

25 (ii) dicha cinta tiene un alargamiento a la rotura (y) (%) y una resistencia a la rotura por tracción (x) (g/denier) que son proporcionales entre sí y se ajustan a la relación $y = -0,04x + b$, donde $b = 5$ o más y x es 15 o más;

mediéndose la resistencia a la rotura por tracción mediante ASTM D882-09, y midiéndose el alargamiento a la rotura mediante ASTM D2256-02.

La invención proporciona además un procedimiento para formar una capa que comprende una pluralidad de cintas poliméricas, consistiendo el método en:

30 a) proporcionar una pluralidad de cintas poliméricas, comprendiendo cada cinta polimérica un hilo multifilamento aplanado, comprendiendo dicho hilo una pluralidad de filamentos poliméricos continuos que se retuercen y unen entre sí con al menos aproximadamente 3 vueltas cada 2,54 cm (3 vueltas por pulgada) de longitud de hilo y menos de aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (15 vueltas por pulgada) de longitud de hilo, medido de acuerdo con ASTM D1423-02, teniendo la cinta polimérica una relación de aspecto de sección transversal media de al menos aproximadamente 10:1;

b) disponer dicha pluralidad de cintas poliméricas en un conjunto ordenado plano yuxtapuesto de modo que solo sus bordes estén en contacto entre sí;

c) opcionalmente, aplicar un material aglutinante polimérico sobre dicho conjunto ordenado de cintas; y

40 d) aplicar calor y/o presión a dicho conjunto ordenado de cintas en condiciones suficientes para consolidar dicho conjunto ordenado de cintas en una capa unitaria sustancialmente plana.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de un primer aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de compresión-estiramiento-compresión-estiramiento-compresión.

45 La Figura 2 es una representación esquemática de un segundo aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de compresión-compresión-estiramiento.

La Figura 3 es una representación esquemática de un tercer aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de estiramiento-compresión-estiramiento.

La Figura 4 es una representación esquemática de un cuarto aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de estiramiento-tres compresiones consecutivas-estiramiento.

50 La Figura 5 es una representación esquemática de un quinto aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de estiramiento-compresión-estiramiento-compresión-estiramiento en un horno de seis zonas.

La Figura 6 es una representación esquemática de un sexto aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de estiramiento-dos compresiones consecutivas-estiramiento en un horno de cuatro zonas.

La Figura 7 es una representación esquemática de un séptimo aparato para producir cintas poliméricas, que ilustra una secuencia de compresión-estiramiento-estiramiento con una mayor fuerza de tracción-compresión.

5 La Figura 8 es una representación gráfica que ilustra el intervalo de la fórmula $y = -0,04x + b$, donde $b = 5$ y donde $b = 15$.

La Figura 9 es una representación gráfica que ilustra los datos UTS * UE% resumidos en la Tabla 1.

10 En cada una de las Figuras 1-7 sólo se muestra un extremo de hilo para mayor claridad, pero es posible tratar simultáneamente varios extremos de hilo en paralelo mediante un procedimiento de la invención para producir varias cintas poliméricas, o una sola cinta polimérica ancha.

Descripción detallada de la invención

15 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "cinta" se refiere a una tira estrecha de material fibroso que tiene una longitud mayor que su anchura, comprendiendo un "material fibroso" uno o más filamentos. La sección transversal de una cinta polimérica de la invención puede ser rectangular, ovalada, poligonal, irregular o tener cualquier forma que satisfaga los requisitos de anchura, espesor y relación de aspecto indicados en la presente memoria. Preferiblemente, las cintas son estructuras planas que tienen una sección transversal sustancialmente rectangular con un espesor de aproximadamente 0,5 mm o menos, más preferiblemente de aproximadamente 0,25 mm o menos, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,1 mm o menos y aún más preferiblemente de aproximadamente 0,01 mm o menos. En las realizaciones más preferidas, las cintas poliméricas tienen un espesor de hasta aproximadamente 76,2 μm (3 milipulgadas), más preferiblemente de aproximadamente 8,89 μm (0,35 milipulgadas) a aproximadamente 76,2 μm (3 milipulgadas), y lo más preferiblemente de aproximadamente 8,89 μm (0,35 milipulgadas) a aproximadamente 38,1 μm (1,5 milipulgadas). El espesor se mide en la zona más gruesa de la sección transversal.

20 Las cintas poliméricas de la invención tienen anchuras de aproximadamente 100 cm o menos, más preferiblemente de aproximadamente 50 cm o menos y aún más preferiblemente de aproximadamente 25 cm o menos. Por regla general, una cinta tiene una anchura menor o igual a aproximadamente 15,24 cm (6 pulgadas), con una anchura preferida de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 50 mm, más preferiblemente de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 25,4 mm (1 pulgada), incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 20 mm, y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 10 mm.

25 Estas dimensiones pueden variar, pero de forma totalmente preferible las cintas poliméricas formadas en la presente memoria se fabrican de modo que tengan unas dimensiones que permitan alcanzar una relación de aspecto de sección transversal media, es decir, la relación entre la dimensión más grande y la más pequeña de las secciones transversales promediada sobre la longitud del artículo en forma de cinta, de más de aproximadamente 10:1. Más preferiblemente, una cinta polimérica de la invención tiene una relación de aspecto de sección transversal media de al menos aproximadamente 20:1, más preferiblemente al menos aproximadamente 50:1, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 100:1, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 250:1 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 400:1.

30 Cada cinta está formada por una pluralidad de hilos multifilamento en la que cada hilo incluye de 2 a aproximadamente 1.000 filamentos, más preferiblemente de 30 a 500 filamentos, aún más preferiblemente de 100 a 500 filamentos, aún más preferiblemente de aproximadamente de 100 filamentos a aproximadamente 250 filamentos y lo más preferiblemente de aproximadamente 120 a aproximadamente 240 filamentos. Las fibras multifilamento también se designan a menudo en la técnica como haces de fibras.

35 De manera similar a una cinta, una "fibra", un "filamento" y un "hilo", tal como se definen en la presente memoria, se definen como un cuerpo alargado cuya dimensión de longitud es mucho mayor que las dimensiones transversales de anchura y espesor. Las secciones transversales de fibras, filamentos e hilos pueden variar y pueden ser regulares o irregulares, incluyendo secciones transversales circulares, planas u oblongas, siendo las secciones transversales sustancialmente circulares las más preferidas. Las fibras y los hilos se distinguen de los filamentos en que las fibras y los hilos se forman a partir de filamentos. Se puede formar una fibra a partir de un solo filamento o de múltiples filamentos. Una fibra formada a partir de un solo filamento se designa como fibra "de filamento único" o fibra "monofilamento", y una fibra formada a partir de una pluralidad de filamentos se designa como fibra "multifilamento". Sin embargo, un "hilo" se define como una sola hebra que consiste en múltiples filamentos, análoga a una fibra multifilamento. Dicha hebra multifilamento se designa en la presente memoria como "hilo/fibra".

40 Los procedimientos descritos en la presente memoria convierten hilos/fibras de alimentación de alta resistencia, es decir, hilos/fibras que tienen una alta resistencia a la rotura por tracción (alta UTS (alta tenacidad)) y un bajo alargamiento a la rotura (UE%) correspondiente, en cintas poliméricas que tienen una alta UTS y un UE% comparativamente más alto mediante compresión, consolidación y aplanamiento del hilo/fibra de alimentación retorcido, formando de este modo una cinta polimérica que conserva sustancialmente la resistencia a la tracción del hilo/fibra. El uso de un hilo/fibra de alimentación retorcido da como resultado una cinta compuesta de filamentos que

no son predominantemente paralelos a la línea central de la cinta, estando determinado el ángulo entre los filamentos y la línea central de la cinta en parte por la cantidad de torsión en el hilo/fibra de alimentación, y en parte por las condiciones del procedimiento de formación de la cinta. Se ha descubierto que el aumento del ángulo entre los filamentos y la línea central de la cinta es un método útil para aumentar el alargamiento a la rotura de la cinta, sin reducir de forma significativa la resistencia a la rotura por tracción de la cinta.

A este respecto, los hilos/fibras de alta resistencia utilizados como alimentaciones para formar las cintas poliméricas en la presente memoria son preferiblemente hilos/fibras que son adecuados para la fabricación de materiales compuestos/telas con resistencia balística. Tal como se utiliza en la presente memoria, un hilo/fibra "de alta resistencia" es uno que tiene una tenacidad preferida de al menos aproximadamente 7 g/denier o más, un módulo de tracción preferido de al menos aproximadamente 150 g/denier o más, una energía de ruptura preferida de al menos aproximadamente 8 J/g o más, en cada caso medido mediante ASTM D2256. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "denier" se refiere a la unidad de densidad lineal, igual a la masa en gramos por 9.000 metros de hilo/fibra. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "tenacidad" se refiere a la tensión de tracción expresada como fuerza (gramos) por unidad de densidad lineal (denier) de una muestra no tensada. El "módulo inicial" de un hilo/fibra es la propiedad de un material representativa de su resistencia a la deformación. La expresión "módulo de tracción" se refiere a la relación entre el cambio en la tenacidad, expresado en gramos-fuerza por denier (g/d), y el cambio en la tensión, expresado como una fracción de la longitud original de hilo/fibra (cm/cm).

Los hilos/fibras de alimentación pueden presentar cualquier denier adecuado. Por ejemplo, los hilos/fibras de alimentación pueden tener un denier de aproximadamente 50 a aproximadamente 3.000 deniers, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 3.000 deniers, aún más preferiblemente de aproximadamente 1.000 a 3.000 deniers. En otra realización preferida, los hilos/fibras de alimentación tienen un denier de aproximadamente 650 a aproximadamente 2.000 deniers, más preferiblemente de 800 a 2.000 deniers, y lo más preferiblemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1.500 deniers. La selección se rige por consideraciones de eficacia balística y coste. Los hilos/fibras más finos son más costosos de fabricar y tejer, pero pueden producir una mayor eficacia balística por unidad de peso.

Los hilos/fibras preferidos tienen una tenacidad preferida de aproximadamente 15 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 20 g/denier o más, aún más preferiblemente aproximadamente 25 g/denier o más, aún más preferiblemente aproximadamente 30 g/denier o más, aún más preferiblemente aproximadamente 40 g/denier o más, aún más preferiblemente aproximadamente 45 g/denier o más, y lo más preferiblemente aproximadamente 50 g/denier o más. Los hilos/fibras preferidos también tienen un módulo de tracción preferido de aproximadamente 300 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 400 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 500 g/denier o más, más preferiblemente aproximadamente 1.000 g/denier o más y lo más preferiblemente aproximadamente 1.500 g/denier o más. Los hilos/fibras preferidos también tienen una energía de ruptura preferida de aproximadamente 15 J/g o más, más preferiblemente de aproximadamente 25 J/g o más, más preferiblemente aproximadamente 30 J/g o más y lo más preferiblemente tienen una energía de ruptura de aproximadamente 40 J/g o más. Los métodos para formar cada uno de los tipos preferidos de hilo/fibra de alimentación con estas propiedades de alta resistencia combinadas se conocen convencionalmente en la técnica.

Los tipos de polímeros de hilo/fibra con alta resistencia a la tracción y módulo de tracción alto que son particularmente adecuados en la presente memoria incluyen hilos/fibras de poliolefina, que incluyen polietileno de alta densidad y baja densidad. Son particularmente preferidas las fibras de poliolefina de cadena extendida, tales como hilos/fibras de polietileno de alto peso molecular altamente orientados, en particular hilos/fibras de polietileno de peso molecular ultraalto e hilos/fibras de polipropileno, en particular hilos/fibras de polipropileno de peso molecular ultraalto. También son adecuados los hilos/fibras de aramida, en particular hilos/fibras de para-aramida, hilos/fibras de poliamida, hilos/fibras de tereftalato de polietileno, hilos/fibras de naftalato de polietileno, hilos/fibras de alcohol polivinílico de cadena extendida, hilos/fibras de poliacrilonitrilo de cadena extendida, hilos/fibras de polibenzoxazol (PBO), hilos/fibras de polibenzotiazol (PBT), hilos/fibras de copoliéster de cristal líquido, hilos/fibras de vidrio, e hilos/fibras de varilla rígida tales como hilos/fibras M5®. Los hilos/fibras M5® están formados a partir de piridobisimidazol-2,6-diilo (2,5-dihidroxi-p-fenileno) y son fabricados por Magellan Systems International de Richmond, Virginia, y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5,674,969, 5,939,553, 5,945,537 y 6,040,478. Cada uno de estos tipos de hilo/fibra arriba descritos se conoce convencionalmente en la técnica. Los copolímeros, polímeros de bloques y mezclas de los materiales arriba indicados también son adecuados para producir hilos/fibras poliméricos. Por ejemplo, las cintas poliméricas de la invención se pueden formar a partir de hilos/fibras multifilamento que comprenden al menos dos tipos diferentes de filamentos, tales como dos tipos diferentes de filamentos de UHMW PE o una mezcla de filamentos de aramida y UHMW PE.

Entre éstos, los tipos de hilo/fibra más preferidos incluyen polietileno, en particular hilos/fibras de polietileno de cadena extendida, hilos/fibras de aramida, hilos/fibras de PBO, hilos/fibras de copoliéster de cristal líquido, hilos/fibras de polipropileno, en particular hilos/fibras de polipropileno de cadena extendida altamente orientados, hilos/fibras de alcohol polivinílico, hilos/fibras de poliacrilonitrilo e hilos/fibras de varilla rígida, en particular hilos/fibras M5®.

Los hilos/fibras específicamente más preferidos son hilos/fibras de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMW PE). Los hilos/fibras de polietileno de peso molecular ultraalto se forman a partir de polietilenos de cadena extendida que tienen pesos moleculares de al menos 300.000, preferiblemente al menos un millón y más preferiblemente entre dos

millones y cinco millones. Dichos hilos/fibras de polietileno de cadena extendida se pueden desarrollar en procedimientos de hilado 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. 4,413,110; 4,536,536; 4,551,296; 4,663,101; 5,006,390; 5,032,338; 5,578,374; 5,736,244; 5,741,451; 5,958,582; 5,972,498; 6,448,359; 6,746,975; 6,969,553; 7,078,099; 7,344,668 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2007/0231572. Algunos tipos de hilo/fibra particularmente preferidos son cualquiera de los hilos/fibras de polietileno vendidos bajo la marca comercial SPECTRA® de Honeywell International Inc, incluyendo los hilos/fibras SPECTRA® 900, los hilos/fibras SPECTRA® 1000 y los hilos/fibras SPECTRA® 3000, todos los cuales están disponibles comercialmente en Honeywell International Inc. de Morristown, NJ.

Los hilos/fibras UHMW PE más preferidos seleccionados como alimentación para un procedimiento de esta invención tienen una viscosidad intrínseca medida en decalina a 135°C mediante ASTM D1601-99 de aproximadamente 7 dl/g a aproximadamente 40 dl/g, preferiblemente de aproximadamente 10 dl/g a aproximadamente 40 dl/g, más preferiblemente de aproximadamente 12 dl/g a aproximadamente 40 dl/g, y lo más preferiblemente de aproximadamente 14 dl/g a 35 dl/g. Los hilos/fibras de UHMW PE más preferidos seleccionados como alimentación para un procedimiento de esta invención están altamente orientados y tienen una función de orientación del eje c de al menos aproximadamente 0,96, preferiblemente al menos aproximadamente 0,97, más preferiblemente al menos aproximadamente 0,98 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 0,99. La función de orientación del eje c es una descripción del grado de alineación de la dirección de la cadena molecular con la dirección del filamento. Un filamento de polietileno en el que la dirección de la cadena molecular está perfectamente alineada con el eje del filamento tendría una función de orientación igual a 1. La función de orientación del eje c (f_c) se mide mediante el método de difracción de rayos X de ángulo amplio descrito en Correale, ST y Murthy, Journal of Applied Polymer Science, vol. 101, 447-454 (2006), tal como se aplica al polietileno.

Los hilos/fibras de UHMW PE más preferidos seleccionados como alimentación para un procedimiento de esta invención tienen una tenacidad de aproximadamente 15 g/d a aproximadamente 100 g/d, preferiblemente de aproximadamente 25 g/d a aproximadamente 100 g/d, más preferiblemente de aproximadamente 30 g/d a aproximadamente 100 g/d, aún más preferiblemente de aproximadamente 35 g/d a aproximadamente 100 g/d, aún más preferiblemente de aproximadamente 40 g/d a aproximadamente 100 g/d, y lo más preferiblemente de aproximadamente 45 g/d a aproximadamente 100 g/d.

Un objetivo particular de la invención consiste en que las cintas poliméricas producidas de acuerdo con un procedimiento de la invención tengan un mayor alargamiento a la rotura con alta UTS en relación con otras cintas de alta UTS. En general, se sabe que los aumentos de la UTS del hilo/fibra van acompañados naturalmente de una disminución del UE% del hilo/fibra. Para lograr una cinta con un mayor UE%, es necesario que los hilos/fibras de alimentación primero sean retorcidos antes de comprimirlos y aplanarlos formando una cinta.

En la técnica se conocen diversos métodos de torsión de hilos/fibras, y se puede utilizar cualquier método. Por ejemplo, en las patentes de EE.UU 2,961,010; 3,434,275; 4,123,893; 4,819,458 y 7,127,879 se describen métodos de torsión útiles. Los hilos/fibras se retuercen de modo que tengan de al menos aproximadamente 0,5 vueltas de torsión cada 2,54 cm (0,5 vueltas de torsión por pulgada) de longitud de hilo/fibra a aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (15 vueltas por pulgada), más preferiblemente de aproximadamente 3 vueltas cada 2,54 cm a aproximadamente 11 vueltas cada 2,54 cm (de aproximadamente 3 vueltas por pulgada a aproximadamente 11 vueltas por pulgada) de longitud de hilo/fibra. En una realización preferida alternativa, los hilos/fibras se retuercen de modo que tengan al menos 11 vueltas cada 2,54 cm (11 vueltas por pulgada) de longitud de hilo/fibra, más preferiblemente de aproximadamente 11 vueltas cada 2,54 cm a aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (de aproximadamente 11 vueltas por pulgada a aproximadamente 15 vueltas por pulgada) de longitud de hilo/fibra. El método estándar para determinar la torsión en hilos retorcidos es ASTM D1423-02. Opcionalmente, el hilo/fibra de alimentación se puede termofijar mediante un procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 4,819,458.

Después de torsión, los filamentos del hilo/fibra de alimentación retorcido pueden estar opcionalmente conectados al menos parcialmente por fusión o por adhesión. La fusión de los filamentos de hilo/fibra se puede lograr por diversos medios, incluido el uso de calor y tensión, o mediante la aplicación de un disolvente o material plastificante antes de la exposición al calor y la tensión tal como se describe en las patentes de EE.UU. 5,540,990; 5,749,214; y 6,148,597. La adhesión se puede llevar a cabo, por ejemplo, revistiendo al menos parcialmente los filamentos con una resina u otro material aglutinante polimérico que tenga propiedades adhesivas, tal como una resina de copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno disponible comercialmente de Kraton Polymers de Houston, TX bajo la marca comercial KRATON® D1107. También se pueden adherir térmicamente sin un revestimiento adhesivo. Las condiciones de adhesión térmica dependerán del tipo de fibra. Cuando los hilos/fibras de alimentación se revisten con una resina u otro material aglutinante polimérico con propiedades adhesivas para adherir los filamentos, solo se necesita una pequeña cantidad de resina/aglutinante. A este respecto, la cantidad de resina/aglutinante aplicada preferiblemente no es superior a un 5% en peso basado en el peso total de los filamentos más la resina/aglutinante, de forma que los filamentos comprenden al menos un 95% en peso del hilo/fibra revestido sobre la base del peso total de los filamentos más la resina/aglutinante, y, de este modo, la cinta correspondiente formada a partir del hilo también comprenderá al menos un 95% en peso de los filamentos que la componen. Más preferiblemente, los hilos/fibras y las cintas comprenden al menos aproximadamente un 96% de filamentos en peso, aún más preferiblemente un 97% de filamentos en peso, aún más preferiblemente un 98% de filamentos en peso, y aún más preferiblemente un 99% de

filamentos en peso. Lo más preferiblemente, los hilos/fibras y las cintas están libres de resina, es decir, no están revestidas con una resina/aglutinante de adhesión, y consisten esencial o exclusivamente en filamentos.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, el hilo/fibra de alimentación retorcido y opcionalmente fusionado se comprime después, consolidando así los filamentos que lo componen en un elemento monolítico y aplanando dicho elemento en forma de una cinta polimérica que tiene una relación de aspecto de sección transversal media preferida de al menos aproximadamente 10:1. Un método útil para formar dicha cinta polimérica se describe en la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 12/539,185, que describe un procedimiento para la producción continua de artículos de polietileno en forma de cinta. Dicho procedimiento comprende disponer un hilo/fibra bajo una fuerza de tracción longitudinal de al menos aproximadamente 2,45 newtons (0,25 kilogramos-fuerza) y someter el hilo/fibra al menos a una etapa de compresión transversal para aplanar, consolidar y comprimir el hilo/fibra. Esta etapa de compresión transversal se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 137°C mientras se mantiene la fuerza de tracción longitudinal sobre el hilo/fibra, formando así un artículo en forma de cinta que tiene una relación de aspecto de sección transversal media de al menos aproximadamente 10:1. Esta etapa de compresión se puede repetir opcionalmente una o más veces, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 160°C. Después de ello, la cinta se estira al menos en una etapa a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 130°C a aproximadamente 160°C y con una tasa de estiramiento de aproximadamente 0,001 min⁻¹ a aproximadamente 1 min⁻¹. Esta etapa de estiramiento se puede repetir opcionalmente una o más veces. Durante las etapas de compresión y estiramiento, la fuerza de tracción longitudinal se puede aumentar o disminuir opcionalmente, o puede permanecer constante. Finalmente, la cinta se enfría a una temperatura inferior a aproximadamente 70°C bajo tensión.

En dicho documento también se describen variaciones de este procedimiento. Por ejemplo, en una segunda realización, antes de la etapa de compresión, los hilos se pueden calentar primero a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 160°C y estirar al menos una vez con una tasa de estiramiento de aproximadamente 0,01 min⁻¹ a aproximadamente 5 min⁻¹. Se ha de entender que las temperaturas de procesamiento indicadas en la solicitud con número de serie 12/539,185 son las temperaturas preferidas para comprimir y estirar hilos multifilamento de polietileno que tienen una función de orientación del eje c de al menos 0,96, una viscosidad intrínseca medida en decalina a 135°C mediante ASTM D1601-99 de aproximadamente 7 dl/g a 40 dl/g, y una tenacidad de aproximadamente 15 g/d a aproximadamente 100 g/d medida mediante ASTM D2256-02. Otros tipos de polímeros, como los hilos/fibras de aramida o PBO, pueden tener condiciones óptimas de procesamiento diferentes. Por ejemplo, los hilos/fibras de aramida no se pueden fusionar del mismo modo que los hilos/fibras de UHMW PE, ya que los hilos/fibras de aramida no se funden y mantienen la resistencia. Sin embargo, los hilos/fibras de aramida se pueden fusionar disolviendo primero la superficie de la fibra, por ejemplo con ácido sulfúrico, y presionando después los filamentos para formar una cinta. Otros tipos de fibras con condiciones de procesamiento de cinta similares a las de los hilos/fibras de aramida son los hilos/fibras M5®, PBO, PBT y todos los demás tipos de hilos/fibras de "cristal líquido". Los tipos de fibra con condiciones de fusión y procesamiento de cinta similares a las de las fibras de polietileno son los formados mediante hilado por fusión o solución de polímeros termoplásticos, como PET, nilón, acetato de polivinilo (PVA), polipropileno, etc.

En las Figuras 1, 2 y 7 se ilustra esquemáticamente un procedimiento continuo de la primera realización (en la que los hilos/fibras no se estiran antes de la compresión). En las Figuras 3-6 se ilustra esquemáticamente un procedimiento continuo de la segunda realización (en la que los hilos/fibras se calientan y estiran antes de la compresión). Las figuras que ilustran una realización particular difieren en el número y el emplazamiento del equipo de proceso, pero ilustran las mismas etapas. En cada una de las Figuras 1 a 7, un hilo/fibra (10-16, respectivamente) de UHMW PE multifilamento seleccionado se desenrolla de un paquete o una barra (no mostrado) y pasa por encima y por debajo de varios rodillos (20) de retención. Para hilos/fibras de polietileno, los rodillos de retención están a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 137°C.

En las Figuras 1-2 y 7, el hilo/fibra que sale de los rodillos (80, 81, 86, respectivamente) de retención pasa bajo tensión directamente a uno o más medios (30, 33, 39) para comprimir, consolidar y aplanar el hilo/fibra, formando así una cinta. A continuación, la cinta se calienta y se estira al menos una vez. En las Figuras 3-6, el hilo/fibra que sale de los rodillos (82-85, respectivamente) de retención se calienta y se estira antes de comprimirlo. El calentamiento de un hilo puede tener lugar a través de cualquier medio, como por radiación infrarroja, contacto con una superficie calentada o contacto con un fluido calentado. Preferiblemente, el hilo/fibra se calienta y se estira en un horno (50-59, 510 en las Figuras 1-7) de aire de convección forzada que tiene múltiples zonas de temperatura. En el caso de los hilos/fibras de polietileno, el hilo/fibra preferiblemente se estira al menos una vez a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 160°C con una tasa de estiramiento de aproximadamente 0,01 min⁻¹ a aproximadamente 5 min⁻¹. La tasa de estiramiento se define como la diferencia entre la velocidad (V₂) a la que un material sale de una zona de estiramiento y la velocidad (V₁) a la que ha entrado en una zona de estiramiento dividida por la longitud (L) de la zona de estiramiento, es decir,

$$\text{Tasa de estiramiento} = (V_2 - V_1) / L, \text{ min}^{-1}$$

En el caso de los hilos/fibras de polietileno, el hilo/fibra se estira preferiblemente hasta una relación de estiramiento de aproximadamente 1,01:1 a aproximadamente 20:1 a una temperatura de aproximadamente 135°C a

aproximadamente 155°C. Preferiblemente, la relación de estiramiento es la máxima posible sin romper el hilo/fibra, y la misma variará según lo determine un experto en la técnica dependiendo del tipo de polímero.

5 En las dos realizaciones anteriores, cada hilo/fibra o cinta está sometido a una fuerza de tracción longitudinal tanto al comienzo como a la conclusión de la compresión en cada medio (30-40) de compresión. La fuerza de tracción longitudinal se regula regulando las velocidades de medios accionados sucesivos. En una realización preferida, la magnitud de la fuerza de tracción longitudinal sobre el hilo/fibra o cinta al comienzo de cada etapa de compresión es sustancialmente igual a la magnitud de la fuerza de tracción longitudinal sobre el hilo/fibra o cinta a la conclusión de la misma etapa de compresión. En el contexto de la invención, la expresión "sustancialmente igual" significa que la relación entre una fuerza de tracción menor y una mayor a través de una etapa de compresión es de al menos 0,75:1, 10 preferiblemente al menos 0,80:1, más preferiblemente al menos 0,85:1, aún más preferiblemente al menos 0,90:1, y lo más preferiblemente al menos 0,95:1. Estas fuerzas de tracción longitudinal sustancialmente iguales al comienzo y la conclusión de una etapa de compresión son una característica preferida del procedimiento, ya que unas fuerzas de tracción iguales a través de una etapa de compresión aseguran una tensión cero en el punto medio de compresión. Sin embargo, dichas fuerzas de tracción longitudinal sustancialmente iguales no son una condición de procesamiento 15 obligatoria.

Al menos para hilos/fibras de polietileno, la fuerza de tracción longitudinal es de al menos 2,45 newtons (abreviado N, igual a 0,25 kilogramos-fuerza, abreviado Kgf) sobre el hilo/fibra o cinta en la entrada y en la salida de una etapa de compresión. Preferiblemente, la fuerza de tracción es de al menos 4,9 N (0,5 Kgf), más preferiblemente de al menos 9,8 N (1 Kgf), aún más preferiblemente de al menos 19,6,2 N (2 Kgf), y lo más preferiblemente de al menos 39,2 N (4 20 Kgf) al comienzo y a la conclusión de una etapa de compresión. Lo más preferiblemente, la fuerza de tracción longitudinal es lo más alta posible sin romper el hilo/fibra o cinta y sin provocar deslizamiento del hilo/fibra o cinta en un medio de compresión.

En las realizaciones preferidas de la invención, los medios (30 - 40) de compresión ilustrados en cada una de las Figuras 1-7 son rodillos opuestos de rotación inversa (rodillos de presión). Cada rodillo de presión de una unidad tiene 25 preferiblemente la misma velocidad superficial y ejerce presión sobre el hilo/fibra o cinta. Otros medios de compresión adecuados y muy conocidos incluyen pilas de rodillos de presión que consisten en tres o más rodillos en una sola unidad que proporcionan dos o más compresiones, pares de correas móviles que ejercen presión desde lados opuestos contra el hilo/fibra o cinta, rodillos en los que el hilo/fibra o cinta giran 180° bajo alta tensión y similares. La presión aplicada por los rodillos de presión y las correas móviles puede ser accionada por cilindros hidráulicos o la presión puede resultar de la fijación de un espacio entre los rodillos con una dimensión menor que el espesor del material entrante. También son posibles y se contemplan otros medios de compresión. 30

Los medios para la compresión pueden ser vibratorios. Considerando que la cinta es un objeto prácticamente bidimensional con longitud y anchura pero espesor insignificante, la vibración puede tener lugar en una dirección normal al plano de la cinta, o en el plano de la cinta o en una dirección inclinada a ambos planos. La vibración puede ser de baja frecuencia o de frecuencias sónicas o ultrasónicas. La vibración se puede utilizar como una ayuda en la consolidación al impartir pulsos adicionales de presión o cizalladura. También se puede usar para producir variaciones periódicas en el espesor o la anchura de la cinta comprimida útiles para la unión en aplicaciones de materiales compuestos. 35

La presión ejercida en una etapa de compresión en cada realización es de aproximadamente 0,14 a aproximadamente 69 MPa (de aproximadamente 20 a aproximadamente 10.000 libras por pulgada cuadrada (psi)), preferiblemente de aproximadamente 0,34 a aproximadamente 34 MPa (de aproximadamente 50 a aproximadamente 5.000 psi), y más preferiblemente de aproximadamente 0,69 a aproximadamente 17 MPa (de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.500 psi). Preferiblemente, la presión aumenta en etapas de compresión sucesivas. Los medios de compresión están preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 160°C, más preferiblemente de 40 aproximadamente 50°C a aproximadamente 155°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. En las realizaciones más preferidas, en las que la cinta comprende filamentos de UHMW PE, los hilos se comprimen/aplanan formando cintas a una temperatura de aproximadamente 145°C a aproximadamente 155°C y a una presión de aproximadamente 18,62 a aproximadamente 20,68 MPa (de aproximadamente 2.700 a aproximadamente 3.000 psi) o más. 45

Después del paso a través de al menos un medio de compresión, por ejemplo (30) en la Figura 1, una cinta (100) ahora formada preferiblemente se calienta y se estira al menos una vez. El calentamiento de la cinta puede tener lugar a través de cualquier medio, como por radiación infrarroja, contacto con una superficie calentada o contacto con un fluido calentado. Preferiblemente, la cinta se calienta y se estira en un horno (50, 51) de aire de convección forzada que tiene múltiples zonas de temperatura (delimitadas por las líneas discontinuas en las figuras). En las figuras no se muestran los calentadores y los ventiladores que calientan y hacen circular el aire a través del horno. 50 55

Al menos en el caso de las cintas de polietileno, el estiramiento de la cinta se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 160°C, y preferiblemente de aproximadamente 135°C a aproximadamente 150°C. La cinta se estira con una tasa de estiramiento de aproximadamente 0,001 min⁻¹ a aproximadamente 1 min⁻¹. Preferiblemente, la cinta se estira con una tasa de estiramiento de aproximadamente 0,001

min⁻¹ a aproximadamente 0,1 min⁻¹. Preferiblemente, la cinta se estira hasta una relación de estiramiento de aproximadamente 1,01:1 a 20:1.

La fuerza de estiramiento se puede aplicar a través de cualquier medio conveniente, tal como pasando el hilo/fibra/cinta por encima y por debajo de un número suficiente de rodillos (60) accionados, como se ilustra en las Figuras 2, 3, 4 y 6; a través de medios (31, 32, 40) de compresión, tal como se ilustra en las Figuras 1 y 7; tanto a través de medios (36, 37, 40) de compresión como a través de rodillos (60, 61) accionados, como en las Figuras 5 y 7; o enrollando el hilo/fibra/cinta múltiples veces alrededor de un par de rodillos de tracción y de retorno accionados (no ilustrados). Los rodillos accionados que aplican la fuerza de estiramiento pueden estar dentro del horno o fuera del horno.

No es necesario que la fuerza de tracción longitudinal sea igual a lo largo de toda una operación continua. Opcionalmente, un hilo/fibra o cinta se puede relajar para reducir la fuerza de tracción longitudinal o permitir que se encoja menos de aproximadamente un 5% entre compresiones o estiramientos sucesivos a través de medios de aislamiento de tensión. Alternativamente, la tensión se puede incrementar entre compresiones o estiramientos sucesivos a través de medios de aislamiento de tensión. En la Figura 7, los rodillos (61) actúan como medios de aislamiento de tensión. La fuerza de tracción sobre la cinta (114) (es decir, la cinta en un segundo horno) puede ser mayor o menor que en la cinta (113) (es decir, la cinta en un primer horno), dependiendo de la velocidad de los rodillos (39) y (40) de presión y las temperaturas en los dos hornos. En ambos casos, la velocidad de los rodillos (20) de retención y los rodillos (60) accionados se ajusta para mantener una fuerza de tracción constante a través de los medios (39 y 40) de compresión.

La cinta se enfría bajo tensión antes de transportarla a una bobinadora. La longitud de la cinta puede disminuir ligeramente debido a la contracción térmica, pero la tensión debe ser lo suficientemente alta durante el enfriamiento para evitar una contracción más allá de la contracción térmica. Preferiblemente, la cinta se enfría sobre rodillos (60) y los rodillos se enfrían por convección natural, aire forzado, o se enfrían internamente por agua. La cinta (70-76) estirada final, enfriada bajo tensión a una temperatura inferior a aproximadamente 70°C, se enrolla bajo tensión (no se muestra la bobinadora) como un paquete o en una barra.

Tal como se ha indicado más arriba, el número y el emplazamiento de los medios de compresión y estiramiento pueden variar dentro de una realización particular, como se ilustra esquemáticamente en las figuras. También son posibles y se contemplan muchas otras secuencias de procesamiento coherentes con una de las realizaciones primera o segunda de la invención. Preferiblemente, un procedimiento de la invención produce una cinta que tiene una resistencia a la tracción de al menos un 75% de la resistencia del hilo/fibra del que está hecha, y más preferiblemente la tenacidad de la cinta es sustancialmente igual a la tenacidad del hilo/fibra de alimentación. Más preferiblemente, un procedimiento de la invención produce una cinta que tiene una resistencia a la tracción más alta que el hilo del que está hecha. A este respecto, mientras que la tenacidad del hilo/fibra se mide mediante ASTM D2256-02 (con una longitud de ensayo de 25,4 cm (10 pulgadas) y una tasa de extensión de un 100%/min), la resistencia a la tracción de la cinta se mide mediante ASTM D882-09 (con una longitud de ensayo de 25,4 cm (10 pulgadas) y una tasa de extensión de un 100%/min). Por regla general, la UTS de la cinta será aproximadamente 3-5 g/d más baja que la del hilo/fibra de alimentación. Por ejemplo, en caso de un hilo/fibra de alimentación con una UTS de 45 g/denier, la UTS de la cinta podría ser de aproximadamente 40 g/denier, o en caso de un hilo/fibra con una UTS de 35-37 g/denier, la UTS de la cinta podría ser de aproximadamente 30-35 g/denier.

Junto con la torsión del hilo/fibra, las etapas de calentamiento y compresión que forman la cinta a partir del hilo/fibra retorcido alcanzan el UE% mejorado de la cinta polimérica resultante. A este respecto, el UE% de las cintas de la invención se puede definir en términos de su relación proporcional con la UTS. Específicamente, el UE% de la cinta se puede definir mediante la siguiente fórmula:

$$y = -0,04x + b$$

donde "y" es el alargamiento a la rotura (medido en %), donde x es la resistencia a la rotura por tracción (medida en g/denier) de la cinta, donde b = 5 o más, y donde x (UTS) es igual a 15 g/denier o más, más preferiblemente x es igual a 20 g/denier o más, aún más preferiblemente x es igual a 22 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 25 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 30 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 35 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 40 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 45 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 50 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 55 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 60 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 65 g/denier o más, aún más preferiblemente donde x es igual a 70 g/denier o más, y aún más preferiblemente donde x es igual a 75 g/denier o más. Esta relación se ilustra en la Figura 8. Las cintas poliméricas que alcanzan estas propiedades se formarán a partir de hilos/fibras que hayan sido retorcidos de al menos aproximadamente 0,5 vueltas de torsión cada 2,54 cm (aproximadamente 0,5 vueltas de torsión por pulgada) de longitud de hilo/fibra a aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (aproximadamente 15 vueltas por pulgada). En consecuencia, el valor b, es decir, el valor en el que la línea trazada en la Figura 8 cruzaría el eje "y", oscilará entre 5 y 15. Los intervalos alternativos para el valor b son de 5,5 a 15, 6,0 a 15, 7,0 a 15, 7,5 a 15, 8,0 a 15, 8,5 a 15, 9,0 a 15, 9,5 a 15 y 10 a 15, así como alternativamente de 5,5 a 13, 6,0 a 13, 7,0 a 13, 7,5 a 13, 8,0 a 13, 8,5 a 13, 9,0 a 13, 9,5 a 13 y 10 a 13; o alternativamente de 5,5 a 10, 6,0 a 10, 7,0 a 10, 7,5 a 10, 8,0 a 10, 8,5 a 10,

9,0 a 10, y 9,5 a 10. También es totalmente preferente, aunque no necesario, que las cintas poliméricas de la invención tengan un UE% de al menos un 5,0%, de tal modo que $y =$ al menos 5,0 (%), con un UE máximo previsto de un 15,0%.

La Figura 9 es un gráfico de barras que ilustra la relación entre la UTS y el UE% de las cintas poliméricas de la invención desde una perspectiva diferente, en donde las cintas tienen una resistencia a la rotura por tracción de al menos 15 g/denier y en donde el producto de la resistencia a la rotura por tracción (g/denier) de la cinta y el alargamiento a la rotura (%) de la cinta ($UTS * UE$) es de al menos 150. Más preferiblemente, el valor de $UTS * UE$ es de al menos aproximadamente 160, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 170, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 180, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 190, y lo más preferiblemente el valor $UTS * UE$ es de al menos aproximadamente 200. Por ejemplo, una cinta que tenga una UTS de 15 g/denier y un UE% de un 10% tendrá un valor $UTS * UE$ de 150. Una cinta que tenga una UTS de 40 g/denier y un UE% de un 4,0% tendrá un valor de $UTS * UE$ de 160. Tal como se ha indicado más arriba, el UE% se controla en parte mediante la cantidad de torsión del hilo/fibra previamente comprimido, así como el UE% natural del hilo/fibra polimérico de alimentación. La cantidad de torsión alcanzable depende en cierto grado del denier del hilo/fibra. Por ejemplo, las cintas formadas a partir de hilos/fibras de UHMW PE SPECTRA® no retorcidos identificados en los Ejemplos Comparativos 1-4, que tienen tenacidades que oscilan de 23,9 g/denier a 40,9 g/denier, tienen alargamientos a la rotura que oscilan entre aproximadamente 3,2 y aproximadamente 9. Los datos representados en la Figura 9 se resumen en la Tabla 1, y más abajo en la sección de Ejemplos se proporcionan ejemplos adicionales.

Las cintas poliméricas producidas de acuerdo con los procedimientos de la invención pueden ser fabricadas en materiales de tela tejida y/o no tejida que tienen una resistencia superior a la penetración balística. Para los fines de la invención, los artículos que tienen una resistencia superior a la penetración balística describen aquellos que presentan propiedades excelentes contra proyectiles deformables, como balas, y contra la penetración de fragmentos, como metralla.

Las cintas poliméricas de la invención se pueden fabricar en telas/materiales compuestos tejidos y telas/materiales compuestos no tejidos de acuerdo con las mismas técnicas que se pueden emplear al fabricar telas/materiales compuestos tejidos y no tejidos a partir de hilos/fibras en lugar de cintas. Por ejemplo, en una realización preferida en la presente memoria, una tela no tejida se forma preferiblemente apilando una o más capas de cintas poliméricas orientadas aleatoriamente (por ejemplo, un fieltro o una construcción de estera) o cintas poliméricas paralelas alineadas unidireccionalmente, y consolidando después la pila para formar una capa de cintas. A este respecto, una "capa de cintas", tal como se utiliza en la presente memoria, puede comprender una sola lámina de cintas no tejidas o una pluralidad de láminas de cintas no tejidas. Una capa de cintas también puede comprender una tela tejida o una pluralidad de telas tejidas consolidadas. Una "capa" describe una disposición generalmente plana que tiene una superficie superior externa y una superficie inferior externa. Una "lámina" individual de cintas orientadas unidireccionalmente comprende una disposición de cintas generalmente no superpuestas que están alineadas en un conjunto ordenado unidireccional, sustancialmente paralelo, y también se conoce en la técnica como una "cinta unidireccional", "UD" o "UDT". Tal como se utiliza en la presente memoria, un "conjunto ordenado" describe una disposición ordenada de cintas, que es exclusiva de telas tejidas. Un "conjunto ordenado paralelo" describe una disposición paralela ordenada de cintas en la que las cintas están dispuestas unidireccionalmente en una relación plana, sustancialmente paralela y yuxtapuesta entre sí, más típicamente de tal modo que solo sus bordes están en contacto entre sí. Una capa/lámina de UD o UDT es un laminado formado mediante laminación (consolidación) entre sí de estas cintas sustancialmente paralelas. El término "orientado", tal como se utiliza en el contexto de "cintas orientadas", se refiere a la alineación de las cintas en oposición al estiramiento de las cintas.

Tal como se utiliza en la presente memoria, "consolidación" se refiere a la combinación de una pluralidad de capas o láminas de cintas en una sola estructura unitaria, con o sin la ayuda de un material aglutinante polimérico. La consolidación puede ocurrir mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, ya que las cintas o las capas/láminas de cintas pueden simplemente pegarse entre sí, como es el caso en un procedimiento de laminación en húmedo. La expresión "material compuesto" se refiere a combinaciones de cintas, opcionalmente con al menos un material aglutinante polimérico. Tal como se ha indicado más arriba, este material aglutinante polimérico puede consistir en un adhesivo usado para unir los filamentos de hilo entre sí antes de la etapa de compresión o durante la misma. Un "material compuesto complejo" se refiere a una combinación consolidada de una pluralidad de capas de cintas.

Tal como se describe en la presente memoria, las telas "no tejidas" incluyen todas las estructuras de tela que no se forman tejiendo. Por ejemplo, las telas no tejidas pueden comprender una pluralidad de cintas unidireccionales que están opcionalmente revestidas al menos parcialmente con un material aglutinante polimérico, apiladas/superpuestas y consolidadas en un elemento monolítico de una sola capa. Las telas no tejidas también pueden comprender fieltros o esteras que comprenden cintas no paralelas, orientadas aleatoriamente, que están opcionalmente revestidas con una composición aglutinante polimérica.

Por regla general, un revestimiento de aglutinante polimérico, también conocido comúnmente en la técnica como un material de "matriz polimérica", es necesario para fusionar eficientemente, es decir, consolidar, una pluralidad de láminas/capas no tejidas formadas a partir de hilos/fibras. Cuando se forman láminas/capas no tejidas a partir de cintas poliméricas se puede utilizar un revestimiento de aglutinante polimérico similar. Sin embargo, debido al procedimiento único utilizado para formar las cintas poliméricas en el que se comprimen hilos/fibras a altas temperaturas y presiones,

una característica única de esta invención consiste en que un revestimiento de aglutinante/matriz es opcional y no necesario. La estructura plana de las cintas permite que sean simplemente presionadas en caliente entre sí con suficiente unión de acuerdo con las condiciones de consolidación descritas en la presente memoria. Cuando las cintas se conforman produciendo telas tejidas, puede ser deseable revestir las telas tejidas con un material aglutinante polimérico cuando se desea consolidar una pluralidad de telas tejidas apiladas formando un material compuesto complejo. Sin embargo, una pila de telas tejidas también se puede unir por otros medios, como con una capa adhesiva convencional o por costura.

En tanto en cuanto se utilice una resina, los artículos con resistencia balística se pueden consolidar con una cantidad menor de resina aglutinante/matriz que la que generalmente se requiere para formar artículos a partir de hilos sin comprimir, ya que solo es necesario aplicar la resina como una capa superficial sin impregnar o revestir los filamentos individuales que componen la cinta para promover la unión de una capa de cintas a otra capa de cintas. Por consiguiente, el peso total del revestimiento de aglutinante/matriz en un material compuesto comprende preferiblemente de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 10%, aún más preferiblemente de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 5% en peso total de los filamentos componentes más el peso del revestimiento. Incluso más preferiblemente, los artículos con resistencia balística de la invención comprenden de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 2% en peso de un revestimiento de aglutinante/matriz, o de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 1% en peso, o solo de aproximadamente un 1% a aproximadamente un 2% en peso. Lo más preferiblemente, los artículos con resistencia balística tanto tejidos como no tejidos fabricados a partir de las cintas poliméricas de la invención están completamente libres de resina, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 61/570,071 del mismo cesionario.

Incluso cuando no se necesita un material de matriz /aglutinante polimérico por sus propiedades adhesivas, un revestimiento de este tipo puede también ser deseable para proporcionar una tela con otras propiedades, tales como resistencia a la abrasión y resistencia a condiciones ambientales perjudiciales, por lo que todavía puede ser deseable revestir las cintas con dicho material aglutinante. A este respecto, cuando se utilice un material aglutinante polimérico, éste revestirá parcial o sustancialmente las cintas individuales de las capas de cintas. Los materiales aglutinantes poliméricos adecuados incluyen tanto materiales de módulo bajo como materiales de módulo alto.

Los materiales aglutinantes de matriz polimérica de módulo bajo generalmente tienen un módulo de tracción de aproximadamente 41,4 MPa (6.000 psi) o menos de acuerdo con procedimientos de ensayo ASTM D638 y por regla general se emplean para la fabricación de armaduras suaves, flexibles, tales como chalecos antibalas. En general, los materiales de módulo alto generalmente tienen un módulo de tracción inicial mayor de 41,4 MPa (6.000 psi) y generalmente se emplean para la fabricación de artículos de armadura rígidos y duros, como cascos.

Un material elastomérico de módulo bajo tiene preferiblemente un módulo de tracción de aproximadamente 27,6 MPa (4.000 psi) o menos, más preferiblemente de aproximadamente 16,5 MPa (2.400 psi) o menos, aún más preferiblemente de 8,23 MPa (1.200 psi) o menos, y lo más preferiblemente es de aproximadamente 3,45 MPa (500 psi) o menos. La temperatura de transición vítrea (T_g) del material elastomérico de módulo bajo es preferiblemente menor de aproximadamente 0°C, más preferiblemente menor de aproximadamente -40°C, y lo más preferiblemente menor de aproximadamente -50°C. Un material elastomérico de módulo bajo también tiene un alargamiento de rotura preferido de al menos aproximadamente un 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente un 100% y lo más preferiblemente tiene un alargamiento de rotura de al menos aproximadamente un 300%.

Los ejemplos representativos incluyen polibutadieno, poliisopreno, caucho natural, copolímeros de etileno-propileno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, polímeros de polisulfuro, elastómeros de poliuretano, polietileno clorosulfonado, policloropreno, cloruro de polivinilo plastificado, elastómeros de butadieno acrilonitrilo, poli(isobutileno-co-isobutileno), poliacrilatos, poliésteres, poliéteres, fluoroelastómeros, elastómeros de silicona, copolímeros de etileno, poliamidas (útiles con algunos tipos de filamentos), acrilonitrilo butadieno estireno, policarbonatos, y combinaciones de los mismos, así como otros polímeros y copolímeros de módulo bajo curables por debajo del punto de fusión de los filamentos que forman las cintas. También se prefieren mezclas de diferentes materiales elastoméricos, o mezclas de materiales elastoméricos con uno o más termoplásticos.

Resultan particularmente útiles los copolímeros de bloques de dienos conjugados y monómeros aromáticos de vinilo. El butadieno y el isopreno son elastómeros de dieno conjugado preferidos. El estireno, el vinil tolueno y el t-butil estireno son monómeros aromáticos conjugados preferidos. Los copolímeros de bloques que incorporan poliisopreno se pueden hidrogenar para producir elastómeros termoplásticos que tienen segmentos de elastómero de hidrocarburo saturado. Los polímeros pueden ser copolímeros de tres bloques simples de tipo A-B-A, copolímeros de múltiples bloques de tipo (AB)_n (n = 2-10) o copolímeros de configuración radial de 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. Kraton Polymers de Houston, TX produce comercialmente muchos de estos polímeros, que se describen en el boletín "Kraton Thermoplastic Rubber", SC-68-81. También son útiles las dispersiones de resina de copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) vendidas bajo la marca comercial PRINLIN® y comercializadas por Henkel Technologies, con sede en Düsseldorf, Alemania. Los polímeros aglutinantes poliméricos de módulo bajo particularmente preferidos comprenden copolímeros de bloques estirénicos vendidos bajo la marca comercial KRATON®, producidos comercialmente por Kraton Polymers. Un material aglutinante polimérico particularmente

preferido comprende un copolímero de bloques de poliestireno-poliisopreno-poliestireno vendido bajo la marca comercial KRATON®.

También son particularmente preferidos los polímeros acrílicos y los copolímeros acrílicos. Los polímeros y copolímeros acrílicos se prefieren porque su cadena principal de carbono lineal proporciona estabilidad hidrolítica. Los polímeros acrílicos también se prefieren debido a la amplia gama de propiedades físicas disponibles en materiales producidos comercialmente. Los polímeros acrílicos preferidos incluyen, no exclusivamente, ésteres de ácido acrílico, en particular ésteres de ácido acrílico derivados de monómeros tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de 2-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo y acrilato de terc-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los polímeros acrílicos preferidos también incluyen particularmente ésteres de ácido metacrílico derivados de monómeros tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de 2-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo y metacrilato de 2-etilhexilo. También se prefieren los copolímeros y terpolímeros preparados a partir de cualquiera de estos monómeros constituyentes, junto con aquellos que también incorporan acrilamida, n-metilol acrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico y anhídrido maleico. También son adecuados los polímeros acrílicos modificados con monómeros no acrílicos. Por ejemplo, copolímeros acrílicos y terpolímeros acrílicos que incorporan monómeros de vinilo adecuados tales como: (a) olefinas, incluyendo etileno, propileno e isobutileno; (b) estireno, N-vinilpirrolidona y vinilpiridina; (c) éteres vinílicos, incluyendo éter vinil metílico, éter vinil etílico y éter vinil n-butílico; (d) ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos, incluyendo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo y decanoatos de vinilo; y (f) haluros de vinilo, incluyendo cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, dicloruro de etileno y cloruro de propenilo. Algunos monómeros de vinilo que son igualmente adecuados son diésteres de ácido maleico y diésteres de ácido fumárico, en particular alcanos monohídricos con 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, incluyendo maleato de dibutilo, maleato de dihexilo, maleato de dioctilo, fumarato de dibutilo, fumarato de dihexilo y fumarato de dioctilo.

Las más específicamente preferidas son resinas polares o polímero polar, en particular poliuretanos dentro de la gama de materiales tanto blandos como rígidos con un módulo de tracción que oscila entre aproximadamente 13,79 MPa (2.000 psi) y aproximadamente 55,16 MPa (8.000 psi). Los poliuretanos preferidos se aplican como dispersiones acuosas de poliuretano que lo más preferiblemente están libres de codisolventes. Esto incluye dispersiones acuosas de poliuretano aniónico, dispersiones acuosas de poliuretano catiónico y dispersiones acuosas de poliuretano no iónico. Se prefieren particularmente dispersiones acuosas de poliuretano aniónico, y las más preferidas son dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano alifático. Esto incluye dispersiones acuosas de poliuretano aniónico a base de poliéster; dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéster alifático; y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano a base de poliéster alifático, siendo todas ellas preferiblemente dispersiones libres de codisolventes. Esto también incluye dispersiones acuosas de poliéter poliuretano aniónico; dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliéter alifático; y dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano a base de poliéter alifático, siendo todas ellas preferiblemente dispersiones libres 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. Lo que más se prefiere es una dispersión de poliuretano alifático que tiene un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 4,83 MPa (700 psi) o más, con un intervalo particularmente preferido de 4,83 MPa (700 psi) a aproximadamente 20,68 MPa (3.000 psi). Son más preferidas las dispersiones de poliuretano alifático que tienen un módulo al 100% de alargamiento de aproximadamente 6,89 MPa (1.000 psi) o más, y aún más preferiblemente aproximadamente 7,58 MPa (1.100 psi) o más. Lo más preferido es una dispersión de poliuretano aniónico a base de poliéter alifático que tiene un módulo de 6,89 MPa (1.000 psi) o más, preferiblemente 7,58 MPa (1.100 psi) o más.

Los materiales aglutinantes de módulo alto preferidos incluyen poliuretanos (basados tanto en éter como éster), epoxis, poliacrilatos, polímeros fenólicos/de polivinil butiral (PVB), polímeros de éster vinílico, copolímeros de bloques de estireno-butadieno, así como mezclas de polímeros tales como éster vinílico y dialil ftalato 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 cuando está curado tiene un módulo de tracción alto de al menos aproximadamente 6.895 MPa (1×10^6 psi) medido mediante ASTM D638. Algunos materiales aglutinantes poliméricos rígidos particularmente preferidos son los descritos en la patente de EE.UU. 6,642,159. El módulo de tracción del polímero aglutinante polimérico que reviste las cintas influye en la rigidez y las propiedades de impacto y balísticas de los artículos formados a partir de los materiales compuestos de la invención. El aglutinante polimérico, ya sea un material de módulo bajo o un material de módulo alto, también puede incluir cargas tales como negro de humo o sílice, se puede extender con aceites, o se puede vulcanizar con azufre, peróxido, óxido de metal o sistemas de curado por radiación, como es bien sabido en la técnica.

Una matriz/aglutinante polimérico se puede aplicar simultánea o secuencialmente a una pluralidad de cintas, que pueden estar dispuestas como una red o como un conjunto ordenado, para formar de este modo una red/conjunto ordenado revestido. La matriz/aglutinante también se puede aplicar a una tela ya tejida para formar una tela tejida revestida, o, como otra disposición, para revestir de ese modo las capas de cintas con la matriz/aglutinante. El material aglutinante polimérico se puede aplicar sobre toda el área superficial de las cintas individuales o solo sobre un área superficial parcial de las cintas, pero lo más preferible es aplicar el material aglutinante polimérico sobre

sustancialmente toda el área superficial de cada cinta polimérica individual formando una capa de cintas de la invención.

5 El material polimérico también se puede aplicar sobre cintas antes de tejer las cintas revestidas para obtener una tela tejida, o antes de formar las cintas en una capa de cintas. Los métodos de formación de telas tejidas son muy conocidos en la técnica y se puede usar cualquier tejido de tela, como ligamento tafetán, sarga interrumpida, ligamento panamá, tejido de satén, ligamento de sarga y similares. El ligamento tafetán es el más común, donde las cintas se tejen juntas en una orientación ortogonal de 0°/90°. También son útiles los métodos de tejido 3D en los que se fabrican estructuras tejidas multicapa tejiendo hilos de cinta de urdimbre y trama tanto horizontal como verticalmente.

10 Algunos métodos para formar telas no tejidas a partir de hilos/fibras son muy conocidos en la técnica, y estos métodos se aplican de manera similar a las cintas poliméricas de la invención. En un procedimiento típico, múltiples cintas están dispuestas en al menos un conjunto ordenado, estando dispuestas por regla general como una red de cintas que comprende una pluralidad de cintas alineadas en un conjunto ordenado unidireccional sustancialmente paralelo. Las cintas se pueden revestir entonces con un material aglutinante si así se desea, y las cintas revestidas se conforman después en láminas de cintas no tejidas, es decir, cintas unidireccionales. Si no se usa un material aglutinante, se pueden formar cintas unidireccionales basadas en cintas, por ejemplo, alineando las cintas una al lado de la otra en un conjunto ordenado sustancialmente paralelo, y presionando a continuación el conjunto ordenado con calor y presión para unir las cintas entre sí formando una hoja. Esta hoja se puede recortar al tamaño deseado para formar una o más láminas de cintas unidireccionales basadas en cintas. En otra realización, unas cintas continuas se pueden enrollar alrededor de una placa, tal como se describe en la patente de EE.UU. 5,135,804 del mismo cesionario, y a continuación la placa se puede insertar en una prensa y prensar con calor y/o presión para unir las cintas entre sí, tras lo cual las cintas unidas se pueden cortar o recortar. La patente de EE.UU. 5,135,804 describe el enrollamiento de cintas alrededor de una placa metálica de 7,62 cm (3 pulgadas) cuadrados. Para los fines de esta invención, la placa de metal empleada puede ser de cualquier tamaño y no está limitada a 7,62 cm (3 pulgadas) cuadrados. Este procedimiento también se puede emplear enrollando cintas alrededor de la placa en múltiples direcciones para formar una estructura de múltiples láminas.

30 Para formar una capa de cintas no tejidas de múltiples láminas se superpone una pluralidad de cintas unidireccionales formadas mediante cualquier método y éstas se consolidan en un elemento monolítico de una sola capa, lo más preferiblemente posicionando las cintas paralelas de cada lámina individual ortogonalmente con respecto a las cintas paralelas de cada lámina individual adyacente, en relación con la dirección del eje longitudinal central de las cintas en una lámina de cintas. Aunque se prefieren las orientaciones ortogonales de cinta de 0°/90°, las capas adyacentes se pueden alinear en prácticamente cualquier ángulo entre aproximadamente 0° y aproximadamente 90° con respecto al eje longitudinal central de otra lámina de cintas. Por ejemplo, una estructura no tejida de cinco láminas puede tener láminas orientadas a 0°/45°/90°/45°/0° o en otros ángulos, como rotaciones de láminas/capas adyacentes en incrementos de 15° o 30°. Dichas alineaciones unidireccionales rotadas 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.

40 La pila de láminas de cintas no tejidas superpuestas se consolida bien bajo calor y presión, bien mediante adhesión de los revestimientos de láminas de cintas individuales entre sí para formar una tela no tejida de material compuesto. Las capas o telas de cintas no tejidas incluyen preferiblemente de 1 a aproximadamente 6 láminas de cintas contiguas, pero pueden incluir tantas como de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 láminas, según se desee para diversas aplicaciones. Cuanto mayor es el número de láminas, mayor es la resistencia balística, pero también mayor es el peso.

45 Algunos métodos útiles para consolidar láminas de cintas para formar capas y materiales compuestos de cintas son muy conocidos en la técnica de los hilos/fibras, como los métodos descritos en la patente de E. UU. 6,642,159. La consolidación puede tener lugar mediante secado, enfriamiento, calentamiento, presión o una combinación de los mismos. El calor y/o la presión pueden no ser necesarios, ya que las capas de cintas se pueden pegar simplemente, como ocurre en un procedimiento de laminación en húmedo. Por regla general, la consolidación se realiza colocando las capas de cintas individuales entre sí en condiciones de suficiente calor y presión para hacer que las láminas se combinen formando un artículo unitario. La consolidación se puede realizar a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 175°C, preferiblemente entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 175°C, y a presiones que oscilan entre aproximadamente 0,034 MPa (5 psig) y aproximadamente 17 MPa (2.500 psig), durante 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 pegue o fluya sin fundirse por completo. Sin embargo, en general, si el material aglutinante polimérico 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 pegajosidad, normalmente se requiere más presión. Como es sabido convencionalmente en la técnica, la consolidación se puede llevar a cabo en un conjunto de calandria, un laminador de lecho plano, una prensa o en un autoclave. La consolidación también se puede llevar a cabo moldeando en vacío el material en un molde que se coloca al vacío. La tecnología de moldeo en vacío es muy conocida en la técnica. Más comúnmente, una pluralidad de redes de cinta ortogonales se "pegan" entre sí junto con una pequeña cantidad de polímero aglutinante (< 5% en peso) y se pasan a través de un laminador de lecho plano para mejorar la uniformidad y la resistencia de la unión. Además, las etapas de consolidación y de aplicación/unión de polímero pueden comprender dos etapas independientes o una sola etapa de consolidación/laminación.

Alternativamente, la consolidación se puede lograr moldeando bajo calor y presión en un aparato de moldeo adecuado. Generalmente, el moldeo se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 344,7 kPa (50 psi) a aproximadamente 34.470 kPa (5.000 psi), más preferiblemente de aproximadamente 689,5 kPa (100 psi) a aproximadamente 20.680 kPa (3.000 psi), lo más preferiblemente de aproximadamente 1.034 kPa (150 psi) a aproximadamente 10.340 kPa (1.500 psi). El moldeo se puede llevar a cabo alternativamente a presiones más altas de aproximadamente 34.470 kPa (5.000 psi) a aproximadamente 103.410 kPa (15.000 psi), más preferiblemente de aproximadamente 5.171 kPa (750 psi) a aproximadamente 34.470 kPa (5.000 psi), y más preferiblemente de 6.895 kPa (aproximadamente 1.000 psi) a aproximadamente 34.470 kPa (aproximadamente 5.000 psi). La etapa de moldeo puede durar de aproximadamente 4 segundos a aproximadamente 45 minutos. Las temperaturas de moldeo preferidas oscilan entre aproximadamente 93°C (~ 200°F) y aproximadamente 177°C (~ 350°F), más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93°C (aproximadamente 200°F) a aproximadamente 149°C (aproximadamente 300°F) y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 93°C (aproximadamente 200°F) a aproximadamente 138°C (aproximadamente 280°F). La presión a la que se moldean las capas de cintas y los materiales compuestos de tela de la invención influye directamente en la rigidez o flexibilidad del producto moldeado resultante. En particular, cuanto mayor es la presión de moldeo, mayor es la rigidez, y viceversa. Además de la presión de moldeo, la cantidad, el espesor y la composición de las láminas de cintas y el tipo de revestimiento de aglutinante polimérico también influyen directamente en la rigidez de los artículos formados a partir de los materiales compuestos.

Si bien cada una de las técnicas de moldeo y consolidación descritas en la presente memoria es similar, cada procedimiento es diferente. En particular, el moldeo es un procedimiento por lotes y la consolidación es un procedimiento generalmente continuo. Además, por regla general el moldeo implica el uso de un molde, como un molde conformado o un troquel de molde y contramolde cuando se forma un panel plano, y no da como resultado necesariamente un producto plano. Normalmente, la consolidación se realiza en un laminador de lecho plano, un juego de presión de calandria o como laminación en húmedo para producir telas de armadura corporal blandas (flexibles). Por regla general, el moldeo se reserva para la fabricación de armaduras duras, por ejemplo, placas rígidas. En cualquier procedimiento, las temperaturas, presiones y tiempos adecuados dependen generalmente del tipo de materiales de revestimiento de aglutinante polimérico, el contenido de aglutinante polimérico, el procedimiento utilizado y el tipo de hilo/fibra utilizado para fabricar las cintas poliméricas.

Las capas o materiales compuestos de cintas también pueden comprender opcionalmente una o más capas de polímero termoplástico unidas a una o a las dos superficies externas de la capa o el material compuesto. Los polímeros adecuados para la capa de polímero termoplástico incluyen, no exclusivamente, poliolefinas, poliamidas, poliésteres (en particular tereftalato de polietileno (PET) y copolímeros de PET), poliuretanos, polímeros de vinilo, copolímeros de etileno y alcohol vinílico, copolímeros de etileno y octano, copolímeros de acrilonitrilo, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, policarbonatos, poliestirenos, fluoropolímeros y similares, así como copolímeros y mezclas de los mismos, incluyendo etileno y acetato de vinilo (EVA) y etileno y ácido acrílico. También son útiles los polímeros de caucho natural y sintético. Entre éstos se prefieren las capas de poliolefina y poliamida. La poliolefina preferida es un polietileno. Algunos ejemplos no limitativos 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 densidad muy baja (VLDPE), polietileno lineal de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) y copolímeros de mezclas de los mismos. También son útiles las redes de poliamida SPUNFAB® disponibles comercialmente de Spunfab, Ltd, de Cuyahoga Falls, Ohio (marca registrada de Keuchel Associates, Inc.), así como las redes, mallas y películas THERMOPLAST™ y HELIOPLAST™, disponibles comercialmente de Protechnic S.A. de Cernay, Francia. Dicha capa de polímero termoplástico se puede unir a las superficies de la capa/material compuesto de cintas utilizando técnicas muy conocidas, tales como la laminación térmica. Por regla general, el laminado se lleva a cabo disponiendo las capas individuales entre sí en condiciones de suficiente calor y presión para hacer que las capas se combinen en una estructura unitaria. La laminación se puede realizar a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 95°C y aproximadamente 175°C, preferiblemente entre aproximadamente 105°C y aproximadamente 175°C, a presiones que oscilan entre aproximadamente 0,034 MPa (5 psig) y aproximadamente 0,69 MPa (100 psig), durante aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 36 horas, preferiblemente de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 24 horas. Alternativamente, dichas capas de polímero termoplástico se pueden unir a las superficies externas con adhesivo caliente o fibras fundidas calientes, como entendería un experto en la técnica.

Para producir un artículo con resistencia balística a partir de las cintas poliméricas de la invención que tenga suficientes propiedades de resistencia balística, el peso total del revestimiento de aglutinante/matriz en un material compuesto comprende preferiblemente de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 7%, y lo más preferiblemente de aproximadamente un 0% a aproximadamente un 5% en peso de los filamentos (que forman las cintas) más el peso del revestimiento.

El espesor de las capas de cintas corresponderá al espesor de las cintas individuales y al número de láminas de cintas incorporadas en el material. Por ejemplo, una tela tejida preferida tendrá un espesor preferido de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 600 µm por lámina/capa, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm por lámina/capa. Una tela no tejida preferida de dos láminas tendrá un espesor preferido de aproximadamente 12 µm a aproximadamente 600 µm, más preferiblemente de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 385 µm y lo más

preferiblemente de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 255 µm. Cualquier capa de polímero termoplástico es preferiblemente muy delgada, con espesores de capa preferidos de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 250 µm, más preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 25 µm y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 9 µm. Las redes discontinuas tales como las redes no tejidas SPUNFAB® se aplican preferiblemente con un peso base de 6 gramos por metro cuadrado (gsm). Si bien se prefieren dichos espesores, se ha de entender que se pueden producir otros espesores para satisfacer una necesidad particular y, sin embargo, estar dentro del alcance de la presente invención.

Los artículos de la invención se pueden formar a partir de capas de cintas o materiales compuestos que comprenden solo un tipo de cinta o que comprenden una estructura híbrida que incluye más de un tipo de cinta. Por ejemplo, un artículo se puede fabricar a partir de al menos dos tipos de cinta polimérica diferentes, teniendo un primer tipo de cinta un primer número de vueltas cada 2,45 cm (pulgada) de longitud de hilo y teniendo un segundo tipo de cinta un segundo número de vueltas cada 2,54 cm (pulgada) de longitud de hilo, siendo diferentes el primer número de vueltas y el segundo número de vueltas cada 2,54 cm (pulgada) de longitud de hilo. Alternativamente, un artículo se puede fabricar a partir de al menos dos tipos de cinta polimérica diferentes, teniendo cada tipo de cinta polimérica el mismo número de vueltas cada 2,54 cm (pulgada) de longitud de hilo, pero comprendiendo las cintas tipos diferentes de polímero de filamentos, tales como una combinación de cintas UHMW PE y cintas de aramida. En otra realización alternativa más, un artículo se puede fabricar a partir de una combinación de cintas que se han unido térmicamente entre sí antes de la compresión, y cintas que se han unido con adhesivo antes de la compresión.

Los tejidos de la invención se pueden utilizar en diversas aplicaciones para formar una variedad de diferentes artículos con resistencia balística usando técnicas muy conocidas, incluyendo artículos de armadura blanda flexibles, así como artículos de armadura dura rígidos. 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 se describen técnicas adecuadas para formar artículos con resistencia balística. Los materiales compuestos son particularmente útiles para la formación de armaduras duras y productos intermedios de subconjuntos conformados o no conformados, creados en el procedimiento de fabricación de artículos de armadura dura. Por armadura "dura" se entiende un artículo, como cascos, paneles para vehículos militares o escudos protectores, que tiene suficiente resistencia mecánica para mantener la rigidez estructural cuando es sometido a una cantidad significativa de tensión y es capaz de ser autónomo sin colapsarse. Tales artículos duros se forman preferiblemente, pero no exclusivamente, utilizando un material aglutinante de módulo tracción alto.

Las estructuras se pueden cortar en una pluralidad de láminas discretas y apilar para la formación de un artículo o se pueden conformar para obtener un precursor que se utiliza posteriormente para formar un artículo. Estos métodos son muy conocidos en la técnica. En una realización más preferida de la invención se proporciona un material compuesto de cinta que comprende una pluralidad de capas/láminas de cintas, en el que un polímero termoplástico se une al menos a una superficie externa de cada capa/lámina de cintas antes, durante o después de una etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas/láminas de cintas, fusionándose después la pluralidad de capas/láminas de cintas mediante por otra etapa de consolidación que consolida la pluralidad de capas de cintas para obtener un artículo de armadura o un subconjunto de un artículo de armadura.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

Un hilo de UHMW PE multifilamento SPECTRA® 900 de 1.200 deniers se retorció en la dirección S para formar un hilo retorcido con 2,76 vueltas/cm (7 vueltas por pulgada (TPI)). La tenacidad de este hilo retorcido en S era de aproximadamente 30-32 g/denier.

Esto se repitió con un segundo hilo de UHMW PE multifilamento SPECTRA® 900 de 1.200 deniers y los dos hilos de 2,76 vueltas/cm (7 TPI) se cablearon juntos en la dirección Z con 1,97 vueltas/cm (5 vueltas por pulgada) para formar un hilo cableado de 2.400 deniers. Después, este hilo cableado se estiró y se fusionó simultáneamente de acuerdo con las técnicas descritas en la patente de EE.UU. 7,966,797 del mismo cesionario. El estiramiento y la fusión para este ejemplo se realizaron a 155,5°C en un horno de 24 metros de largo con una tasa de estiramiento de 2,66 (velocidad de alimentación de 15 metros/min; velocidad de recogida de 40 metros/min).

La etapa de calentamiento y estiramiento transforma el hilo cableado multifilamento en un hilo fusionado de tipo monofilamento, donde "de tipo monofilamento" significa que los múltiples filamentos que comprenden los hilos están fusionados entre sí al menos en cierto grado, dando al hilo una apariencia y sensación de monofilamento o sustancialmente monofilamento. El hilo de tipo monofilamento resultante tenía un denier de 1.053, un alargamiento a la rotura (UE%) de un 4,05% y una tenacidad (UTS) de 28,1 g/denier.

Después, el hilo cableado estirado/fusionado de tipo monofilamento se prensó en frío, es decir, se aplanó entre dos rodillos a temperatura ambiente (21-22°C) (70-72°F) de acuerdo con los métodos descritos en la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 12/539,185, formando así una cinta polimérica con una UTS de 22,5 g/d, un UE% de un 7,3% y un denier de 1.114.

Ejemplo 2

5 Un hilo de UHMW PE multifilamento SPECTRA® 900 de 2.400 deniers (2 x hilo de UHMW PE multifilamento SPECTRA® 900 de 1.200 deniers) se retorció formando un hilo retorcido con 2,76 vueltas/cm (7 TPI). A diferencia del
 10 Ejemplo 1, los dos hilos de 1.200 deniers que formaban el hilo combinado de 2.400 deniers de este ejemplo no se cablearon. Después, el hilo de 2.400 deniers se estiró y se fusionó simultáneamente en un horno de 24 metros de largo como en el Ejemplo 1, formando de este modo un hilo fusionado de tipo monofilamento. La UTS del hilo de tipo monofilamento era de 29,7 g/d. El UE% era de un 4,09% y el denier era de 1.061. Después, este hilo de tipo monofilamento se prensó en frío y se aplanó entre dos rodillos a temperatura ambiente de acuerdo con los métodos descritos en la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 12/539,185, formando así una cinta polimérica con una UTS de 25,5 g/d, un UE% de un 9,24% y un denier de 1.072.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 formando de este modo una cinta polimérica con una UTS de 24,5 g/denier, un UE% de un 6,32% y un denier de 1.043.

Ejemplo 4

15 Se repitió el Ejemplo 2 formando de este modo una cinta polimérica con una UTS de 25,6 g/denier, un UE% de un 6,39% y un denier de 1.045.

Ejemplo 5

20 Un hilo de UHMW PE multifilamento SPECTRA® 900 de 2.400 deniers (2 x hilo de UHMW PE multifilamento SPECTRA® 900 de 1.200 deniers) se retuerce formando un hilo retorcido con 4,33 vueltas/cm (11 TPI). Después, el hilo retorcido se estira y se fusiona simultáneamente en un horno de 24 metros de largo como en los Ejemplos 1-4 a 155,5°C con una tasa de estiramiento de 2,66, formando así un hilo fusionado de tipo monofilamento. El hilo de tipo monofilamento se prensa en frío y se aplanan a temperatura ambiente como en los Ejemplos 1-4, formando así una cinta polimérica con una UTS de 22 g/d, un UE% de un 10% y un denier de 1.100.

Ejemplo 6

25 Se repite el Ejemplo 5, excepto que el hilo SPECTRA® 900 de 2.400 denier se retuerce formando un hilo retorcido con 2,76 vueltas/cm (7 TPI), y el hilo de tipo monofilamento formado a partir de éste se prensa/aplana en una cinta en caliente a 150°C en lugar de prensarlo/aplanarlo en una cinta en frío a temperatura ambiente (21-22°C). La cinta polimérica resultante tiene una UTS de 24 g/d, un UE% de un 11% y un denier de 1.100.

Ejemplos comparativos 1-7

30 Las cintas poliméricas de los Ejemplos 1-4 de la invención se comparan con otras cintas poliméricas conocidas que tienen las propiedades resumidas en la Tabla 1 más abajo. Los Ejemplos Comparativos 1-3 presentan las propiedades de las cintas formadas mediante estiramiento, fusionado y aplanamiento de hilos de UHMW PE multifilamento no retorcidos que son análogos a los hilos de alimentación de los Ejemplos de la invención 1-3, pero sin estar retorcidos.
 35 El Ejemplo Comparativo 4 identifica las propiedades conocidas de una cinta formada de acuerdo con la patente de EE.UU. 4,623,574. El Ejemplo Comparativo 5 identifica las propiedades conocidas de las cintas de polietileno comercialmente disponibles de Teijin Fibers Ltd. bajo la marca comercial ENDUMAX® TA23. El Ejemplo Comparativo 6 identifica las propiedades conocidas de las cintas de polietileno comercialmente disponibles de DuPont bajo la marca comercial TENSYLON® HT1900. El Ejemplo Comparativo 7 identifica las propiedades conocidas de las cintas de polietileno comercialmente disponibles de DSM tal como se describen en su publicación de solicitud de patente de
 40 EE.UU. 2008/0156345.

Los datos resumidos más abajo en la Tabla 1 se ilustran adicionalmente en las Figuras 8 y 9. Específicamente, la Figura 8 es una representación gráfica que ilustra el intervalo de la curva definida por la fórmula $y = -0,04x + b$, donde $b = 5$ y donde $b = 15$, y cómo están relacionados los datos de los Ejemplos Comparativos 1-7 con esta curva. La Figura 9 es una representación gráfica que ilustra los datos UTS * UE% presentados en la Tabla 1 para los Ejemplos de la
 45 invención 1-4 y los Ejemplos Comparativos 1-7.

Tabla 1

Ejemplo	UTS (g/denier)	UE%	UTS* UE%
1	22,5	7,28	163,8
2	25,5	9,24	235,62
3	24,5	6,32	154,84
4	25,6	6,39	163,584

ES 2 783 123 T3

Ejemplo	UTS (g/denier)	UE%	UTS* UE%
Comp. 1	34,4	3,25	118
Comp. 2	40,9	3,29	134,5
Comp. 3	29	3,6	104,4
Comp. 4	23,9	3,8	90,82
Comp. 5	25,3	1,75	44,3
Comp. 6	19,5	1,9	37,05
Comp. 7	41,5	3,2	132,7

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito en particular con referencia a realizaciones preferidas, los expertos comunes en la técnica entenderán que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una cinta polimérica que comprende un hilo multifilamento aplanado, comprendiendo dicho hilo una pluralidad de filamentos poliméricos continuos que están retorcidos y unidos entre sí; en la que dicho hilo está retorcido de modo que tiene de al menos aproximadamente 0,5 vueltas cada 2,54 cm (0,5 vueltas por pulgada) de longitud de hilo a aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (15 vueltas por pulgada) de longitud de hilo, medido de acuerdo con ASTM D1423-02; y en donde
- (i) dicha cinta tiene una resistencia a la rotura por tracción de al menos 15 g/denier; y en donde el valor de la resistencia a la rotura por tracción (g/denier) de la cinta multiplicado por el alargamiento a la rotura (%) de la cinta (UTS * UE) es de al menos 150; o
- 10 (ii) dicha cinta tiene un alargamiento a la rotura (y) (%) y una resistencia a la rotura por tracción (x) (g/denier) que son proporcionales entre sí y se ajustan a la relación $y = -0,04x + b$, donde $b = 5$ o más y x es 15 o más;
- mediándose la resistencia a la rotura por tracción mediante ASTM D882-09, y midiéndose el alargamiento a la rotura mediante ASTM D2256-02.
- 15 2. La cinta polimérica de la reivindicación 1, opción (i), en donde dicha cinta tiene un alargamiento a la rotura de al menos un 5,0%.
3. La cinta polimérica de la reivindicación 1, en la que dicha pluralidad de filamentos poliméricos continuos se retuercen juntos con al menos aproximadamente 3 vueltas cada 2,54 cm (3 vueltas por pulgada) de longitud de hilo y menos de aproximadamente 11 vueltas cada 2,54 cm (11 vueltas por pulgada) de longitud de hilo, medido de acuerdo con ASTM D1423-02.
- 20 4. La cinta polimérica de la reivindicación 1, en la que dicha pluralidad de filamentos poliméricos continuos se retuercen junto con al menos aproximadamente 11 vueltas cada 2,54 cm (11 vueltas por pulgada) de longitud de hilo y menos de aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (15 vueltas por pulgada) de longitud de hilo, medido de acuerdo con ASTM D1423-02.
- 25 5. Un laminado no tejido que comprende una pluralidad de cintas de la reivindicación 1 dispuestas unidireccionalmente en una relación plana, sustancialmente paralela y yuxtapuesta entre sí, y laminadas juntas.
6. Una tela tejida formada a partir de una pluralidad de cintas poliméricas de la reivindicación 1.
7. Un procedimiento para formar una capa que comprende una pluralidad de cintas poliméricas, comprendiendo el método:
- 30 a) proporcionar una pluralidad de cintas poliméricas, comprendiendo cada cinta polimérica un hilo multifilamento aplanado, comprendiendo dicho hilo una pluralidad de filamentos poliméricos continuos que se retuercen y se unen entre sí con al menos aproximadamente 3 vueltas cada 2,54 cm (3 vueltas por pulgada) de longitud de hilo y menos de aproximadamente 15 vueltas cada 2,54 cm (15 vueltas por pulgada) de longitud de hilo, medido de acuerdo con ASTM D1423-02, teniendo la cinta polimérica una relación de aspecto de sección transversal media de al menos aproximadamente 10:1;
- 35 b) disponer dicha pluralidad de cintas poliméricas en un conjunto ordenado plano yuxtapuesto de modo que solo sus bordes estén en contacto entre sí;
- c) opcionalmente, aplicar un material aglutinante polimérico sobre dicho conjunto ordenado de cintas; y
- d) aplicar calor y/o presión a dicho conjunto ordenado de cintas en condiciones suficientes para consolidar dicho conjunto ordenado de cintas en una capa unitaria sustancialmente plana.
- 40 8. El procedimiento para formar un artículo multicapa que comprende realizar las etapas a) -d) de la reivindicación 7 al menos dos veces para formar de ese modo una pluralidad de capas, disponer dicha pluralidad de capas en una pila y, a continuación, aplicar calor y/o presión a dicha pila en condiciones suficientes para consolidar dicha pila en un artículo multicapa unitario sustancialmente plano.
9. La cinta polimérica de la reivindicación 1, opción (ii), en la que x es 20 g/denier o más.
- 45 10. La cinta polimérica de la reivindicación 1, opción (ii), en la que b es de 5 a 15.
11. La cinta polimérica de la reivindicación 1 en la que la cinta tiene una relación de aspecto de sección transversal media mayor de 10:1.
- 50 12. Una tela no tejida que comprende una pluralidad de los laminados de la reivindicación 5 que opcionalmente están revestidos al menos parcialmente con un material aglutinante polimérico, apilados o superpuestos y consolidados en un elemento monolítico de una sola capa.

13. Un artículo fabricado a partir de una pluralidad de cintas poliméricas de la reivindicación 1, en el que dicho artículo comprende al menos dos tipos de cintas poliméricas diferentes, teniendo cada tipo de cinta polimérica el mismo número de vueltas cada 2,54 cm (1 pulgada) de longitud de hilo, pero donde las cintas comprenden diferentes tipos de polímero de filamento, preferiblemente en donde los tipos de polímero son UHMW PE y aramida.
- 5 14. Un artículo fabricado a partir de una pluralidad de cintas poliméricas de la reivindicación 1, en el que un primer tipo de cinta tiene un primer número de vueltas cada 2,54 cm (1 pulgada) de longitud de hilo y un segundo tipo de cinta tiene un segundo número de vueltas cada 2,54 cm (1 pulgada) de longitud de hilo, siendo diferentes el primer número de vueltas y el segundo número de vueltas.

FIGURA 1

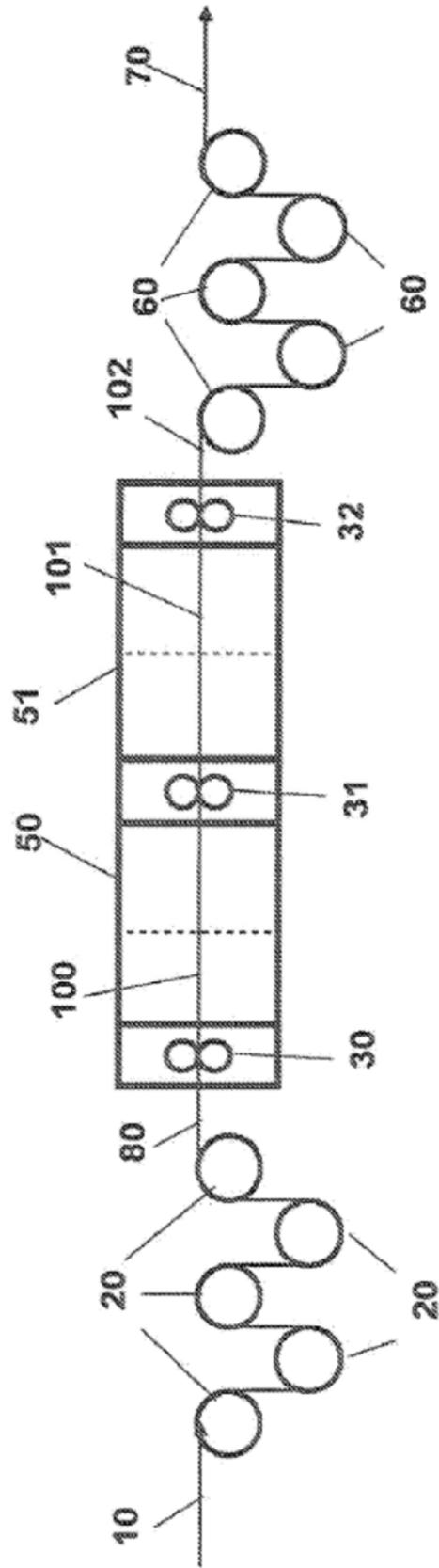


FIGURA 2

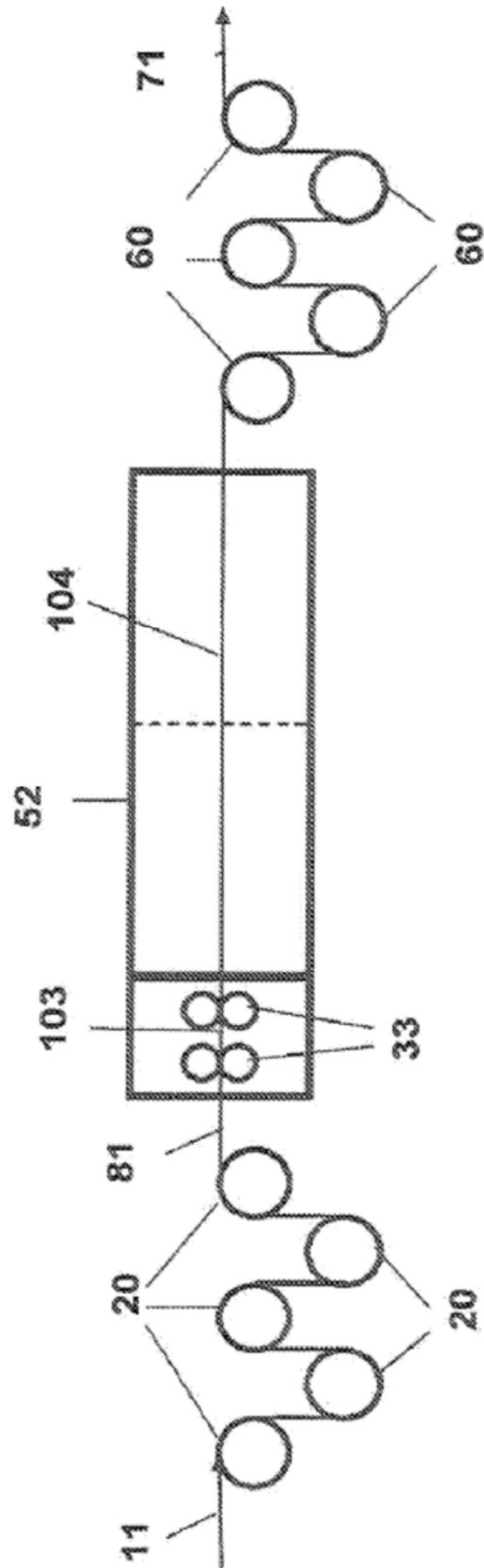


FIGURA 3

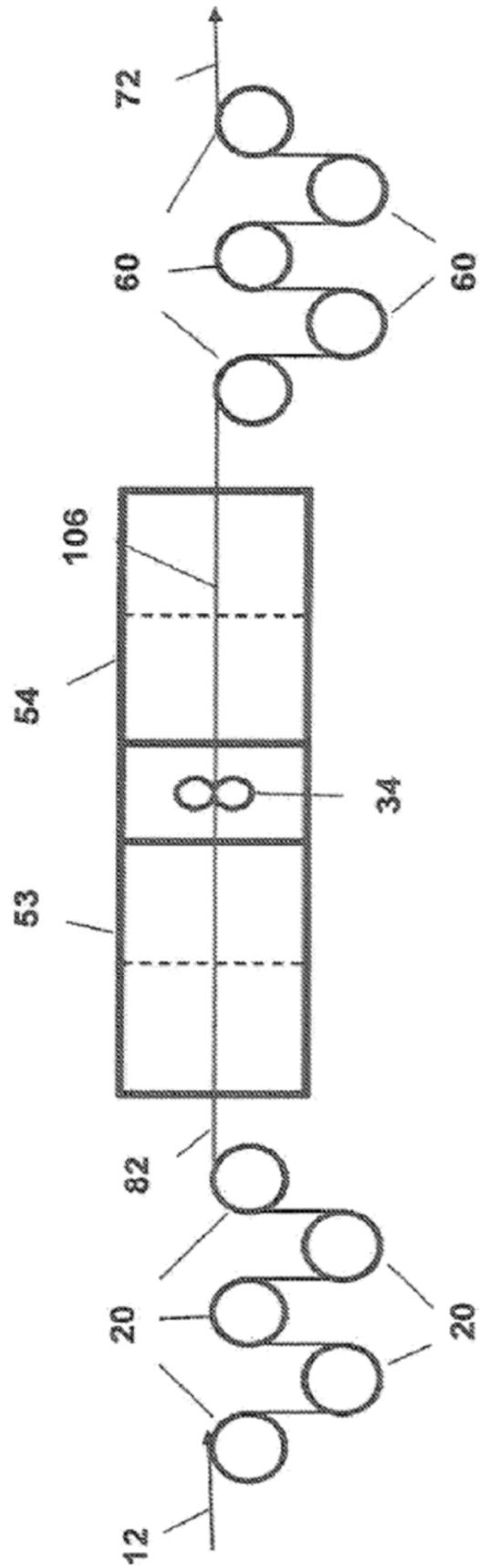


FIGURA 4

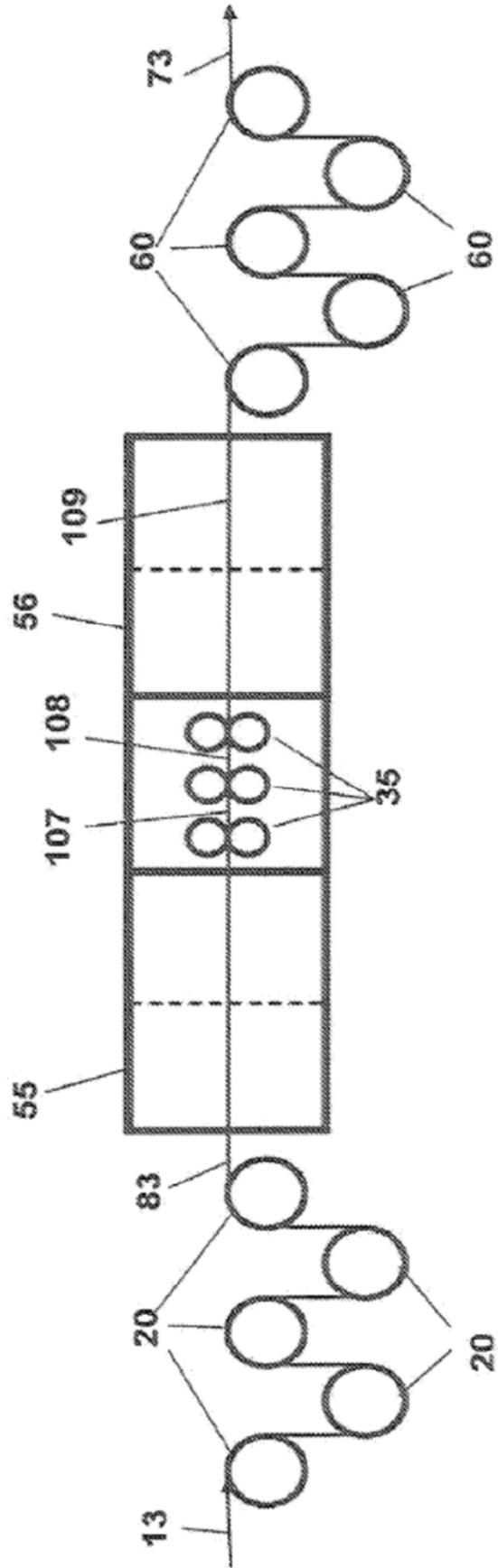


FIGURA 5

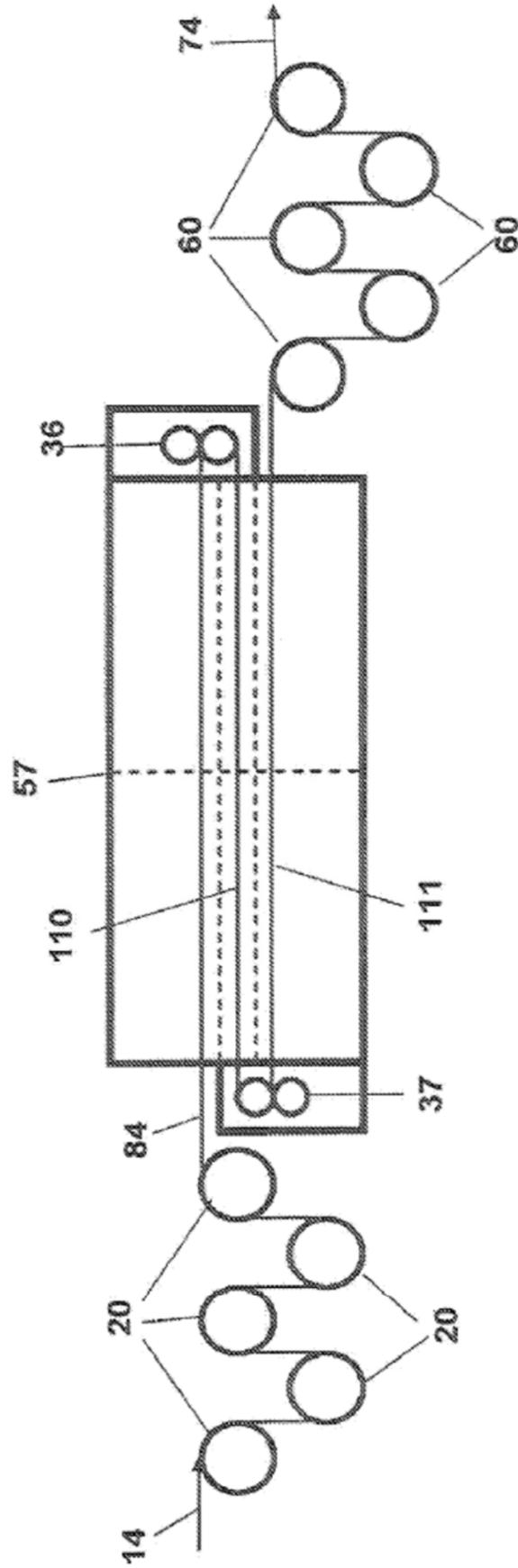


FIGURA 6

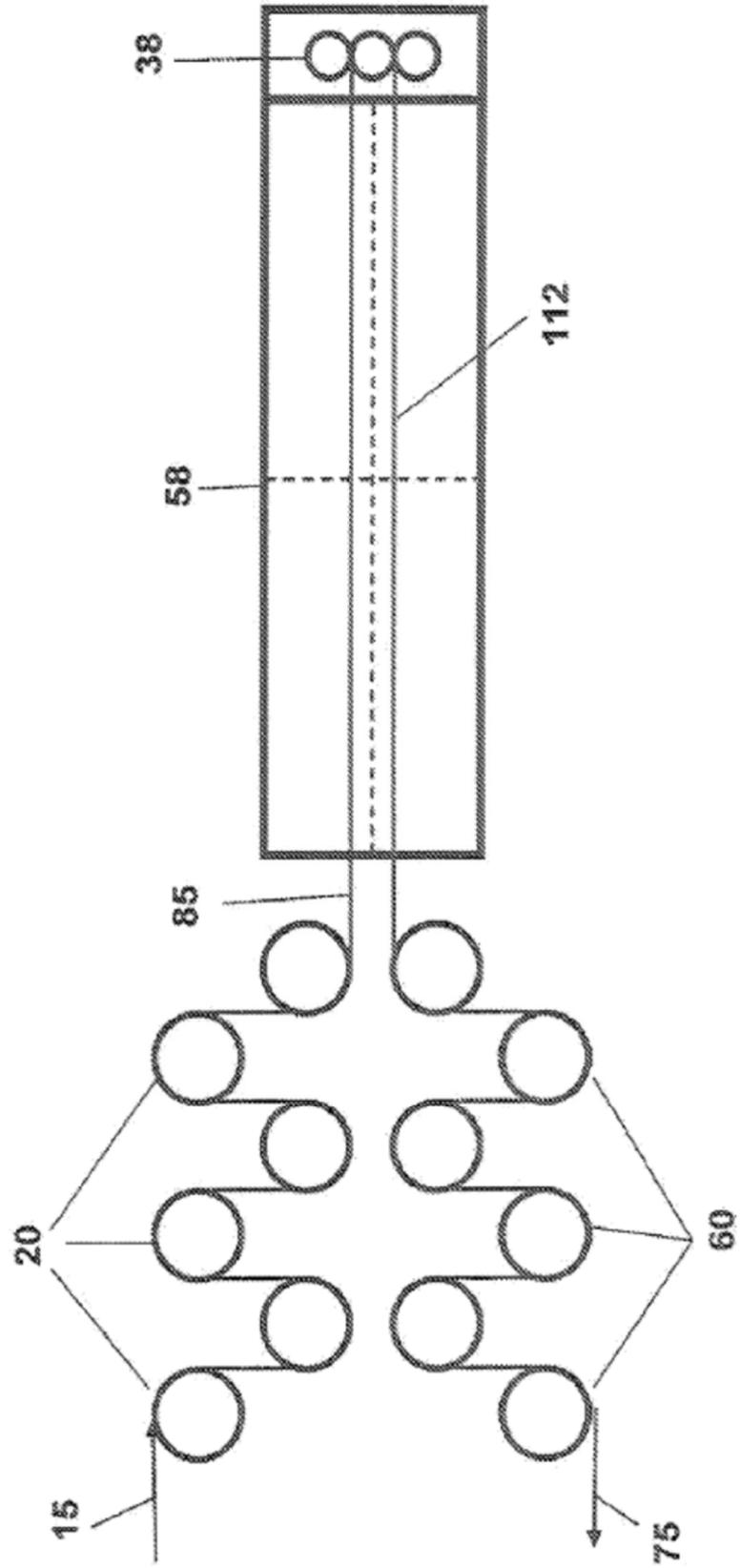
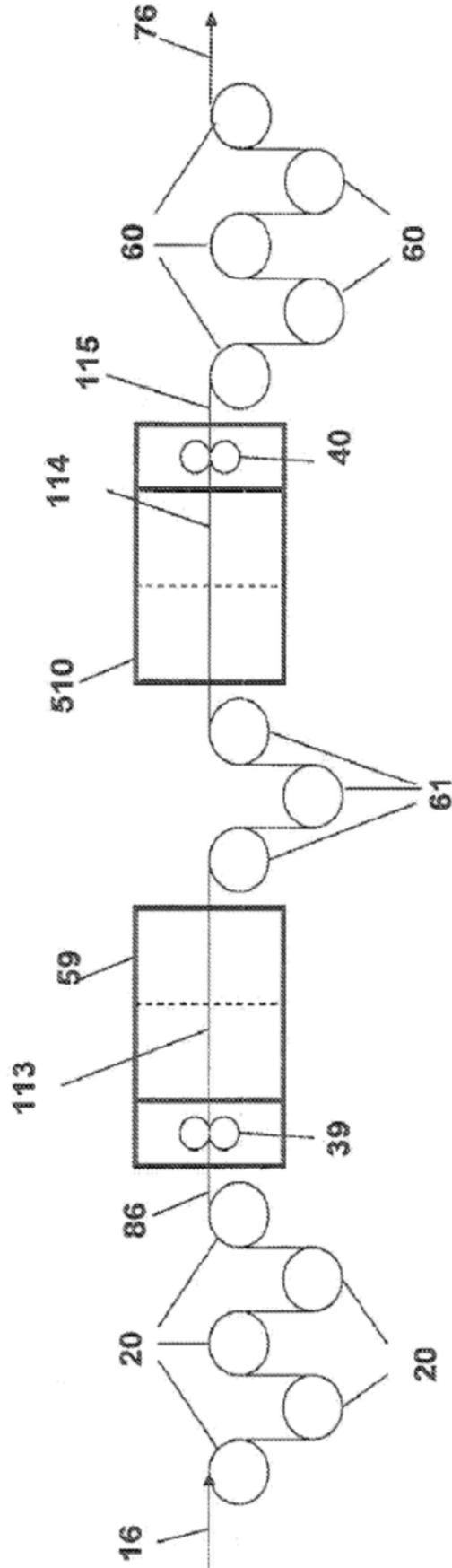


FIGURA 7



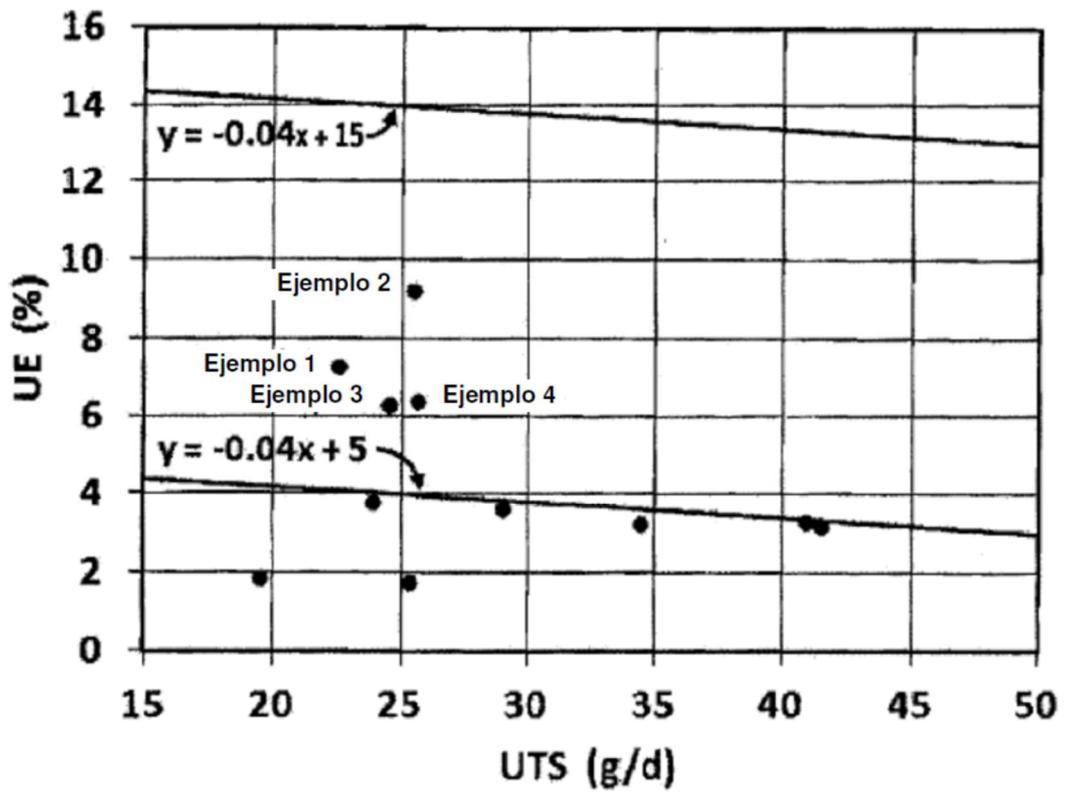


FIGURA 8

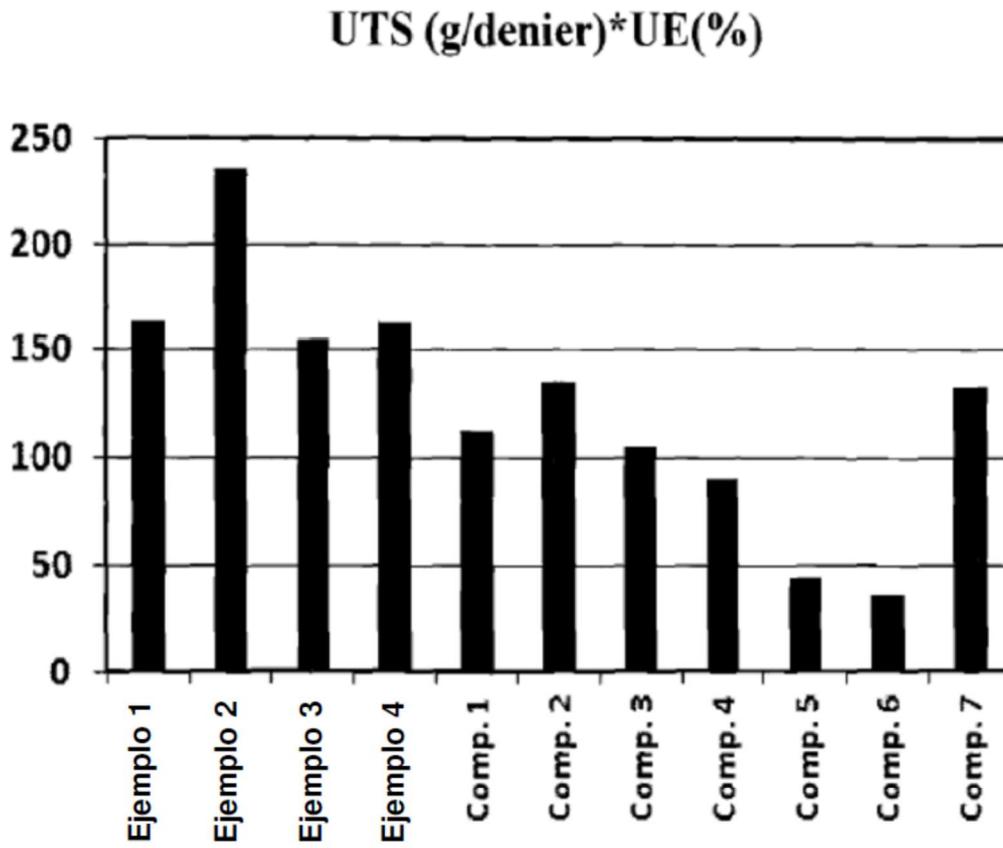


FIGURA 9