



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101861508 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 200880114518. 0

(22) 申请日 2008. 10. 29

(30) 优先权数据

07021357. 4 2007. 11. 01 EP

60/996, 107 2007. 11. 01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/009121 2008. 10. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/056286 EN 2009. 05. 07

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 鲁洛夫·马里萨恩

瑞那得·乔则夫·玛丽亚·斯特曼

伦纳德·约瑟夫·阿诺德·尼兰贝

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理  
有限责任公司 11258

代理人 肖善强 南霆

(51) Int. Cl.

F41H 5/04(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007/107359 A1, 2007. 09. 27, 说明书第  
2 页第 9-25 行, 说明书第 3 页第 21-29 行, 第 4 页  
第 30 行至说明书第 5 页第 4 行.

US 6893704 B1, 2005. 05. 17, 说明书第 4 栏  
第 12-20 行.

CN 1981177 A, 2007. 06. 13, 全文.

CN 1708392 A, 2005. 12. 14, 全文.

US 2007/0194490 A1, 2007. 08. 23, 全文.

GB 2253420 A, 1992. 09. 09, 全文.

审查员 伍波

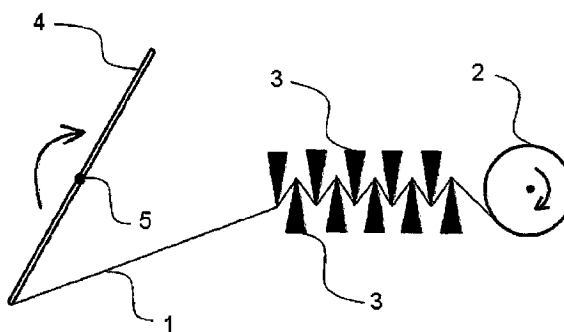
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

材料板及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包括至少一个单层的材料板, 其中, 至少一个单层包含多根强度大于 1. 2GPa 的经拉伸的单向聚合物纤维, 其特征在于: 所述至少一个单层具有小于 100 μm 的厚度, 并且所述材料板包含相对于所述材料板的总重小于 13wt% 的粘合剂。



1. 一种材料板,其包含
  - i) 粘合剂;和
  - ii) 至少一个单层,所述单层包含多根强度大于 1.2GPa 的经拉伸的单向聚合物纤维,并且,所述单层具有小于 100  $\mu\text{m}$  的厚度,其中:
    - a) 所述粘合剂相对于所述材料板的总重小于 5wt%,并且
    - b) 所述至少一个单层是整体的,所述至少一个单层中相邻聚合物纤维中的至少 80wt%以机械方式熔合,并且沿其长度的至少 30%紧密接触,这通过扫描电子显微镜证实。
2. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,相邻聚合物纤维沿其长度的至少 40%紧密接触。
3. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述材料板相对于所述材料板的总体积具有小于 5%的空隙。
4. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述至少一个单层相对于所述至少一个单层的总体积具有小于 5%的空隙。
5. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述至少一个单层具有小于 60  $\mu\text{m}$  的厚度。
6. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述至少一个单层具有小于 50  $\mu\text{m}$  的厚度。
7. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述至少一个单层具有小于 40  $\mu\text{m}$  的厚度。
8. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述材料板包含至少两个单层,并且,所述材料板中相邻单层的聚合物纤维方向不同。
9. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述聚合物纤维基于如下聚合物,该聚合物选自由聚烯烃、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚酮和聚酰胺组成的组。
10. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述聚合物纤维由超高分子量聚乙烯(UHMWPE)制成,所述超高分子量聚乙烯的特性粘度(IV)在 135 $^{\circ}\text{C}$ 下在十氢化萘中测定为至少 4dl/g。
11. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述至少一个单层的厚度不超过所述经拉伸的单向聚合物纤维的粗度的 2 倍。
12. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述粘合剂进一步包括通过 DSC 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 测定的相对于所述聚合物纤维的总重小于 5wt%的熔融重结晶纤维。
13. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述粘合剂以粘合带或纤维形式存在从而使所述纤维结合,并且所述粘合带或纤维覆盖的面积不超过所述粘合带或纤维粘合的所述单层表面积的 20%。
14. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述粘合剂选自热塑性聚合物、聚氨酯、聚乙烯类、聚丙烯酸酯类、聚烯烃、热塑性弹性嵌段共聚物组成的组。
15. 如权利要求 14 所述的材料板,其中,所述热塑性弹性嵌段共聚物是聚异戊二烯-聚乙烯-丁烯-聚苯乙烯或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物。
16. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述粘合剂的断裂伸长率大于所述经拉伸的单向聚合物纤维的断裂伸长率。
17. 如权利要求 1 所述的材料板,其中,所述粘合剂相对于所述材料板的总重小于 3wt%,并且所述粘合剂是原位粘合剂。
18. 一种用于生产权利要求 1 至 17 中任意一项所述材料板的方法,所述方法包括如下步骤:

a. 使多根强度大于 1.2GPa 的经拉伸聚合物纤维单向排列,所述聚合物纤维以至少一部分相邻聚合物纤维沿其主体长度邻接接触的方式排列,从而形成厚度小于 100 μm 并且粘合剂含量相对于所述材料板的总重小于 5wt% 的单层;

b. 在至少 50bar 下压紧材料板,结果沿其主体长度邻接接触的所述聚合物纤维以机械方式熔合在一起,从而形成权利要求 1 至 17 的材料板。

19. 如权利要求 18 所述的方法,在步骤 b 之前包括如下步骤:

a1. 重复步骤 (a),从而产生至少两个单层,和

a2. 以使各相邻单层的纤维方向不同的方式叠加各单层。

20. 如权利要求 18 所述的方法,其中,所述聚合物纤维基于如下聚合物,该聚合物选自自由聚烯烃、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚酮和聚酰胺组成的组。

21. 如权利要求 18 所述的方法,其中,所述聚合物纤维由超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 制成,所述超高分子量聚乙烯的特性粘度 (IV) 在 135°C 下在十氢化萘中测定为至少 4dl/g。

22. 如权利要求 18 所述的方法,其中,对所述材料板所受的压力和温度进行选择,使得通过 DSC 以 10°C /min 测定所述材料板中小于 5wt% 的纤维在所述方法中熔化。

23. 如权利要求 18 所述的方法,其中,所述粘合剂相对于所述材料板的总重小于 3wt%,并且所述粘合剂是原位粘合剂。

24. 一种具有小于 100 μm 的厚度的条带,其包含

i) 粘合剂;和

ii) 多根强度大于 1.2GPa 的经拉伸的单向聚合物纤维,

其中

a) 所述粘合剂的含量相对于所述条带的总重小于 5wt%,并且

b) 所述条带是整体的,所述条带中相邻聚合物纤维中的至少 80wt% 以机械方式熔合,并且沿其至少 30% 的长度紧密接触,这通过扫描电子显微镜证实。

25. 如权利要求 24 所述的条带,其中,相邻聚合物纤维沿其长度的至少 40% 紧密接触。

26. 如权利要求 24 所述的条带,其中,所述聚合物纤维基于如下聚合物,该聚合物选自自由聚烯烃、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚酮和聚酰胺组成的组。

27. 如权利要求 24 所述的条带,其中,所述聚合物纤维由超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 制成,所述超高分子量聚乙烯的特性粘度 (IV) 在 135°C 下在十氢化萘中测定为至少 4dl/g。

28. 如权利要求 24 所述的条带,其中,所述粘合剂包括通过 DSC 以 10°C /min 测定的相对于所述聚合物纤维的总重小于 5wt% 的熔融重结晶纤维。

29. 如权利要求 24 所述的条带,其中,所述粘合剂相对于所述条带的总重小于 3wt%,并且所述粘合剂是原位粘合剂。

30. 一种防弹制品,其包含权利要求 1 至 17 中任意一项所述的材料板。

31. 一种纺织防弹制品,其包含权利要求 24 至 29 中任意一项所述的条带。

32. 如权利要求 1 至 17 中任意一项所述的材料板在制造防弹制品中的用途。

33. 一种防弹制品,其包含权利要求 24-29 中任意一项所述的条带。

34. 如权利要求 24-29 中任意一项所述的条带在制造防弹制品中的用途。

## 材料板及其制备方法

[0001] 本发明涉及一种含有一个或多个单向拉伸聚合物单层的材料板及其制备方法。本发明还涉及含有上述材料板的防弹制品。

[0002] 为了提高高强度聚合物纤维的防弹性能,已开发了一种将这些纤维加工成材料板的方法。

[0003] EP 0116845A2 公开了一种生产聚乙烯制品(包括多层材料板)的方法,该方法包括:对纤维网络施加压力和介于 100°C 和 160°C 之间的温度足够长的时间,以使相邻的纤维粘合。该文献公开了即使在前驱体纤维熔融温度以上对其进行加热,仍可获得良好的防弹性能。施加高压和/或一段时间以使纤维变形以基本上消除空隙,从而生成膜状制品。与防弹材料相关的实施方式包括多层材料板(1kg/m<sup>2</sup>),这种材料板包含多个呈直角的连续单向纤维层和 HDPE 膜基质,其  $E_{abs}$  小于 40Jm<sup>2</sup>/kg(22 口径的碎片射弹)。当向含有 1384 旦尼尔的交叠、单向排列、加捻纤维的 1kg/m<sup>2</sup>板施加 12.9MPa 的压力时,得到最高的  $E_{abs}$  结果,更高或更低的压力都得到较小的  $E_{abs}$  值。

[0004] GB 2253420 公开了通过改善压制的多层纤维板的横向性质可改善防弹性能。这通过如下实现:使足够比例的取向纤维选择性熔融,从而改善排列纤维的横向方向上的机械性质。但所施加的压力不够高会抑制上述选择性熔融过程,其中至少 5wt% 的纤维被熔融了。在选择性熔融阶段完成后,施加通常 40 至 50MPa 的更高压力以生产均匀的产品。这样改善了横向方向的机械性质,但代价是降低了排列纤维方向上的机械性质。

[0005] 尽管 EP 0116845 A2 和 GB 2253420 中描述的多层材料板的防弹性能是令人满意的,但是这个性能仍可进一步改善。

[0006] 本发明的目的在于提供一种具有改善的防弹性能、具体地具有改善吸能值  $E_{abs}$  的多层材料板。

[0007] 该目的采用本发明通过提供一种包括至少一个单层的材料板得以实现,所述材料板中,至少一个单层包含多根强度大于 1.2GPa 的经拉伸的单向聚合物纤维,其特征在于,所述至少一个单层具有小于 100 μm 的厚度,并且所述材料板包含相对于所述材料板的总重小于 13wt% 的粘合剂。

[0008] 优选地,所述材料板由一个或多个单层组成。

[0009] 令人惊讶地发现,可以通过增加材料板中给定单位面密度或厚度下的界面位点(interfacial site)个数来改善经拉伸的超高分子量聚合物的单向单层组成的材料板的防弹性能。防弹性能可以通过如下进一步改善:将薄层与相对于现有技术相对低水平的粘合剂(不论是添加还是通过部分熔融或优选通过机械熔合经拉伸的超高分子量聚合物纤维来原位形成)相组合。

[0010] 上述至少一个单层的最大厚度优选小于 60,更优选小于 50。甚至更优选地,至少一个单层的最大厚度小于 45,更优选小于 40,最优选小于 35 μm。这导致甚至更佳的防弹性能。

[0011] 上述至少一个单层的最小厚度优选为至少 5,更优选为至少 8,甚至更优选为至少 10,最优选为至少 12 μm。单层的最小厚度可以通过纤维直径来控制。就本发明的目的而

言,纤维意指单丝或多丝纱线中的细丝。

[0012] 所述至少一个单层的最小厚度越大,所生产的材料板的加工性能越好而且该材料板越便宜。

[0013] 在给定单位面密度下,粘合剂的比例较低与单层的个数较高二者组合导致的协同效应与人们的直觉认识相反,因为在给定的单位面密度下单层个数较多通常与粘合剂的比例增加相关联,这是由于需要粘合在一起的总表面积增加。

[0014] 优选地,本发明的材料板基本上不含粘合剂。在本发明的上下文中,“基本上不含粘合剂”意指:粘合剂(无论是原位形成的还是添加的)的量相对于材料板的总重小于 5wt%。更优选地,原位粘合剂的量小于 3wt%。除非另有声明,材料板意指聚合物纤维和粘合剂。

[0015] 以机械方式将纤维熔合到一起有利地减少了或消除了粘合剂,从而形成整体材料板。在本发明的上下文中,整体意指纤维互相连接。

[0016] 本发明的材料板优选包含至少两个单层,其中,至少一个单层包含多根强度大于 1.2GPa 的经拉伸的单向聚合物纤维,其特征在于,所述至少一个单层具有小于 100  $\mu\text{m}$  的厚度,所述材料板包含相对于所述材料板的总重小于 13wt% 的粘合剂,并且,所述材料板的相邻单层中的纤维方向相差角度  $\alpha$ 。

[0017] 尽管可以在宽范围内选择角度  $\alpha$ ,但是该角度  $\alpha$  优选介于 45 和 135° 之间,更优选介于 65 和 115° 之间,最优选介于 80 和 100° 之间。

[0018] 在本申请的上下文中,“单向纤维”意指单层中相互平行排列的纤维。

[0019] 本发明的单层还可以以条带形式制成。出于本发明的目的,条带意指截面宽度与高度的纵横比大于 5 但小于 10000 的长结构体。优选地,该条带厚 10 至 50  $\mu\text{m}$ 。优选地,该条带宽 1 至 250mm,更优选宽 2 至 200mm,最优选宽 5 至 150mm。

[0020] 条带可由单向排列且粘合的(优选以机械方式熔合的)纤维制成。该条带随后可用在纺织结构中,或者可以单向排列成单向条带板。

[0021] 当同一单层中的相邻纤维被优选至少 75bar、更优选 100bar 的压力以机械方式熔合时,更优选以至少 150bar 的压力以机械方式熔合时,甚至更优选以至少 200bar 的压力以机械方式熔合时,该材料板具有良好的防弹性质。最优选地,同一单层中的相邻纤维被至少 300bar 的压力以机械方式熔合。这使材料板获得甚至更好的防弹性能。

[0022] 这个效果是出乎意料的,尤其在未添加粘合剂的情况下是出乎意料的,因为现有技术教导压紧或固结纤维的温度是关键的关键的工艺参数,而诸如压力和时间的其它参数不必限定在所需操作范围内。另外,现有技术教导,为了改善防弹性能,应当形成粘合基质以改善排列纤维的横向上的拉伸强度。

[0023] 在本发明的上下文中,“使单层中的相邻纤维机械熔合”意指:在纤维的熔融温度以下通过高压使纤维结合到一起。尽管不希望受限于理论,但是我们认为同一单层中相邻纤维间的机械熔合通过纤维之间的范德华结合以及机械联锁(mechanical interlocking)二者的组合得以实现,上述两种结合方式可通过使相邻纤维在先前所述的高压下保持紧密接触而达成。

[0024] 机械熔合期间的温度可以在宽范围内变化,但优选比经拉伸纤维的熔融温度低至少 5°C,更优选低至少 10°C,甚至更优选低至少 15°C,甚至更优选低至少 20°C,甚至更优选

低至少 25℃, 最优选低至少 30℃。该温度比聚合物纤维的熔点低得越多, 熔融结合发生(因此纤维的拉伸强度变差)的风险也就越低。通常, 所选择的温度不会低至使获得方法在经济上不可行。优选地, 机械熔合期间的温度不比纤维熔融温度低 60℃, 更优选不比纤维的熔融温度低 50℃。本领域从业人员将认识到, 特定的加工温度还取决于压力和压紧时间。

[0025] 在经拉伸的超高分子量聚乙烯的实例中, 工艺温度可以介于 100℃至约 155℃之间, 优选介于 110℃至 155℃之间, 更优选介于 115℃至 150℃之间, 最优选介于 120℃至 140℃之间。

[0026] 优选地, 同一单层中的相邻纤维沿其主体长度紧密接触。优选地, 同一单层中相邻纤维中的至少 80wt%、90wt%或 95wt%以机械方式熔合在一起。机械熔合为: 在未添加使所有纤维沿其主体长度(即优选为相邻纤维长度的至少 40、60 或 80%)以整体方式连接到一起的材料的情况下形成整体单层, 这通过目测或通过(扫描电子)显微镜观测。使用机械熔合使得粘合剂仅需在局部应用, 通常在单向纤维的横向上局部应用。因此, 粘合剂优选不起基质形成材料的作用, 而是起到初始单层稳定剂的作用。结果, 粘合剂的用量可以最少化, 从而提高了防弹性能。

[0027] 机械熔合优选在组合的压力、温度和时间条件下实现, 这些条件的组合基本上不会导致熔融结合。优选地, 不存在可探测量的熔融结合(通过 DSC(10℃/min)测定)。不存在可探测量的熔融结合意味着: 当三次分析样品时, 未探测到与部分熔融重结晶的纤维相关的可见吸热效应。我们发现, 在适当地低于纤维熔点的温度下施加高压会导致熔融重结晶纤维的量探测不到, 这与基本上不存在熔融结合的结论一致。

[0028] 在本发明的上下文中, “使相邻纤维熔融结合”意味着, 相邻纤维通过各相邻纤维外层的部分熔融而结合, 其中, 部分熔融的外层发生熔融重结晶, 从而在相邻纤维间形成整体、结合连接。通过测量熔融重结晶的聚合物纤维来测定熔融结合, 这通过 DSC(10℃/min)确定; 在本发明的上下文中, “部分熔融”意味着: 通过 DSC(10℃/min)测定, 0wt%以上但低于 5wt%的纤维熔融。在不存在可探测量熔融结合或未添加粘合剂的情况下形成整体材料板表明存在机械熔合纤维。

[0029] 在特定的实施方式中, 粘合剂还包括部分熔融的纤维(即原位粘合剂)。优选地, 粘合剂(添加的和原位形成的)的总量相对于材料板的总重小于 18wt%, 更优选小于 15wt%, 甚至更优选小于 13wt%、10wt%、9wt%、7wt%、5wt%和 3wt%。优选地, 粘合剂是原位粘合剂。

[0030] 术语“粘合剂”指使纤维粘合、结合或保持在一起的材料, 结果单层结构在部件的处理和制造期间得以保持。粘合剂材料可以以各种形式和方式使用, 例如, 作为薄膜, 作为横向粘合带或作为横向纤维(相对于单向纤维为横向)或通过将纤维用基质材料浸渍和/或包埋(所述基质材料例如为熔融聚合物或聚合材料在液体中的溶液或分散液)。

[0031] 在优选的实施方式中, 粘合剂以粘合带或纤维形式存在, 其粘合到至少一个单层上并且相对于该至少一个单层中的纤维方向横向定向。优选地, 粘合带或纤维覆盖的面积不超过该粘合带所粘合的所述单层表面积的 20%, 更优选不超过 10%, 甚至更优选不超过 5%, 最优选不超过 3%。

[0032] 粘合剂的断裂伸长率优选大于纤维的伸长率。该粘合剂优选具有 5 至 500%的伸长率。例如在 WO 91/12136A1(第 15-21 页)中列举了适宜的热固性和热塑性聚合物粘合

剂。从热固性聚合物组中,优选选择乙烯基酯、不饱和聚酯、环氧化物或苯酚树脂作为基质材料。从热塑性聚合物组中,选择聚氨酯、聚乙烯类、聚丙烯酸酯、聚烯烃或热塑性弹性嵌段共聚物(诸如聚异戊二烯-聚乙烯-丁烯-聚苯乙烯或聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物)作为基质材料。优选地,粘合剂基本上由热塑性弹性体组成,该粘合剂优选基本上涂覆到单层中所述纤维的每根细丝上并且具有小于约 40MPa 的拉伸模量(根据 ASTM D638 在 25°C 下测定)。这种粘合剂使单层具有高柔韧性。在单层上局部涂覆使用的粘合剂优选具有较高的拉伸模量,优选至少 100MPa,更优选至少 200MPa。

[0033] 在本发明的范围内,发生的机械熔合优选还产生机械变形,这使各单层拓扑形状相对平坦,结果相邻单层间基本上不存在空隙。在本发明的上下文中,基本上不存在空隙意指,相对于单层或材料板的总体积存在小于 5 体积%的空隙,这通过计算材料板的实际密度和理论密度(基于各构成单元的重量平均密度,即[各构成单元密度百分数]的总和)来确定。优选地,材料板相对于该材料板的总体积包含小于 3 体积%或 1 体积%的空隙。

[0034] 在优选的实施方式中,将先前所述高压向多根纤维施加至少 45 秒,优选施加至少 1 分钟或至少 5 分钟,最优选施加至少 10 分钟。在高压下的接触时间必须促进相邻纤维间发生足够的机械熔合,结果在最低的粘合剂用量(即相对于材料板的总重小于 13、11、10、9、7、5 或 3wt%)下形成整体材料板。粘合剂的用量越小,材料板的防弹性能越高。

[0035] 本发明的另一方面提供了一种用于生产材料板的方法,所述方法包括如下步骤:

[0036] a. 使多根强度大于 1.2GPa 的拉伸聚合物纤维单向排列,从而形成厚度小于 100  $\mu\text{m}$  并且粘合剂含量相对于所述材料板的总重小于 13wt% 的单层;

[0037] b. 压紧所述板,优选在足够高的压力下压紧所述板,从而形成整体材料板。

[0038] 尽管单个单层可以有利地单独使用或者与其它材料组合使用,但是优选地,上述方法针对形成多层材料板。

[0039] 在优选的实施方式中,上述方法在步骤 b 前进一步包括如下步骤:重复步骤 (a) 从而产生至少两个单层;和以使各个相邻单层中的纤维方向不同的方式叠加各单层。

[0040] 步骤 (b) 中所需要的压力量取决于材料板中的单层数和厚度。在材料板包含 4 个或更少单层的实施方式中,优选至少 50bar 的压力足够。然而,在材料板包含大于 4 个单层的实施方式中,压力优选为至少 75bar,更优选为至少 100bar,甚至更优选为至少 150bar。

[0041] 在一些实施方式中,一个或多个单层在相对低的压力(例如约 0.5MPa 或更高)下暂时固结,结果在如步骤 (b) 所述永久固结单层从而形成整体片之前,粘合剂使所述一个或多个单层稳定,从而易于处理和运输。

[0042] 优选地,将单层中的经拉伸单向聚合物纤维以至少一个单层中至少一部分相邻纤维,优选至少 50% 的纤维,更优选至少 70% 的纤维,甚至更优选至少 80% 的纤维沿其主体长度(即至少 30%、优选 50、更优选至少 70%)邻接接触的方式进行排列;并且将所述材料板在至少 75bar、优选至少 100bar 的压力下在一定温度下进行压缩,结果邻接的相邻纤维以机械方式熔合在一起,从而形成整体材料板。

[0043] 优选地,对材料板所受的压力和温度进行选择,使得通过 DSC(10°C /min) 确定材料板中小于 5wt% 的纤维在该方法中熔合。

[0044] 本发明材料板的特别优选实施方式具有如下特征:经拉伸的聚合物纤维由选自如下组的聚合物制成:聚烯烃、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚酮、聚酰胺(尤其是聚(对-亚

苯基对苯二甲酰胺))、液晶聚合物和梯状聚合物,诸如聚苯并咪唑和聚苯并噁唑,尤其是聚(1,4-亚苯基-2,6-苯并二噁唑),或聚(2,6-二咪唑并[4,5-b-4',5'-e]吡啶-1,4-(2,5-二羟基)苯撑)。由这些聚合物制成的纤维优选通过在适当温度下拉伸该纤维而高度取向。

[0045] 在另一优选实施方式中,拉伸的聚合物纤维基于如下聚合物,该聚合物选自自由聚烯烃、聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚酮和聚酰胺组成的组。

[0046] 在甚至更优选的实施方式中,拉伸的聚合物纤维由聚乙烯制成,最优选由超高分子量聚乙烯(UHMWPE)制成。超高分子量聚乙烯可以是线性的或支化的,但优选使用线性聚乙烯。线性聚乙烯在本文中被理解为意指每100个碳原子具有小于1个侧链,优选每300个碳原子具有小于1个侧链的聚乙烯,其中侧链或支链通常包含至少10个碳原子。例如EP0269151中所提及的,侧链适于通过FTIR在2mm厚的模压薄膜上测定。线性聚乙烯还可以包含至多5mol%一种或更多种可与其共聚的其它烯烃,例如,丙烯、丁烯、戊烯、4-甲基戊烯、辛烯。优选地,线性聚乙烯具有高摩尔质量,而特性粘度(IV,135°C下,在十氢化萘的溶液中测定)为至少4dl/g,更优选为至少8dl/g,最优选为至少10dl/g。这种聚乙烯也被称为超高分子量聚乙烯。特性粘度是分子量的量度,它比例如 $M_n$ 和 $M_w$ 的实际摩尔质量参数更易确定。

[0047] 优选使用由聚乙烯细丝组成的UHMWPE纤维,这些聚乙烯细丝通过例如在GB 2042414 A或WO 01/73173中所描述的凝胶纺丝工艺来制备。凝胶纺丝工艺基本上由以下步骤组成:制备具有高特性粘度的线性聚乙烯的溶液,将该溶液在高于溶解温度的温度下纺成细丝,将该细丝冷却到凝胶温度以下,使得产生凝胶,并且在除去溶剂以前、期间或以后拉伸细丝。这种类型的UHMWPE材料板产生特别优良的防弹性质。

[0048] 优选地,单层中的经拉伸聚合物纤维具有至少1.5、更优选至少2.0、甚至更优选为至少2.5,最优选至少3.0GPa的强度。

[0049] 本发明还涉及一种防弹制品,其含有先前所定义的材料板;还涉及一种纺织防弹制品,其含有由先前所述材料板制成或形成的纺织带。

[0050] 图1是根据本发明制造至少一个单层的方法的示意图;

[0051] 图2是表示防弹性能与单层厚度关系的图表;

[0052] 图3是表示存在与纤维的部分熔融重结晶相一致的吸热效应的差示扫描量热谱图。

[0053] 图4是表示与不存在纤维的熔融重结晶相一致的无吸热效应的差示扫描量热谱图。

[0054] 在优选的实施方式中,材料板由单向排列形成单层的纤维制成。上述纤维的排列通过本领域公知的各种标准技术得以实现,这些技术能够生产基本上直线排列的单向纤维,结果相邻纤维之间基本上没有间隙。优选地,上述单层的平均厚度为单根纤维粗度的1.0倍,更优选为至少1.3、1.4或1.5倍。这种排列确保相邻纤维间通常存在至少一些重叠,结果相邻纤维在高压下可以以机械方式熔合。优选地,单层的最大厚度不超过单根纤维粗度的3倍,更优选不超过2.5倍,甚至更优选不超过2倍,最优选不超过1.8倍。较大的单层厚度导致防弹性能下降。

[0055] 如图1所示,单层适于通过如下形成:将来自卸卷站(2)的聚合物纤维(1)在拉力



下通过诸如多个延展棒 (spreader bar) (3) 的排列装置送料到诸如板的接收装置 (4) 上。

[0056] 对纤维的拉力优选不超过该纤维拉伸强度的 25%，更优选不超过 10%，因为较高的拉力会增加纤维在延展棒上断裂的风险，需要重型处理设备并且缠绕速度可能下降。拉力过低，则很难控制纤维通过延展棒到接收装置上的排列。

[0057] 板 (4) 围绕中心轴 (5) 旋转，结果与延展棒 (3) 合作，纤维 (1) 围绕该板的外周形成单向纤维的单层。在这种情况下，应当注意使纤维以如下方式排列：相邻纤维纵向接触并且彼此邻接。

[0058] 优选地，围绕接收板缠绕一层纤维，从而使各单层的面密度最小。

[0059] 一旦接收板上已缠绕了所需个数的单层，就可以调节延展棒，结果相邻纤维足够紧密地接近，从而相邻纤维在高压下发生机械熔合。通常，所得以机械方式熔合的相邻纤维沿其主体长度（即相对于相邻纤维的总长度为至少 30%、40%、50%、60%、70%）熔合。

[0060] 与聚合物纤维接触的延展棒的齿顶 (tip) 的半径优选为至少 1mm，因为较小半径会增加纤维断裂的风险。此外，延展棒的齿顶的半径优选为至多 20mm，更优选为至多 10mm。

[0061] 延展棒的个数优选介于 6 和 10 个之间，其中在这个范围内实现良好的速度和控制间的平衡。

[0062] 在完成第一层后，固定纤维末端，然后可以旋转接收板，从而第二层的缠绕与前一层呈一定角度。中心轴优选包括可被除去并且被放置成与第二层中心轴对其的夹具。优选地，接收板为矩形形状，从而相邻各层彼此间可以以直角排列。还可以使用其它形状，诸如各种多边形形状，这取决于单层纤维的相邻各层间所需要的角度。

[0063] 优选重复缠绕其它单层的工艺，直到每块材料板达到所需单层个数。优选地，每块材料板存在至少 2 个、4 个、6 个、8 个或 10 个经拉伸的单向聚合物纤维的单层。可以叠加所得材料板，从而形成含有优选至少 20 个、更优选至少 40 个、甚至更优选至少 60 个，最优选至少 80 个叠加的材料板的叠层。材料板的最大个数取决于弹道威胁，其适于通过常规实验测定。叠加的材料板叠层的固结可以采用与固结单层从而形成材料板类似的方式进行。

[0064] 增加单层的个数有利于硬质防弹应用，由此，材料板的叠层通过在适当的温度和压力下加压固结成面板；当应用需要柔韧性（所谓的柔性防弹制品，例如防弹背心）时，通常使用较少个数的材料板。

[0065] 在经拉伸的单向聚合物纤维的聚合物是 UHMWPE 的实施方式中，单层的面密度优选小于  $0.10\text{kg/m}^2$ ，更优选小于  $0.08\text{kg/m}^2$ 、 $0.06\text{kg/m}^2$ 、 $0.05\text{kg/m}^2$ 、 $0.045\text{kg/m}^2$ 、 $0.04\text{kg/m}^2$  或  $0.035\text{kg/m}^2$ 。面密度越小，相邻各层间在给定单位面密度下的界面位点的个数越多。

[0066] 图 1 中的接收板 (4) 的两侧优选负载至少一个单层，其被放置在高压装置中并施加至少 100bar 的压力。所施加的压力优选在一步工艺中施加，其中压力快速（优选在 30 秒内，更优选在 20、10 或 5 秒内）升高至目标操作压力以避免熔融结合。当使高压装置的温度变化的时滞与调节压力装置的时滞相比相对较长时，温度优选维持在用于高压压紧的优选温度范围内（低于纤维的熔点）。

[0067] 机械熔合的时间取决于片材的面密度、温度和压力的组合，但通常为至少 30 秒至若干小时。固结的最佳时间通常在 5 至 120 分钟的范围内，这取决于诸如温度、压力和部件厚度的条件，并且可以通过常规实验证实。优选地，压制时间的下限为至少 5、10 或 15 分钟，上限不超过 2、1.5 或 1 小时。

[0068] 在机械熔合循环完成后,将产物冷却至低于 100℃,优选同时仍维持操作压力。维持压力优选至少直到温度足够低以防松弛,即温度优选低于 80℃。上述温度可由本领域普通技术人员确定。随后,从高压装置中取出该板,并且沿着与两个接收板表面相邻的外周边缘切割纤维从而得到两个在该板任意侧面上固结叠层。

[0069] 本申请涉及的测试方法如下:

[0070] • 特性粘度 (IV) 根据方法 PTC-179(Hercules Inc. Rev. Apr. 29, 1982) 来测定,测试条件为:在 135℃下,十氢化萘中,溶解时间为 16 小时,采用用量为 2g/l 溶液的 DBPC 作为抗氧化剂,其中将在不同浓度下测量的粘度外推得到零浓度下的粘度。

[0071] • 拉伸性能(在 25℃下测量):按照 ASTM D885M 的规定,使用名义标定长度为 500mm 的纤维、50% /min 的十字头速度来定义和测定多丝纱线的拉伸强度(或强度)、拉伸模量(或模量)和断裂伸长率(或 eab)。在测量的应力-应变曲线的基础上,由 0.3-1% 应变之间的斜率来确定模量。为了计算模量和强度,将所测量的拉伸力除以纤度,该纤度通过称重 10 米长的纤维来确定。假设密度为 0.97g/cm<sup>3</sup>来计算 GPa 值。薄膜的拉伸性质根据 ISO1184(H) 来测定。

[0072] • DSC 采用功率-补偿式 PerkinElmer DSC-7 仪器进行测定,该仪器以 10℃ /min 的加热速率采用钢和锡进行校准。为了校准(双点温度校准)DSC-7 仪器,使用约 5mg 的钢和约 5mg 的锡,二者被称重至至少两位小数点准确度。钢被用于温度和热流校准;锡仅用于温度校准。采用温度 4℃的水来冷却 DSC-7 的炉块(furnace block)。这个步骤提供了恒定的炉块温度,导致基线更稳定并且样品的温度稳定性更高。在第一次分析之前,炉块的温度应当稳定至少 1 小时。

[0073] 取出材料板样品,使相邻纤维的相邻外周纤维表面获得适于通过光学显微镜观测的典型截面。将材料板切割成最大 5mm 的小片,并取出至少约 1mg(+/-0.1mg) 的尺寸。

[0074] 将典型样品放入 DSC 铝样品盘(50 μl)中,该铝盘用铝盖(圆边向上)盖上然后封闭。必须事先在样品盘中(或在盖子中)打小孔,以避免压力累积(导致盘变形,因而热接触不佳)。

[0075] 将这个样品盘放置在经校准的 DSC-7 仪器中,在参比炉中,放置空样品盘(盖上盖子并密封)。运行如下温度程序:

[0076] 在 40℃下 5 分钟(稳定时期);

[0077] 以 10℃ /min 由 40℃升温至 200℃(第一次加热曲线);

[0078] 在 200℃下 5 分钟;

[0079] 由 200℃冷却至 40℃(冷却曲线);

[0080] 在 40℃下 5 分钟;

[0081] 以 10℃ /min 由 40℃升温至 200℃(第二次加热曲线)。

[0082] 对 DSC 炉的样品侧中的空盘运行同样的温度程序(空盘测量)。

[0083] 使用第一加热曲线的分析结果。从样品曲线中减去空盘测量结果以校准基线速率。

[0084] 通过如下校准样品曲线的斜率:在波峰前后(对于 UHMWPE 为 60 和 190℃)平坦部分处对准基线。波峰高度是基线到波峰顶部的距离。预计第一加热曲线存在两个吸热峰,在这个情况下,测量两个波峰的峰高并且确定各峰高比值。为了计算主熔融峰之前的吸热

峰转变的热焓,假设这个吸热效应叠加到主熔融峰上。为了遵循主熔融峰选择 S 型基线,该基线通过 PerkinElmer Pyris™ 软件由波峰转变的左右极限绘制的切线来计算。经计算的热焓是小吸热峰转变区与 S 型基线之间的峰面积。为了使热焓与重量%相关联,使用校正曲线。

## 实施例

### [0085] 制备多层材料板

[0086] 使用厚 1cm、长宽均为 41cm 的方形铝制接收板来缠绕凝胶纺纱高强度聚乙烯纤维,该纤维具有 35.3cN/dTex 的韧性并且细丝粗度为约 19 微米。该接收板被夹在旋转装置上,结果纤维可在拉力下从线轴等上解开。将纤维引导到 10 个延展棒上,并且围绕铝制接收板缠绕一层。

[0087] 可以根据所需要的纤维层的面密度 (AD)/厚度来设定缠绕线的间距 (pitch)。选择最小的 30  $\mu\text{m}$  的厚度,这相当于单根纤维粗度的约 150%,从而确保相邻纤维紧密接触(即它们通常至少部分重叠或邻接)。

[0088] 制造三种类型的样品,其中各个层具有不同的 AD/厚度。还测量整个板的面密度。在一层缠绕完成后,固定纤维末端,铝板上的夹具被取下并旋转铝板,然后以与前层呈 90 度的角度缠绕新的一层。重复这个过程,直到达到所需层数,并且得到所需叠层的面密度(表 1)。

[0089] 然后,将仍被束缚到接收板上的多层材料板插入液压机中,并且在 138°C 下 300bar 压力下挤压 1 小时,然后在加压下冷却至 80°C。然后打开液压机,并使产品从接收板上脱离。沿着铝板的边缘切割纤维,结果每个循环得到两块板,将该板修剪至长宽均为约 40cm,然后进行弹道性能测试。

[0090] 对实例中的样品进行 DSC 分析表明没有熔融重结晶纤维。

### [0091] 弹道性能

[0092] 采用具有 8g 名义重量、全金属夹套圆形顶端的 9mm parabellum 子弹对由交叉叠加的不同厚度的单层的材料板(叠加并在 140°C、300bar 下挤压 1 小时,随后在加压下冷却至 80°C)制成的装甲板进行射击测试(实施例 1 至 5 和对比例 A)。在预计 50% 射击将被挡住的发射速率 ( $V_{50}$  值) 下开第一枪。在即将击中时测量实际子弹速率。如果被挡住了,那么以比前一枪的速率高 10% 的预计速度开下一枪。如果击穿了,那么以比前一枪的速率低 10% 的速度开下一枪。以实验方式得到的  $V_{50}$  值的结果是两次最高挡住速度和两次最低击穿速度的平均值。子弹在  $V_{50}$  下的动能除以该板的平均面密度,得到所谓的  $E_{\text{abs}}$  值。 $E_{\text{abs}}$  是装甲板的良好性能参数,因为它反映了相对于该板重量/厚度的阻挡能量。

[0093] 表 1. 弹道性能与面密度/厚度

[0094]

实施例 / 对比例 #	单个单层的厚度 [ $\mu\text{m}$ ]	装甲板的面密度 (AD) [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ]	$E_{\text{abs}}$ [ $\text{J}/(\text{kg}/\text{m}^2)$ ]
1	30	4	在可得子弹速率下无法击穿

2	30	3	484
3	33 包含 10% 粘合剂	3	404
4	60	4	357
5	60 包含 10% 粘合剂	2.9	302
A	100	4	258
B	260 包含 20% 粘合剂	2.9	190

[0095] 将实施例 5 和对比例 B 的板材在 20bar 下处理 5 分钟,然后在 165bar、45°C 下处理 60 分钟。

[0096] 结果表明:对于给定面密度,通过增加装甲板中单层的个数(即降低单层的厚度/面密度),防弹性能显著改善。如图 2(表 1 结果的图表表示)所示,当单层厚度下降到低于 100  $\mu\text{m}$ 、优选低于 60  $\mu\text{m}$  时,防弹性能的提高加快。

[0097] 机械强度的保持性

[0098] 通过如下评估机械强度沿纤维纵向的保持性:使各纤维处于根据本发明所定义的高压条件下,然后将该纤维的韧性与起始原料进行比较。这通过将测试纤维夹在多层结构中来实现。

[0099] 进行先前所述的缠绕过程,从而由先前提及的 UHMWPE 纤维形成 5 个单层,其中细丝的粗细为约 19 微米。然后将各测试纤维单边对齐的方式排列在硅纸层之间。在测试纤维上缠绕另外五层 UHMWPE 纤维。各层的厚度为约 30  $\mu\text{m}$ 。

[0100] 在机械熔合工艺前,测得 35.3cN/dTex 的纤维韧性。

[0101] 表 2. 纤维韧性 (cN/dtex) 与工艺条件

[0102]

实施例 / 对比例	压制步骤条件	韧性 cN/tex
6	300Bar, 131°C	33.2
C	10Bar, 131°C	31.5
D	10Bar, 144°C	30.6

[0103] 如表 2 所示,较低的压力和较高的温度(对比例 D)导致韧性(或拉伸强度)下降最多。

[0104] DSC 分析表明:在实施例 6 中未观测到可探测水平的熔融重结晶的聚合物纤维。对比例 C 的 DSC 曲线在 130°C 和 140°C 之间(约 131°C)出现可见的吸热效应的信号,这与存在少量(即 < 5wt%) 部分熔融重结晶的纤维相符(图 3)。与此相反,实施例 6 的图 4 中

不存在吸热峰。

[0105] 表 2 的结果证实了：提高机械熔融温度会使纤维的韧性下降。正如对比例 D 所表明的，低压以及接近纤维熔点的高温二者的组合导致纤维部分熔融，这导致纤维的韧性下降。实施初始低压步骤通常对纤维的韧性不利。因此，对于测试的 UHMWPE 而言，在一步工艺中使用高压（例如至少 100bar）和低温（例如低于 140℃）二者的组合进行机械熔合获得最佳结果。

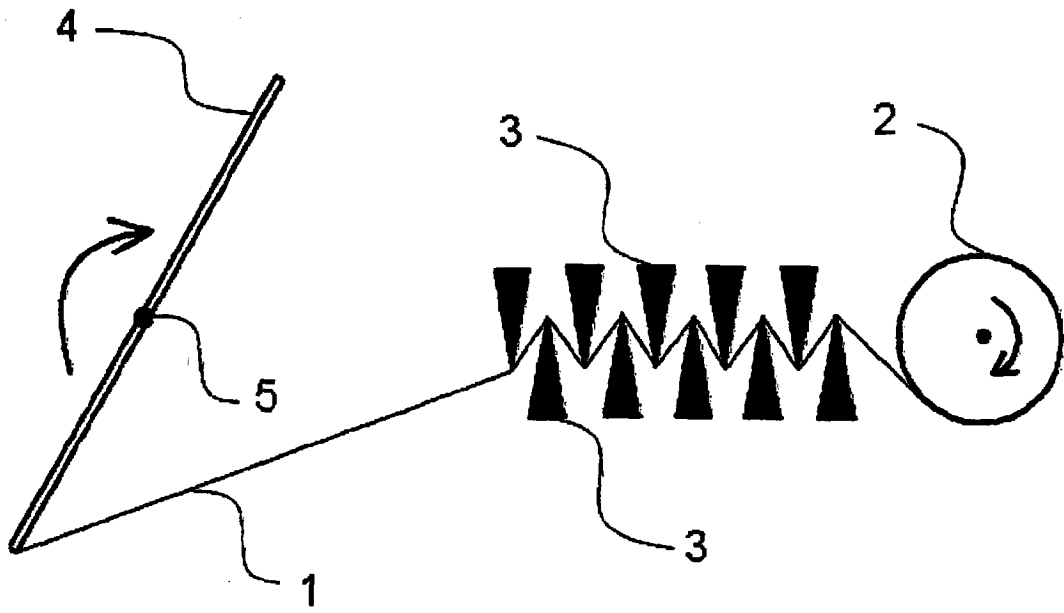


图 1

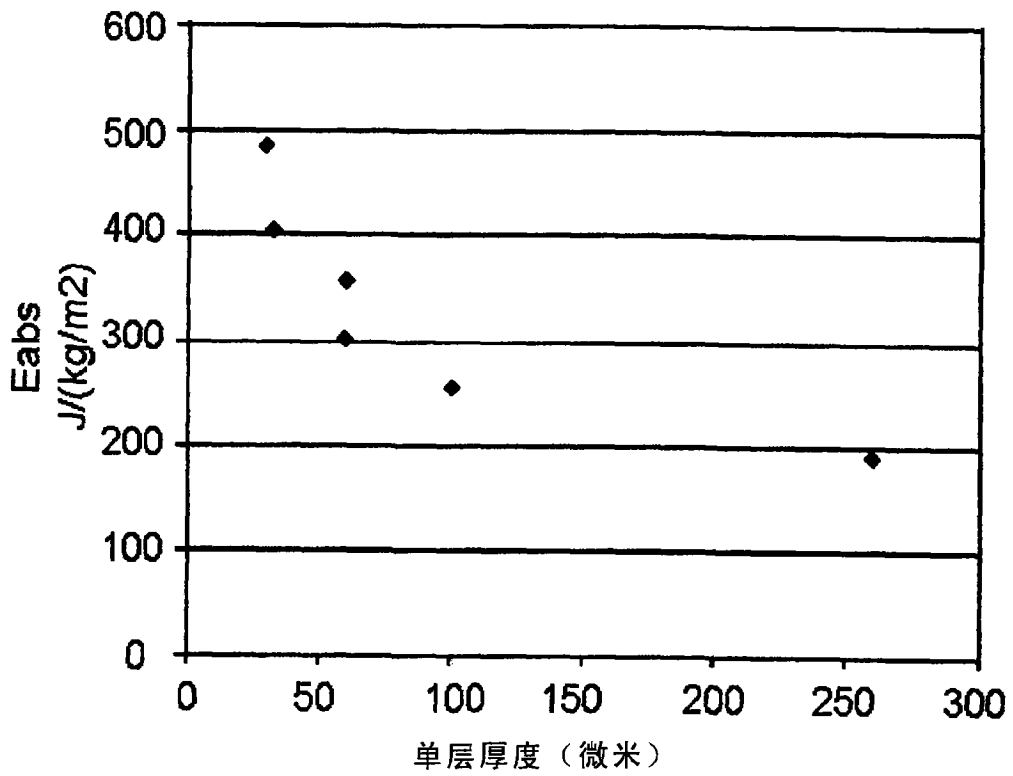


图 2

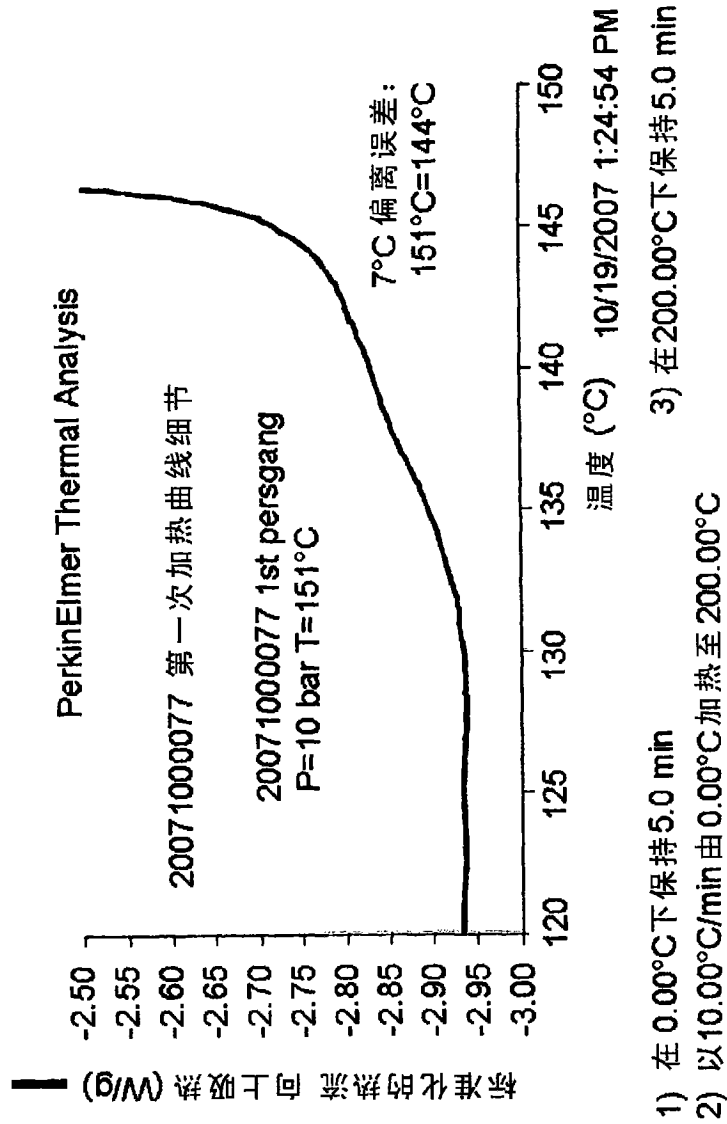


图 3

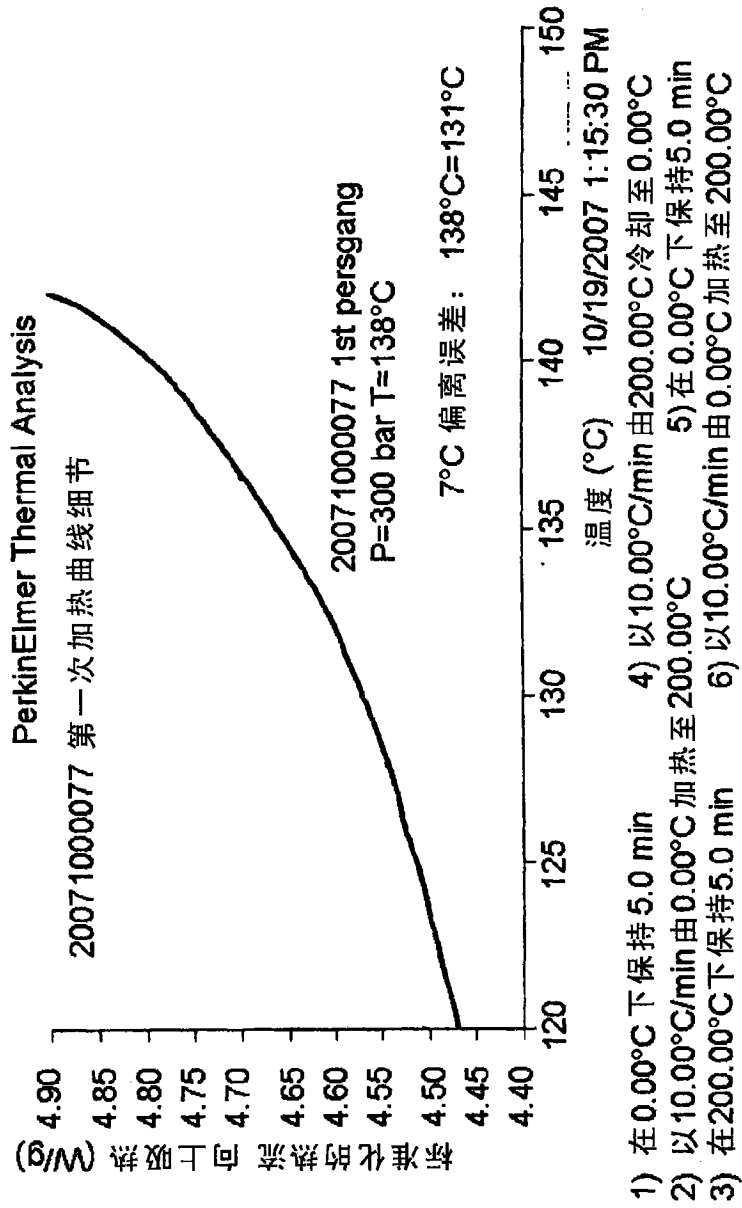


图 4