



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-195845-00000-0000
Fecha: 2013-08-16 15:29:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 125

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION
PCT

EXPEDIENTE No _____

TITULO ARTICULO RESISTENTE A
PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA
RESINA DE ESTIRENO BUTADIENO Y
PROCESO PARA FABRICAR DICHO
ARTICULO

CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

SOLICITANTE: TEIJIN ARAMID BV / BARRDAY INC

DOMICILIO: PAISES BAJOS, CANADA

APODERADO LUZ HELENA ADARVE GOMEZ

BOGOTA D.C. _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-195845- -00000-0000 Fecha: 2013-08-16 15:29:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 125
---	---

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	(12) TIPO DE SOLICITUD	X X	Patente de invención Capítulo I		Patente de Modelo de Utilidad Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)				
Solicitud Internacional No. PCT/EP2012/050701			Fecha 18.01.2012		
Publicación Internacional No. WO 2012/098154 A1			Fecha 26.07.2012		
3	(54) TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)				
ARTICULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE ESTIRENO BUTADIENO Y PROCESO PARA FABRICAR DICHO ARTÍCULO					
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (51) CIP				
5	(71) SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE		IDENTIFICACIÓN TIPO	
1. TEIJIN ARAMID B.V.					
6	DATOS DEL SOLICITANTE				
DIRECCIÓN		Velperweg 76, NL-6824 BM		No. TELÉFONO 313 7800	
CIUDAD		Arnhem		E-MAIL infopi@cardenasycardenas.com	
DEPARTAMENTO/ESTADO		Güeldres		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
PAÍS DE RESIDENCIA		Países Bajos		Países Bajos	
7	(72) INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD	
1. DE HAAS		1. Marc-Jan		1. Neerlandés	
2. VAN NOREL		2. Alex		2. Neerlandés	
3. VAN BOMMEL		3. Vincent		3. Neerlandés	
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:					
8	DATOS INVENTOR (ES)				
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO		CIUDAD DIRECCIÓN	
Países Bajos		Güeldres		Apeldoorn Kinkelenburg 1, NL-7339 DJ	
Países Bajos		Güeldres		Duiven Rubensstraat 118, NL-6921 LW	
Países Bajos		Güeldres		Zevenaar Stresemannstraat 17, NL-6904 NT	
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)					
Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.					
9	(74)	REPRESENTANTE		X	APODERADO
APELLIDOS		NOMBRES		IDENTIFICACIÓN	
ADARVE GOMEZ		LUZ HELENA		C.C. 41575435 BTA T.P. 14884 CSJ	
DIRECCIÓN		Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9		No. TELÉFONO 313 7800	
CIUDAD		BOGOTA		E-MAIL infopi@cardenasycardenas.com	
PAÍS		COLOMBIA		No. DE PROTOCOLO EN LA OFICINA	

10	(30)	DECLARACIONES DE PRIORIDAD		SI	X	NO
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS		(31) NÚMERO		(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1.Estados Unidos de América		US		61/433,778		18.01.2011
2.Comunidad Europea		EP		11151239.8		18.01.2011
3.						
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS					
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.						
☐ SI ☒ NO						
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.						
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES					
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.						
☐ SI ☒ NO						
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.						
13	REDUCCIÓN DE TASAS					
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.						
☐ SI ☒ NO						
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.						
Micro, pequeñas y medianas empresas		Universidades públicas o privadas		Entidades sin ánimo de lucro		
☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación. Acreditación Colciencias.		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.		
☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.				☐ Hoja de información complementaria.		
				☐ Otros, especificar		
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA		SI	x	NO	
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.						
14	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO		N° 13-0080534		Fecha 13.08.2013	
15	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL					
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)						
LUZ HELENA ADARVE GOMEZ NPV						
16	ORDEN Y RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD					
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano			Documentación Jurídica			
1.	☒	Descripción	N° de folios: 63	9.	☒	Poderes, si fuera el caso.
2.	☒	Reivindicaciones.....	N° Reivindicaciones 16	10.	☒	Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante
3.	☐	Dibujos y/o figuras	N° folios:	11.	☐	Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.
4.	☒	Resumen.		12.	☐	Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.
5.	☐	Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso		13.	☐	Documento que acredita la existencia y representación legal, cuando el solicitante es persona jurídica.
6.	☐	Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso		14.	☒	Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
7.	☐	Arte final 12 x 12.		15.	☐	Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
8.	☐	Anexo formato digital.		16.	☐	Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
				17.	☒	Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☐ Patente de invención			FECHA DE PRESENTACIÓN	
☐ Patente de Modelo de Utilidad				
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
2. BARRDAY INC.				
3.				
4.				
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
2. Canadá		Ontario	Cambridge	75 Moorefield Street, N1T 1S2
3.				
4.				
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
2. 313 7800		312 2410	infopi@cardenasycardenas.com	Canadiense
3.				
4.				
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE	NACIONALIDAD	
4. VAN ROOIJ		Ramon	Neerlandés	
5. CUNNINGHAM		Nicolas	Canadiense	
6. PATEL		Chinkalben	Canadiense	
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
4. Sportdreef 8, NL-6852 EH		Huissen	Güeldres	Países Bajos
5. 51 Slater Circle, Brampton L6X-2S9		Brampton	Ontario	Canadá
6. 51 Camp Drive L9K-0A5		Ancaster	Ontario	Canadá
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA (AAAA/MM/DD)
4.				
5.				
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0080534
		Bogotá D.C., Agosto 13 de 2013 - 12:03:30

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA					NI 830.083.491
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	210280081	13/08/2013	6.071.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01	SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

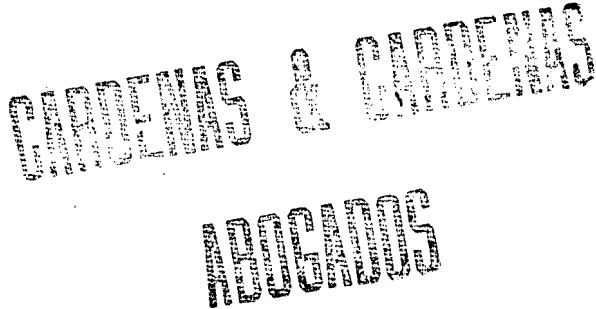
Responsable _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-195845- -00000-0000

Fecha: 2013-08-16 15:29:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 125



4

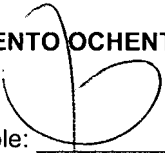
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0080535
		Bogotá D.C., Agosto 13 de 2013 - 12:03:30

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA					NI 830.083.491
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	210280081	13/08/2013	6.071.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
6 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	180.000.00
				<u>\$180.000.00</u>

SON: **CIENTO OCHENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-195845- -00000-0000
Fecha: 2013-08-16 15:29:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 125

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

5

- Colombia -

POWER OF ATTORNEY

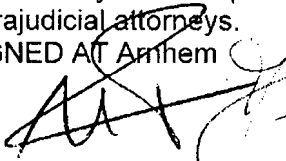
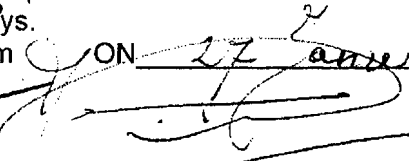
In the city of _____ on
the _____ day of the month of _____, two thousand and ten (2010) before
me, _____ Notary Public,
appeared _____ of age, and domiciled
at _____, and stated:

FIRST: That he/she acts in his/her capacity of _____ of
TEIJIN ARAMID B.V., legally constituted and in existence in accordance with the laws
of _____, and domiciled at Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (NL), as
evidenced in the documents which I have examined.

SECOND: That in such capacity he/she grants hereby special, ample and sufficient
Power of Attorney to DARIO CARDENAS-NAVAS and/or LUZ HELENA ADARVE-
GOMEZ and/or EDUARDO CARDENAS-CABALLERO and/or BERNARDO P.
CARDENAS-MARTINEZ and/or JUANITA ACOSTA GOMEZ and/or JULY GALINDO
QUINTERO, registered lawyers of the firm CARDENAS & CARDENAS-LAWYERS,
domiciled at Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9 Bogotá, D.C., Colombia, to carry
before the corresponding Colombian national Offices and authorities the proceedings
to obtain trademarks, patents, utility models, industrial drawings and designs, deposits
of commercial names and ensigns, as well as processing of renewals, assignments,
change of name or domicile of the owner, waivers and licenses of the same for which
purpose they are empowered to take before said authorities all necessary actions for
the indicated purposes; to file applications, statements, claims, formulate descriptions,
amendments, oppositions and appeals; pay all taxes and installments and make any
other payments determined by law; to receive every document and values issuing the
respective discharge; to fulfill any other requirements and take, in general, every
measure that they shall deem opportune for the defense and protection of the Industrial
Property of the company in the event of infringements, oppositions, proceedings for
cancellation or annulment, imposition of fines, passing the antecedents to the courts;
they are empowered to appear as plaintiff or defendant before the competent judges,
being entitled to transact, submit to arbitration, waive, receive, resign, withdraw, appeal
and all other legal powers which may be necessary, and it is hereby declared ever
since now valid and good whatever such attorneys do for its benefit, granting them also
power to substitute this proxy and if necessary to revoke such substitutions.

THIRD: That for purposes of articles 597 and 543 of the Colombian code of Commerce
the attorneys are empowered to receive service of notice and designate judicial and
extrajudicial attorneys.

SIGNED AT Arnhem ON 27 January 2010

BY  
J.A. Roos J.G. Föllings
R&T Manager CFO

NOTARY PUBLIC (Signature)

(Apostille is required)



KAV – 20100028 / 2

Notarial Power of Attorney

Today the tenth day of February two thousand and ten, appeared before me, ----
Karen Astrid Verkerk, civil-law notary at Arnhem (the Netherlands), -----
hereinafter referred to as: "Notary": -----

1. Mister Johannes Adrianus Roos, born at Nijmegen (the Netherlands) on --
the eight day of June nineteenhundred fifty-nine, holder of a Dutch -----
passport with number NT15HHF65, residing at 7009 MP Doetinchem, ----
Bonifaciusstraat 64 (the Netherlands), married; -----
2. Mister Johannes Gerardus Föllings, born at Nijmegen (the Netherlands) --
on the seventh day of August nineteenhundred fifty-four, holder of a -----
Dutch passport with number NL6089605, residing at 7002 AH -----
Doetinchem, de Jongstraat 7 (the Netherlands), married, -----
in this respect acting as jointly authorised Director and general attorney---
in-fact – and as such representing of **Teijin Aramid B.V.**, a limited -----
liability company (*besloten vennootschap*) incorporated under the laws of
The Netherlands, having its registered office at 6824 BM Arnhem, -----
Velperweg 76, and its statutory seat at Arnhem, registered at the -----
Chamber of Commerce for Centraal Gelderland under number 09109421.

The persons appearing declared: -----

- (A) that they are acting in their capacity of Teijin Aramid B.V., legally -----
constituted and existence in accordance with the laws of the Netherlands, -
and domiciled at Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (the Netherlands),
as evidenced in the documents which I, notary, have examined; -----
- (B) that in such capacity they grant hereby special, ample and sufficient -----
Power of Attorney to DARIO CARDENAS-NAVAS and/or LUZ -----
HELENA ADARVE-GOMEZ and/or EDUARDO CARDENAS -----
CABALLERO and/or BERNARDO P. CARDENAS-MARTINEZ -----
and/or JUANITA ACOSTA GOMEZ and/or JULY GALINDO -----
QUINTERO, registered lawyers of the firm CARDENAS & -----
CARDENAS-LAWYERS, domiciled at Carrera 7 No. 71-52, Torre B, ----
Piso 9 Bogotá, D.C., Colombia, to carry before the corresponding -----
Colombian national Offices and authorities the proceedings to obtain -----
trademarks, patents, utility models, industrial drawings and designs, -----
deposits of commercial names and ensigns, as well as processing of -----
renewals, assignments, change of name or domicile of the owner, waivers
and licenses of the same for which purpose they are empowered to take---



before said authorities all necessary actions for the indicated purposes; to file applications, statements, claims, formulate descriptions, amendments, oppositions and appeals; pay all taxes and installments and make any other payments determined by law; to receive every document and values issuing the respective discharge; to fulfill any other requirements and take, in general, every measure that they shall deem opportune for the defense and protection of the Industrial Property of the company in the event of infringements, oppositions, proceeding for cancellation or annulment, imposition of fines, passing the antecedents to the courts; they are empowered to appear as plaintiff or defendant before the competent judges, being entitled to transact, submit to arbitration, waive, receive, resign, withdraw, appeal and all other legal powers which may be necessary, and it is hereby declared ever since now valid and good whatever such attorneys do for its benefit, granting them also power to substitute this proxy and if necessary to revoke such substitutions.

(C) that for purposes of articles 597 and 543 of the Colombian code of Commerce the attorneys are empowered to receive service of notice and designate judicial and extrajudicial attorneys.

End

The persons appearing are known to me, civil law notary.

WHEREOF THIS DEED

was executed in Arnhem on the date stated at the beginning of this deed.

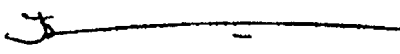
The persons appearing have been given a brief summary of the contents of this deed. The consequences resulting for them from the deed have been pointed out to them.

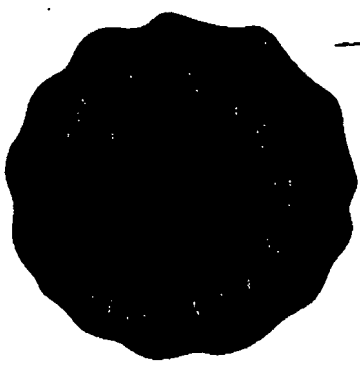
They then declared that they were aware of the contents of this deed and that they agreed with it.

Immediately hereafter this deed was, after a limited reading, signed by the persons appearing and me, civil law notary.

Signed:

ISSUED FOR TRUE COPY







A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: THE NETHERLANDS
This public document
2. has been signed by **K.A. Verkerk**
3. acting in the capacity of notary at **Arnhem**
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary

Certified

5. at Arnhem 6. on 10 February 2010
7. by the clerk of the court (Rechtbank)
8. no. **10/178**
9. Seal/stamp:

10. Signature:
S.R. Noltén



TRADUCCIÓN OFICIAL DE LOS SIGUIENTES DOCUMENTOS: PODER DE ABOGADO otorgado por la Compañía TEIJIN ARAMID B.V., a la Firma de Abogados Cárdenas y Cárdenas de Bogotá - Colombia, firmado por Johannes Adrianus Roos y Johannes Gerardus Föllings, Gerente R&T y Director Financiero/CFO, de dicha Compañía, con fecha del 27 de enero de 2010. PODER DE ABOGADO NOTARIAL KAV - 20100028/2, con fecha del 10 de febrero de 2010, firmado por Karen Astrid Verkerk, Notario Civil en Arnhem (Los Países bajos). APOSTILLA DE LA CONVENCIÓN DE LA HAYA No. 10/178, con fecha del 10 de febrero de 2010, firmada por S. R. Nolten.

Traducción realizada por Martha Sofía Sarmiento Solano, Traductora e Intérprete Oficial Español - Inglés - Español, nombrada para el cargo mediante Resolución del Ministerio de Justicia, N° 835, del 3 de mayo de 1988.

COLOMBIA -

PODER DE ABOGADO

En la ciudad de _____ a los ____ días del mes de _____ del año dos mil diez (2010) ante mí, _____, Notario Público, compareció _____, mayor de edad, y con domicilio en _____, quien declaró lo siguiente:

PRIMERO: Que él/ella actúa en calidad de _____ de **TEIJIN ARAMID B.V.**, una Compañía legalmente constituida y en existencia de acuerdo con las leyes de _____ y con domicilio en Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (NL), de acuerdo con lo que se evidencia en los documentos que he examinado.

SEGUNDO: Que haciendo uso de las facultades del cargo arriba mencionado, él/ella otorga Poder de Abogado, especial, amplio y suficiente a **DARÍO CÁRDENAS NAVAS**, y/o **LUZ HELENA ADARVE GÓMEZ**, y/o a **EDUARDO CÁRDENAS CABALLERO**, y/o a **BERNARDO P. CÁRDENAS MARTÍNEZ**, y/o a **JUANITA ACOSTA GÓMEZ**, y/o a **JULY GALINDO QUINTERO**, abogados registrados quienes trabajan para la firma **CÁRDENAS & CÁRDENAS-ABOGADOS**, con sede en la Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9, en Bogotá, D.C., Colombia, para que gestionen en Colombia ante las Oficinas y Autoridades correspondientes la obtención de registros de marca, patentes, modelos de

utilidad, dibujos y diseños industriales, depósitos de nombres y enseñas comerciales, como también para el procesamiento de renovaciones, cesiones, cambios de nombre o domicilio del titular, acciones de cancelación, renunciaciones y licencias de lo arriba mencionado, propósitos para los cuales se les otorga poder para que lleven a cabo ante dichas autoridades todas las acciones necesarias para los propósitos indicados, como radicar solicitudes, hacer declaraciones, reclamaciones, formular descripciones, realizar enmiendas o modificaciones, interponer recursos de oposición y apelaciones; pagar todos los impuestos y cuotas y hacer cualquier otro pago establecido por ley; recibir todos los documentos y dineros y emitir el descargo correspondiente; cumplir con cualquier otro requerimiento y tomar, en general, todas las medidas que consideren apropiadas y oportunas para defender y proteger la Propiedad Industrial de la Compañía en el evento de infracciones, oposiciones, procesos para cancelación o anulación, imposición de sanciones, presentar antecedentes ante las Cortes y Tribunales. Además, quedan facultados para comparecer como demandantes o demandados ante Jueces competentes, también se les da poder para negociar, solicitar arbitraje, ceder, recibir, dimitir, rescindir o desistir, apelar, ratificar y todos los poderes legales adicionales que sean necesarios. También se declara que a partir de ahora todas las acciones que realicen dichos abogados respaldando este Poder de Representación y para beneficio de la Compañía son buenas y válidas. Adicionalmente se les otorga facultades para sustituir este Poder y si es necesario revocar dichas sustituciones.

TERCERO: Con el propósito de cumplir con los artículos 597 y 543 del Código Colombiano de Comercio, dichos abogados quedan facultados para recibir notificaciones judiciales y designar abogados judicial y extrajudicialmente.

MARTHA SOFÍA SARMIENTO SOLANO - TRADUCTORA OFICIAL
Carrera 11D # 124 - 51 Apto. 510 Int. 2 - (57-1) 2139034 Bogotá - Colombia
E-mail: mssarmiento2@yahoo.com

Martha S. Sarmiento S.
Martha S. Sarmiento S.

Traductora Oficial Juramentada
Resolución No. 835 Minjusticia

FIRMADO EN Arnhem, EL 27 de enero de 2010

Por: Firmas Autógrafas

J.A. Roos

Gerente R&T

J.G. Föllings

Director Financiero/CFO

NOTARIO PÚBLICO (Firma)

(ESTE DOCUMENTO SE DEBE LEGALIZAR A TRAVÉS DE APOSTILLA)



KAV – 20100028/2
Poder de Abogado Notarial

Hoy, el décimo día del mes de febrero del año dos mil diez, comparecieron ante mí, Karen Astrid Verkerk, Notario Civil en Arnhem (Los Países bajos), denominado de aquí en adelante como: "Notario":-----

1. El Señor Johannes Adrianus Roos, nacido en Nijmegen (Los Países Bajos) el ocho de junio de mil novecientos cincuenta y nueve, identificado con el Pasaporte Holandés número NT15HHF65, casado y residente en el 7009 MP Doetinchem, Bonifaciusstraat 64 (Los Países Bajos);-----
2. El Señor Johannes Gerardus Föllings, nacido en Nijmegen (Los Países Bajos) el siete de agosto de mil novecientos cincuenta y cuatro, identificado con el Pasaporte Holandés número NL6089605, casado y residente en el 7002 AH Doetinchem, de Jongstraat 7 (Los Países Bajos); quienes actúan de manera conjunta y autorizada como Director y Abogado General de-hecho y como tal representan a **Teijin Aramid B.V.**, una Compañía de Responsabilidad Limitada (*besloten Vennootschap*) incorporada bajo las leyes de Los Países Bajos, y con oficina registrada en el 6824 BM Arnhem, Velperweg 76, y con sede estatutaria en Arnhem, registrada ante la Cámara de Comercio para Centraal Gelderland bajo el número 09109421.-----

Estas personas declararon:

- (A) Que ellos actúan de acuerdo con las funciones de su cargo en **Teijin Aramid B.V.**, Compañía establecida y existente de acuerdo con las leyes de Los Países Bajos, y con domicilio en Velperweg 76, NL 6824 BM Arnhem (The Netherlands/ Los Países Bajos), como se evidencia en los documentos que yo, como Notario, he examinado;-----
- (B) Que haciendo uso de las facultades de los cargos arriba mencionados, ellos otorgan Poder de Abogado, especial, amplio y suficiente a **DARÍO CÁRDENAS**

9
Martha S. Sarmiento S.

MARTHA SOFÍA SARMIENTO SOLANO - TRADUCTORA OFICIAL
Carrera 11D # 124 - 51 Apto. 510 Int. 2 - (57-1) 2139034 Bogotá - Colombia
E-mail: mssarmiento2@yahoo.com

Martha S. Sarmiento S.
Traductora Oficial Juramentada
Resolución No. 835 Minjusticia

- 2

NAVAS, y/o LUZ HELENA ADARVE GÓMEZ, y/o a EDUARDO CÁRDENAS CABALLERO, y/o a BERNARDO P. CÁRDENAS MARTÍNEZ, y/o a JUANITA ACOSTA GÓMEZ, y/o a JULY GALINDO QUINTERO, abogados registrados quienes trabajan para la firma CÁRDENAS & CÁRDENAS-ABOGADOS, con sede en la Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9, en Bogotá, D.C., Colombia, para que gestionen en Colombia ante las Oficinas y Autoridades correspondientes la obtención de registros de marca, patentes, modelos de utilidad, dibujos y diseños industriales, depósitos de nombres y enseñas comerciales, como también para el procesamiento de renovaciones, cesiones, cambios de nombre o domicilio del titular, renunciaciones y licencias de lo arriba mencionado, propósitos para los cuales se les otorga poder para que lleven a cabo ante dichas autoridades todas las acciones necesarias para los propósitos indicados, como radicar solicitudes, hacer declaraciones, reclamaciones, formular descripciones, realizar enmiendas o modificaciones, interponer recursos de oposición y apelaciones; pagar todos los impuestos y cuotas y hacer cualquier otro pago establecido por ley; recibir todos los documentos y dineros y emitir el descargo correspondiente; cumplir con cualquier otro requerimiento y tomar, en general, todas las medidas que consideren apropiadas y oportunas para defender y proteger la Propiedad Industrial de la Compañía en el evento de infracciones, oposiciones, procesos para cancelación o anulación, imposición de sanciones, presentar antecedentes ante las Cortes y Tribunales. Además, quedan facultados para comparecer como demandantes o demandados ante Jueces competentes, también se les da poder para negociar, solicitar arbitraje, ceder, recibir, dimitir, rescindir o desistir, apelar, ratificar y todos los poderes legales adicionales que sean necesarios. También se declara que a partir de ahora todas las acciones que realicen dichos abogados respaldando este Poder de Representación y para beneficio de la Compañía son buenas y válidas. Adicionalmente se les

Martha S. Sarmiento S.
Martha S. Sarmiento S.

MARTHA SOFÍA SARMIENTO SOLANO - TRADUCTORA OFICIAL
Carrera 11D # 124 - 51 Apto. 510 Int. 2 - (57-1) 2139034 Bogotá - Colombia
E-mail: mssarmiento2@yahoo.com

Traductora Oficial Juramentada
Resolución No. 835 Minjusticia

- 3

otorga facultades para sustituir este Poder y si es necesario revocar dichas sustituciones.

(C) Que con el propósito de cumplir con los artículos 597 y 543 del Código Colombiano de Comercio, dichos abogados quedan facultados para recibir notificaciones judiciales y designar abogados judicial y extrajudicialmente.-----

FIN-----

Conozco a las personas que comparecieron ante mí, como Notario Civil.-----

----- ESTA ESCRITURA

Se ejecutó en Arnhem, en la fecha declarada al principio de esta Escritura. A las personas que comparecieron se les ha suministrado un breve resumen de los contenidos de esta Escritura. Además, se les ha señalado las consecuencias que surgen de esta Escritura para ellos.-----

Ellos declararon que tenían conocimiento sobre los contenidos de esta Escritura y manifestaron estar de acuerdo. -----

Inmediatamente después de su lectura, esta Escritura fue firmada por las personas que comparecieron y por mi, Notario Civil.

Firmado:

EXPEDIDO COMO COPIA VERDADERA

Firma Autógrafa

Sello Oficial del Notario en color rojo:

Mr. K. A. VERKERK
NOTARIO EN ARNHEM

Apostilla

(Convención de La Haya, 5 de octubre de 1961)

1. País: **LOS PAISES BAJOS**

Este documento Público

2. ha sido firmado por: **K. A. Verkerk**

3. actuando en calidad de **Notario en Arnhem**

4. Lleva el sello / estampilla de **Dicho Notario**

CERTIFICADO

5. En: **Arnhem**

6. El: **10 de febrero de 2010**

7. Por: **El Secretario del Tribunal (Rechtbank)**

8. Bajo el número: **10/178**

9. Lleva Sello / Estampilla : **Sello en idioma Holandes**

10. Firmado por: **S. R. Nolten** (Firma Autógrafa)

CERTIFICO QUE ESTA ES UNA TRADUCCIÓN FIEL DEL INGLÉS AL ESPAÑOL DE LOS DOCUMENTOS QUE HE TENIDO A LA VISTA; QUE SOY TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL ACREDITADA POR RESOLUCIÓN N° 835 DEL 3 DE MAYO DE 1988 DEL MINISTERIO DE JUSTICIA Y QUE ESTOY REGISTRADA ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA.

Bogotá, 28 de febrero de 2010.



Martha S. Sarmiento S.

**Traductora Oficial Juramentada
Resolución No. 835 Minjusticia**

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES

NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

155852
W. O. Sarmiento
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

2010 MAR -6 A 8:48

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

☐

Patente de Invención

☐

Patente modelo de utilidad

☒

PCT

(21) No De solicitud	(51) int. Cl:
(22) Fecha de solicitud	(71) Solicitante (s) TEIJIN ARAMID B.V. / BARRDAY INC.
(30) Prioridad	(72) Inventor (es) Marc-Jan De Hass; Alex Van Nore Vincent Van Bommel; Ramon Van Rooij; Nicola Cunningham; Chinkalben Patel
(31) No Prioridad 61/433,778 – 11151239.8	
(32) Fecha 18.01.2011 – 18.01.2011	
(33) País US - EP	(74) Apoderado (s) LUZ HELENA ADARVE GOMEZ
(54) Título ARTICULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE ESTIRENO BUTADIENO Y PROCESO PARA FABRICAR DICHO ARTÍCULO	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite de inicio Fase Nacional 18.08.2013	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 18.01.2012 No de Solicitud PCT PCT/EP2012/050701	(87) Publicación internacional Fecha 26.07.2012 No Publicación WO 2012/098154 A1

Resumen reivindicación (es):
Se presenta un artículo resistente a proyectiles que comprende una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprende una red de fibras, en donde las fibras tienen una resistencia de por lo menos 800 mN/tex (1100 MPa) de acuerdo con ASTM D 7269-07 y un material de matriz, en donde el material de matriz comprende una mezcla que comprende
- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno,
- y por lo menos un agente de pegajosidad.

En comparación con un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad el artículo de acuerdo con la invención comprende una mayor adhesión entre las capas fibrosas en el estado no envejecido y envejecido y una menor captación de agua después de remojo en agua. El artículo adicionalmente comprende una placa de metal o cerámica que exhibe mínima o incluso ninguna deslaminación de las capas fibrosas después de ataque balístico. En contraste un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno exhibe deslaminación interna (muy fuerte) de la capas fibrosas y el artículo de la misma construcción con la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, pero sin el agente de pegajosidad como el material de matriz exhibe poca deslaminación.

	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO										12	
	DIVISION DE NUEVAS CREACIONES											
	TARJETA DE ARCHIVO PROPIETARIOS											
	PATENTE DE INVENCION						PCT	X	MODELO DE UTILIDAD			DISEÑO INDUSTRIAL
(21) No de solicitud:						(22) Fecha de solicitud:						
(51) Clasificación Internacional:												
(71) Solicitante(s) TEIJIN ARAMID B.V. / BARRDAY INC.												
(72) Inventor(es) Marc-Jan De Hass; Alex Van Norel; Vincent Van Bommel; Ramon Van Rooij; Nicolas Cunningham; Chinkalben Patel												
(74) Apoderado: LUZ HELENA ADARVE GOMEZ												
(30) Prioridad		(31) No Prioridad			(32) Fecha			(33) País				
		61/433,778			18.01.2011			US				
		11151239.8			18.01.2011			EP				
(85) Fecha inicio fase nacional: 18.08.2013												
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT												
Fecha de presentación de la solicitud: 18.01.2012												
No de solicitud: PCT/US2012/050701												
(54) Título ARTICULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE ESTIRENO BUTADIENO Y PROCESO PARA FABRICAR DICHO ARTÍCULO												13

	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO										13
	DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES										
	TARJETA DE ARCHIVO TEMÁTICO										
	PATENTE DE INVENCION			PCT	X	MODELO DE UTILIDAD			DISEÑO INDUSTRIAL		

(21) No de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:			
(71) Solicitante(s) TEIJIN ARAMID B.V. / BARRDAY INC.					
(72) Inventor (es) Marc-Jan De Hass; Alex Van Norel; Vincent Van Bommel; Ramon Van Rooij; Nicolas Cunningham; Chinkalben Patel					
(74) Apoderado: LUZ HELENA ADARVE GOMEZ					
(30) Prioridad	(31) No Prioridad	(32) Fecha	(33) País		
	61/433,778	18.01.2011	US		
	11151239.8	18.01.2011	EP		
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 18.08.2013		(87) Publicación internacional:			
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 27.06.2012			
Fecha de presentación de la solicitud: 18.01.2012		No Publicación: WO 2012/098154 A1			
No de Solicitud PCT/EP2012/050701					
(54) Título: ARTICULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE ESTIRENO BUTADIENO Y PROCESO PARA FABRICAR DICHO ARTÍCULO					
(57) Resumen: Se presenta un artículo resistente a proyectiles que comprende una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprende una red de fibras, en donde las fibras tienen una resistencia de por lo menos 800 mN/tex (1100 MPa) de acuerdo con ASTM D 7269-07 y un material de matriz, en donde el material de matriz comprende una mezcla que comprende - por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, - y por lo menos un agente de pegajosidad. En comparación con un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad el artículo de acuerdo con la invención comprende una mayor adhesión entre las capas fibrosas en el estado no envejecido y envejecido y una menor captación de agua después de remojo en agua. El artículo adicionalmente comprende una placa de metal o cerámica que exhibe mínima o incluso ninguna deslaminación de las capas fibrosas después de ataque balístico. En contraste un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno exhibe deslaminación interna (muy fuerte) de la capas fibrosas y el artículo de la misma construcción con la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, pero sin el agente de pegajosidad como el material de matriz exhibe poca deslaminación.					

14

14

**ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE
ESTIRENO BUTADIENO Y PROCESO PARA FABRICAR DICHO ARTÍCULO**

Descripción:

5 La presente invención se relaciona con un artículo resistente a proyectiles y con un proceso para fabricar dicho artículo.

El documento WO 2008/077605 describe una lámina resistente a proyectiles que comprende una pila de por lo menos 4
10 monocapas, cada monocapa contiene fibras de refuerzo orientadas unidireccionalmente con una resistencia a la tracción de entre 3.5 y 4.6 GPa, la dirección de fibra en cada monocapa se gira con respecto a la dirección de fibra en una monocapa adyacente, una densidad de área de una monocapa
15 de por lo menos 25 g/m² y a lo sumo 20% de masa de un material de matriz seleccionado preferiblemente del grupo de poliuretanos, polivinilos, poliacrílicos, poliolefinas, copolímeros de bloque de poliisopreno-poli-etileno-butileno-poliestireno o copolímeros de bloque de poliisopreno-
20 poliisopreno-poliestireno. El último copolímero de bloque se utiliza en el ejemplo del documento WO 2008/077605 y por lo tanto, se prefiere especialmente.

Sin embargo, se presenta una demanda de láminas resistentes a
25 proyectiles con una mayor adhesión entre las monocapas no solo en el estado no envejecido de la lámina resistente a proyectiles sino también después del envejecimiento de la lámina en un clima con valores de temperatura elevados y

15

humedad relativa y/o en una atmósfera químicamente degradante, por ejemplo en una atmósfera de oxígeno.

Adicionalmente, se presenta una demanda para láminas
5 resistentes a proyectiles con una menor captación de agua después de remojo en agua.

Finalmente, si la lámina resistente a proyectiles se une a una placa de metal o cerámica, se presenta una demanda para
10 una mayor integridad estructural de las monocapas detrás de la placa después de un ataque balístico desde el lado de la placa. Por lo tanto, se presenta una demanda para un menor grado de deslaminación entre las monocapas detrás de la placa después de un ataque balístico.

15

Se resuelven dichos problemas mediante un artículo resistente a proyectiles que comprende una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprende una red de fibras, en donde las fibras tienen una resistencia de por lo menos 800
20 mN/tex (1100 MPa) de acuerdo con ASTM D 7269-07 y un material de matriz, en donde el material de matriz comprende, preferiblemente consiste de una mezcla que comprende

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno y
- 25 - por lo menos un agente de pegajosidad.

De forma sorprendente, el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención exhibe una

considerablemente mayor adhesión entre las monocapas no solo en el estado no envejecido del artículo sino también después de envejecimiento a largo plazo del artículo en un clima a valores de temperatura elevados y humedad relativa y/o en una atmósfera químicamente degradante, por ejemplo en una atmósfera de oxígeno en comparación con un artículo resistente a proyectiles de la misma construcción pero con un material de matriz sin un agente de pegajosidad.

- 10 Adicionalmente, de forma sorprendente el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención exhibe una considerablemente menor captación de agua después de remojo en agua en comparación con un artículo resistente a proyectiles de la misma construcción pero con un material de
- 15 matriz sin agente de pegajosidad.

- Finalmente, si de acuerdo con una realización preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención se forma la pluralidad de capas fibrosas en un panel y el panel
- 20 se une a una placa de metal o cerámica lo que resulta en un artículo duro resistente a proyectiles, se observa mínima o ninguna deslaminación de las capas fibrosas después de ataque balístico, mientras que un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin un agente de pegajosidad
- 25 exhibe un mayor grado de deslaminación de las capas fibrosas. Por lo tanto, el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención exhibe una mayor integridad estructural entre las capas fibrosas en comparación con un

artículo resistente a proyectiles de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad. La integridad estructural sorprendentemente alta de las capas fibrosas en el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención se puede lograr en realizaciones preferidas del artículo de la invención junto con una capacidad antibalística del artículo de la invención medida como valores v_{50} que tanto en el estado no envejecido como envejecido, es decir después de envejecimiento a largo plazo del artículo de la invención a valores de temperatura elevados y humedad relativa son muy similares o incluso idénticos en comparación con los valores v_{50} respectivos de un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad. Como se mencionó anteriormente el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención que comprende una placa de metal o de cerámica exhibe mínima o incluso ninguna deslaminación de las capas fibrosas después del ataque balístico. En contraste con un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno exhibe deslaminación interior (muy fuerte) de las capas fibrosas y el artículo de la misma construcción con la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, pero sin el agente de pegajosidad ya que el material de matriz exhibe ligera deslaminación.

Dentro del alcance de la presente invención el término "capas fibrosas" significa capas, que comprenden fibras como uno de

sus constituyentes.

Dentro del alcance de la presente invención el término "fibras" significa un cuerpo alargado, cuya dimensión longitudinal es mucho mayor que las dimensiones transversales de ancho y espesor. De acuerdo con lo anterior, las "fibras" incluyen fibras de monofilamento, fibras de multifilamento, cintas, bandas, fibras discontinuas e hilos elaborados de una o más de las anteriores. "Fibras" especialmente preferidas significan hilos de multifilamento. Las secciones transversales de las "fibras" que se van a utilizar en la presente invención pueden variar ampliamente. Pueden ser circulares, planas u oblongas en la sección transversal. También pueden ser de forma irregular o regular que tienen uno o más lóbulos regulares o irregulares que se proyectan desde el eje longitudinal de por ejemplo un filamento. Preferiblemente las "fibras" exhiben una sección transversal sustancialmente circular.

20 Dentro del alcance de la presente invención el término "una pluralidad de capas fibrosas" significa por lo menos dos capas fibrosas. Sin embargo, dependiendo de la intensidad del ataque balístico el artículo resistente a proyectiles de la presente invención tiene que soportar, la serie de capas
25 fibrosas que constituyen la pluralidad de capas fibrosas que pueden ser seleccionadas por aquellos expertos en la técnica y que conocen la presente invención. Para muchas situaciones de ataque balístico es suficiente una serie de capas fibrosas

preferiblemente que varía de 2 a 250 y más preferiblemente que varía de 10 a 100.

Dentro del alcance de la presente invención el término "una red de fibras" significa una pluralidad de fibras dispuestas en una configuración predeterminada o una pluralidad de fibras agrupadas para formar un hilo retorcido sin torsión, cuyos hilos se disponen en una configuración predeterminada. La red de fibras puede tener varias configuraciones. Por ejemplo, se pueden formar las fibras o hilos como un fieltro u otro no tejido, urdido o tejido en una red, o formado en una red mediante cualesquier técnicas convencionales.

De acuerdo con una configuración de red particularmente preferida la red de fibras tiene un alineamiento unidireccional de las fibras, es decir las fibras se alinean unidireccionalmente de tal manera que están sustancialmente paralelas entre sí a lo largo de una dirección de fibra común.

20

Las fibras útiles para formar la red de fibras en el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención son aquellas que tienen una resistencia de por lo menos 1100 MPa de acuerdo con ASTM D 7269-07. Entre dichas fibras se prefieren las fibras de aramida. Dentro del alcance de la presente invención el término "fibras de aramida" significa fibras producidas a partir de una poliamida aromática como el polímero que forma fibras. En dicho polímero que forma fibras

por lo menos 85% de los enlaces de amida (-CO-NH-) se unen directamente en dos anillos aromáticos. Se prefieren especialmente las poliamidas aromáticas p-aramidas. Entre las p-aramidas la poli(p-fenileno tereftalamida) es la más preferida. La poli(p-fenileno tereftalamida) resulta de la polimerización mol:mol de la p-fenileno diamina y el dicloruro de ácido tereftálico. Las fibras que consisten por ejemplo de hilos de multifilamento elaborados de poli(p-fenileno tereftalamida) se pueden obtener bajo el nombre comercial Twaron® de Teijin Aramid (NL).

Las fibras de aramida adicionales útiles para formar la red de fibras en el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención son aquellas formadas de un copolímero aromático como el polímero que forma fibras. En dicho copolímero aromático, el p-fenileno diamina y/o dicloruro de ácido tereftálico se sustituye parcial o completamente por otras diaminas aromáticas y/o cloruros de ácido dicarboxílico.

Dentro del alcance de la presente invención el término "material de matriz" significa un material, que en particular une las fibras dentro de una única capa fibrosa con otra y por lo tanto estabiliza la única capa fibrosa.

El material de matriz del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención exhibe un material de matriz, en donde el material de matriz consiste una mezcla

que comprende

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, es decir un copolímero en donde los parámetros de copolimerización de estireno y butadieno determinan una secuencia aleatoria de estireno y butadieno en la cadena de copolímero y
- por lo menos un agente de pegajosidad.

Adicionalmente dicha mezcla puede comprender auxiliares de formulación utilizados por los fabricantes de la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno y del agente de pegajosidad. Por ejemplo, por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno y/o por lo menos un agente de pegajosidad pueden comprender uno o más tensoactivos. Adicionalmente, por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno y/o por lo menos un agente de pegajosidad pueden comprender pequeñas cantidades de un agente de humectación, agente desespumante, antioxidantes, estabilizadores UV y secuestrantes de radicales libres.

En una realización preferida del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada En dicha realización preferida la mezcla que se compone del material de matriz del artículo resistente a proyectiles de la invención contiene por lo menos una resina de copolímero

aleatorio de estireno butadieno carboxilada.

Dentro del alcance de la presente invención el término "por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada" significa por lo menos un copolímero que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno, butadieno y opcionalmente un tercer monómero, en donde una menor parte va a ser cuantificada por debajo de ya sea el estireno y/o el butadieno y/o el tercer monómero contiene por lo menos un grupo carboxílico. Por lo tanto, el término "por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada" comprende varias realizaciones preferidas, que se describen en lo siguiente.

15 En una primera realización preferida la resina es un copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno, en donde una menor parte del estireno contiene por lo menos un grupo carboxílico.

20 En una segunda realización preferida la resina es un copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno, en donde una menor parte del butadieno contiene por lo menos un grupo carboxílico.

25 En una tercera realización preferida la resina es un copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno, en donde una menor parte del estireno y el butadieno contienen por lo menos un grupo

carboxílico.

En una cuarta realización preferida la resina es un copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno y un tercer monómero, en donde una menor parte del tercer monómero contiene por lo menos un grupo carboxílico. El tercer monómero se selecciona del grupo que consiste de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente. El ácido carboxílico insaturado etilénicamente seleccionado puede ser un ácido monocarboxílico o un ácido policarboxílico o una mezcla de dichos ácidos. Preferiblemente el ácido tiene una cadena de 2 a 10 átomos de carbono, es decir átomos de C que forman una cadena C₂₋₁₀, que contiene la insaturación etilénica. El átomo de carbono del ácido carboxílico no se incluye en dicha cadena de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos preferidos son ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico. Ejemplos de ácidos policarboxílicos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido 3-butenio 1,2,3-tricarboxílico.

En una quinta realización preferida la resina es un copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno y un tercer monómero, en donde una menor parte del estireno y el tercer monómero contienen por lo menos un grupo carboxílico.

En una sexta realización preferida la resina es un

copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno y un tercer monómero, en donde una menor parte del butadieno y el tercer monómero contienen por lo menos un grupo carboxílico.

5

En una séptima realización preferida la resina es un copolímero, que se ha sintetizado al copolimerizar los monómeros estireno y butadieno y un tercer monómero, en donde una menor parte del estireno, el butadieno y el tercer monómero contienen por lo menos un grupo carboxílico.

10

En una octava realización preferida por lo menos una resina de estireno butadieno carboxilada es una mezcla de por lo menos un copolímero que pertenece a la primera, segunda o tercera realización y por lo menos un copolímero que pertenece a la cuarta, quinta, sexta y séptima realización.

15

En cada una de las realizaciones preferidas descritas anteriormente el término "grupo carboxílico" significa un grupo de ácido carboxílico, que está presente

20

- ya sea en la forma neutra -COOH
- o en la forma aniónica que se puede presentar como -COO^- H^+ o como una sal $\text{-COO}^- \text{M}^+$,
en donde M^+ es un metal catiónico.

25

Como se indicó anteriormente, en todas las realizaciones de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada el porcentaje en peso (% en peso) del

monómero que lleva por lo menos un grupo carboxílico con respecto al respectivo copolímero es generalmente bajo y por ejemplo está entre 0.05% en peso y 10% en peso y puede estar en el rango de 5% en peso o menos por debajo de 0.05% en peso. O el porcentaje en peso puede estar en el rango de 1% en peso o menos de $\geq 0.05\%$ en peso.

En todas las realizaciones de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada el nivel de carboxilación, cl, que se calcula utilizando el peso seco de los grupos de ácido carboxílico (COOH) en el copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilado, w_{COOH} , y el peso seco de los monómeros en la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada, $w_{monómero}$, mediante la fórmula

$$cl = (w_{COOH}/w_{monómero}) \cdot 100 (\%)$$

está preferiblemente en el rango desde 0.05% hasta 15.0%, más preferiblemente en el rango desde 0.05% hasta 10.0% y más preferido en el rango desde 0.05% hasta 5.0%.

20

En todas las realizaciones de por lo menos una resina de copolímero de estireno butadieno carboxilada dicho copolímero es un copolímero aleatorio, es decir un polímero en donde la secuencia del estireno, el butadieno y del tercer monómero opcional es una secuencia estadística definida por los parámetros de copolimerización de la respectiva bi- o ter-copolimerización.

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada, es decir una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que no contiene grupos carboxílicos.

Po lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno que - además de por lo menos un agente de pegajosidad - se utiliza para fabricar el material de matriz del artículo resistente a proyectiles de la presente invención y que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada exhibe una temperatura de transición vítrea T_g que preferiblemente está en el rango entre -70°C y 100°C , más preferido en el rango entre -50°C y 30°C , y más preferido en el rango entre -30°C y 20°C .

Dentro del alcance de la presente invención el término "por lo menos un agente de pegajosidad" significa por lo menos un compuesto químico en el material de matriz del artículo resistente a proyectiles y que se distribuye de forma homogénea en dicho material de matriz, proporcionando de este modo pegajosidad al material de matriz. Y dentro del alcance de la presente invención el término "distribuido en forma homogénea en dicho material de matriz" significa que la concentración de por lo menos un agente de pegajosidad en

cada elemento de volumen del material de matriz es el mismo.

En una realización preferida del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el agente de pegajosidad se selecciona del grupo que consiste de

5

- resinas de colofonia que se derivan de cualquiera de los troncos de árboles (resina de madera), savia (colofonia de goma) o subproductos del proceso para fabricar papel (colofonia de aceite de resina),

10

- en donde las resinas de colofonia pueden ser
- ésteres de colofonia obtenidos por la reacción entre ácidos de colofonia y alcoholes,

- ésteres de colofonia hidrogenados obtenidos mediante hidrogenación de la materia prima de ácido de colofonia

15

- resinas de colofonia dimerizadas obtenidas a partir de ácidos de colofonia de dimerización o

- resinas de terpeno derivadas de materias primas de terpeno o bien de fuentes de madera o de frutas cítricas o

20

- resinas de hidrocarburo disponibles de Neville Chemical Company, EE.UU. bajo diversas designaciones, tales como NP-10, NP-25, y FN-175.

En una realización preferida del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el agente de pegajosidad está presente en el material de matriz en un porcentaje en peso con respecto al peso de resina de material de matriz que varía de 1% en peso a 20% en peso, más

25

preferido de 1.5% en peso a 10% en peso y más preferido de 2% en peso a 6% en peso. Si dicho porcentaje en peso del agente de pegajosidad está por debajo de 1% en peso de la manipulación de la única capa fibrosa durante la fabricación del artículo resistente a proyectiles de la presente invención puede llegar a ser más complicado. Por ejemplo, si una capa fibrosa comprende un alineamiento unidireccional de fibras, dicho alineamiento puede llegar a ser inestable dentro de la única capa. Si dicho porcentaje en peso del agente de pegajosidad está por encima del 20% en peso, el artículo resistente a proyectiles puede llegar a ser demasiado rígido y se pierden las ventajas de la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada.

15 La mezcla de

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, y
- 20 - por lo menos un agente de pegajosidad que se utiliza para fabricar el material de matriz del artículo resistente a proyectiles de la presente invención se puede aplicar en la forma de una emulsión o en la forma de una dispersión, por ejemplo como una dispersión de látex. El
- 25 medio de la emulsión o dispersión puede ser un medio orgánico o preferiblemente es un medio a base de agua.

Si la mezcla de

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, y

- 5 - por lo menos un agente de pegajosidad
- se utiliza en la forma de una emulsión, la emulsión puede haber sido preparada al utilizar un agente de emulsificación seleccionado de ácidos aniónicos, catiónicos, no iónicos, grasos o jabón de ácido de colofonia como un agente de
- 10 emulsificación.

En la preparación de dicha mezcla se practica preferiblemente la siguiente secuencia de mezclado:

- 15 Etapa 1: se proporciona una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, por ejemplo como una emulsión.

- 20 Etapa 2: Opcionalmente otro copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, por ejemplo como una emulsión, se mezcla con la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno de la etapa 1.

25

Etapa 3: por lo menos un agente de pegajosidad, por ejemplo como una dispersión o emulsión a base de agua, se agrega a las resinas de copolímero aleatorio de estireno butadieno de

la etapa 2 con agitación.

Etapa 4: Opcionalmente por lo menos un agente de reticulación se agrega a la mezcla de [resinas de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxiladas o no carboxiladas//agentes de pegajosidad].

Por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, y por lo menos un agente de pegajosidad, por ejemplo la emulsión o dispersión que contiene dicha por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno y por lo menos un agente de pegajosidad, puede comprender un agente de reticulación que en la presencia opcional de una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada puede reaccionar con el ácido carboxílico tal como una resina amino, una melamina metilada, resina de melamina formaldehído o una dihidrazida. Si por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada y por lo menos un agente de pegajosidad se aplica en la forma de una dispersión a base de agua, por ejemplo se puede utilizar el agente de reticulación Cymel[®] 385 disponible de Cytec (Woodland Park, NJ, EE.UU.).

25

De lo anterior se hace evidente que en una realización preferida de la presente invención, en donde se ha aplicado un agente de reticulación durante la fabricación del artículo

resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención, la parte de los grupos carboxílicos de la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada que se implica en una reacción de reticulación ya no está
5 presente como -COOH , o como $\text{-COO}^- \text{H}^+$ o como $\text{-COO}^- \text{M}^+$, sino en una forma químicamente modificada dependiendo del agente de reticulación. Si, por ejemplo, se utiliza una amida como el agente de reticulación, aquellos grupos carboxílicos, que toman parte en la reacción de reticulación, se transfieren en
10 grupos amida. La cantidad de reticulación depende del tipo de agente de reticulación, su concentración y de los valores de temperatura, presión y tiempo aplicado durante la fabricación del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención.

15 En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención incluso sin la presencia de un agente de reticulación adicional durante la fabricación de dicho artículo puede
20 ocurrir reticulación mediante la reacción de por lo menos un grupo carboxílico de por lo menos una cadena de polímero de la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada con por lo menos un grupos carboxílicos de una cadena de polímero adyacente de la resina de copolímero
25 aleatorio de estireno butadieno carboxilada. En este caso puede ocurrir reticulación mediante la formación de puentes anhídrido entre las cadenas adyacentes de la resina de estireno butadieno carboxilada.

Adicionalmente, la emulsión o dispersión de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, y por lo menos un agente de puede comprender pequeñas cantidades de un agente de humectación, agente desespumante, antioxidantes, estabilizadores UV y secuestrantes de radicales libres.

10 En una realización adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el material de matriz puede comprender una primera resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no
15 carboxilada que tiene una primera temperatura de transición vítrea, $T_g(1^{st})$, y una segunda resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada que tiene una segunda temperatura de transición vítrea,
20 $T_g(2^{nd})$, en donde $T_g(1^{st}) > T_g(2^{nd})$. En este caso

- $T_g(1^{st})$ puede estar en un rango, que es preferiblemente de -10° C a 50° C , más preferiblemente en un rango de 0° C a 40° C , y más preferible en un rango de 10° C a 30° C , y
- 25 - $T_g(2^{nd})$ puede estar en un rango, que es preferiblemente de -50° C a -10° C , más preferiblemente en un rango de -40° C a -10° C , y más preferible en un rango de -30° C a -20° C .

En una realización especialmente preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, tiene $T_g(1^{st}) > 0$ y la segunda resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, tiene $T_g(2^{nd}) < 0$.

10

En una realización especialmente preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, tiene $T_g(1^{st}) < 0$ y la segunda resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, tiene $T_g(2^{nd}) < 0$.

20

En una realización especialmente preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, tiene $T_g(1^{st}) > 0$ y la segunda resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, tiene $T_g(2^{nd}) > 0$.

25

En una realización adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el material de matriz comprende por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada y adicionalmente
5 por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada, es decir una resina que no contiene ningún grupo carboxílico. Por ejemplo, adicionalmente dos resinas de estireno butadieno no carboxiladas pueden estar comprendidas por el material de matriz.

10

En realizaciones preferidas del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención, en donde adicionalmente por lo menos está presente una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada,
15 dicha por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada puede estar en el material de matriz como una mezcla con por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada y por lo menos un agente de pegajosidad en la matriz de cada capa
20 fibrosa A de dicho artículo que resulta en una secuencia de las capas fibrosas $(A)_n$ con n que es el número total de capas fibrosas.

Alternativamente, por lo menos una resina de copolímero
25 aleatorio de estireno butadieno no carboxilada puede constituir la matriz completa de una capa fibrosa B, mientras que la capa fibrosa adyacente C no contienen ninguna resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada

en su material de matriz peo consiste de por lo menos un copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilado y por lo menos un agente de pegajosidad. En dicha realización alternativa opcional la resistencia a proyectiles de acuerdo
5 con la presente invención comprende una secuencia de capas fibrosas $(BC)_n$ con n que es el número total de capas fibrosas.

En una realización adicional del artículo resistente a
10 proyectiles de acuerdo con la presente invención el material de matriz comprende por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada y adicionalmente una resina de copolímero aleatorio de butadieno carboxilada aniónica.

15 Las resinas de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxiladas están disponibles por ejemplo de Mallard Creek (EE.UU.) bajo el nombre comercial Rovene[®] y Polymer Latex (Alemania) bajo los nombres comerciales Litex[®] y Lipaton[®].

20 En el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención las fibras tienen un peso w_f , el material de matriz tiene un peso w_m y un porcentaje en peso del material de matriz con respecto a $(w_f + w_m)$ preferiblemente es
25 desde 5% en peso hasta 50% en peso, más preferiblemente desde 10% en peso hasta 30% en peso y más preferiblemente desde 12% en peso hasta 20% en peso.

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente la densidad de área de las fibras en una capa fibrosa única
5 varía de 10 g/m^2 a 250 g/m^2 , más preferible de 60 g/m^2 a 200 g/m^2 y más preferiblemente de 100 g/m^2 a 160 g/m^2 .

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención
10 la densidad total de área de una capa fibrosa única varía de 11 g/m^2 a 350 g/m^2 , más preferible de 60 g/m^2 a 280 g/m^2 y más preferiblemente de 111 g/m^2 a 230 g/m^2 .

En una realización preferida adicional del artículo
15 resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención la pluralidad de capas fibrosas se forma en un panel y el panel se une a una placa de metal o cerámica lo que resulta en un artículo duro resistente a proyectiles que exhibe las propiedades ventajosas descritas anteriormente. Sin embargo,
20 también se pueden ver las propiedades ventajosas del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención, si un panel formado de una pluralidad de capas fibrosas sin que se haya unido a una placa de metal o cerámica se somete a un ataque balístico: Se observa un alto
25 grado de integridad estructural que varía de ninguno a muy poco abultamiento a poco abultamiento con alguna deslaminación en dicho panel.

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención un cedazo que comprende, preferiblemente que consiste de un material termoplástico se sitúa entre las capas fibrosas.

5

En una primera alternativa preferida el cedazo es una malla, en donde el porcentaje del área de las aberturas de malla con respecto al área total del cedazo está en el rango de 40% a 98 %, más preferiblemente en el rango de 65 a 90% y más preferido en el rango de 75 a 85%. Preferiblemente el polímero termoplástico que constituye el cedazo es una poliolefina, una copoliamida o un poliuretano. Preferiblemente el cedazo tiene una densidad de área en el rango de 1 g/m² a 20 g/m², más preferiblemente en el rango de 1 g/m² 10 a g/m² y más preferida en el rango de 2 g/m² a 6 g/m².

20

En una segunda alternativa preferida el cedazo es un vellón que consiste de un material termoplástico, que es preferiblemente un polímero termoplástico, por ejemplo una poliolefina, una copoliamida o un poliuretano.

25

En dichas realizaciones preferidas del artículo resistente a proyectiles de la presente invención que contienen un cedazo entre las capas fibrosas la cantidad de por lo menos un agente de pegajosidad se puede reducir por ejemplo a un grado, que la adhesión entre capas fibrosas adyacentes es la misma como sin un cedazo.

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el material de matriz adicionalmente a por lo menos una
5 resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, y por lo menos un agente de pegajosidad puede comprender por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación con o sin por lo menos
10 un agente de pegajosidad y/o por lo menos una resina acrílica reticulable con o sin por lo menos un agente de pegajosidad.

Un proceso para fabricar un artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención se explicará para una
15 realización preferida, en donde cada capa fibrosa de la pluralidad de capas fibrosas consiste de una red de fibras, que es un alineamiento unidireccional de hilos. En este caso el proceso por lo menos comprende las etapas (1)-(3) descritas en lo siguiente. Con la ayuda de dicha descripción
20 aquellos expertos en la técnica serán capaces de transferir el proceso para fabricar un artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención que incluye redes de fibras diferentes a los alineamientos unidireccionales del hilo, por ejemplo fieltros u otras telas no tejidas y telas
25 urdidas o tejidas.

(1) Fabricación de una capa fibrosa unidireccional única:

Hilos que tienen una resistencia de por lo menos 800

mN/tex (1100 MPa) de acuerdo con ASTM D 7269-07 se alinean unidireccionalmente de tal manera que son sustancialmente paralelos entre sí a lo largo de una dirección de fibra común. Luego los hilos se recubren con un material de matriz que comprende, preferiblemente

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, y
- por lo menos un agente de pegajosidad

con el fin de unir las fibras predominantemente dentro de una capa fibrosa única entre sí y por lo tanto estabilizar la capa unidireccional única con el material de matriz. En realizaciones preferidas de la fabricación de una capa fibrosa unidireccional única los hilos se pueden extender ya sea antes o durante o después de recubrimiento con el material de matriz. El recubrimiento se puede lograr por ejemplo mediante recubrimiento con rodillo inverso, inmersión, pulverización o mediante cualquier otra técnica que sea capaz de estabilizar la capa fibrosa unidireccional única, es decir para adherir las fibras a través del material de matriz dentro de la capa unidireccional. El recubrimiento de matriz puede encapsular parcialmente o completamente las fibras y no necesita ser uniforme a través de una sección transversal de la capa unidireccional. Por ejemplo la concentración de matriz puede ser más alta en la parte superior e inferior

de la capa unidireccional de lo que es hacia el núcleo de la capa unidireccional. También puede tener más material de matriz en la parte superior de la capa fibrosa unidireccional en comparación con la parte inferior de la capa fibrosa unidireccional y viceversa. Después de que la
5 capa fibrosa unidireccional se ha elaborado puede realizar una reacción de reticulación de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, al agregar ya sea un agente
10 de reticulación a dicha por lo menos una resina de estireno butadieno o los grupos carboxílicos de cadenas de polímero adyacentes de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada
15 como se describió anteriormente.

(2) Fabricación de una capa de refuerzo transversal adherente de por lo menos dos capas fibrosas únicas unidireccionales:
20

Dos capas fibrosas unidireccionales que resultan de la etapa (1) se pliegan transversalmente en un ángulo de plegado transversal que varía de 0° a 90° , se prefiere el último.

25 Luego, las dos capas fibrosas unidireccionales plegadas transversales se adhieren entre sí por ejemplo al laminar, presionar o mediante cualquier otro procedimiento que sea capaz de generar la adhesión entre

las dos capas fibrosas unidireccionales para producir una capa de refuerzo transversal de dos capas adherentes. Para este propósito se puede aplicar un rango de temperatura de 50°C a 225°C , un rango de presión de 0.5 a 10 bars y un rango de tiempo de 5 segundos a 200 segundos dependiendo por ejemplo de la pegajosidad del material de matriz aplicado y el agente de pegajosidad seleccionado. Alternativamente, se pueden fabricar más de dos capas fibrosas unidireccionales en una capa de refuerzo transversal adherente. Por ejemplo cuatro capas fibrosas unidireccionales se pueden adherir una a la otra y la capa de refuerzo transversal adherente resultante puede exhibir una secuencia de ángulos de plegados transversales en por ejemplo $(0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ})$ o $(0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ})$ o $90^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ})$ o $(0^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ})$.

Durante la fabricación de la capa de refuerzo transversal adherente se puede realizar una reacción de reticulación de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, ya sea al agregar un agente de reticulación a dicha por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, o los grupos carboxílicos de cadenas de polímero adyacentes de por lo

menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada como se describió anteriormente. Dentro del alcance del proceso de acuerdo con la presente invención el término "durante plegado transversal" significa en cualquier etapa adecuada del procedimiento de plegado transversal, por ejemplo durante el procedimiento de laminación o durante el procedimiento de prensado.

- 10 (3) Fabricación de un panel consolidado y opcionalmente de un artículo resistente a proyectiles:

Se apila una serie de por ejemplo capas de refuerzo transversales de dos capas adherentes que resultan de la etapa (2) suficiente para soportar el ataque balístico destinado y la pila resultante se consolida en un panel por ejemplo con la ayuda de una prensa para resultar en un panel consolidado. La consolidación tiene lugar por ejemplo al presionar en una prensa isostática a temperaturas entre 60° C y 300° C, más preferible entre 120° C y 170° C a una presión mantenida a un valor de por ejemplo 25 bar a 500, preferiblemente de 25 bar a 100 bar durante un tiempo que está por ejemplo entre 15 minutos y 100 minutos. Si está presente un agente de reticulación o si se desarrollará una reacción de reticulación mediante los grupos carboxílicos de cadenas de polímero adyacentes de por lo menos una resina de estireno butadieno carboxilada los valores seleccionados de temperatura, presión y tiempo deben permitir que

ocurra la reacción de reticulación en el grado deseado. Opcionalmente, el panel en la prensa se enfría a aproximadamente 50° C, mientras todavía está bajo presión. El panel consolidado resultante exhibe un lado destinado de ataque balístico y un lado interno. La consolidación se puede desarrollar utilizando las mismas o diferentes capas de refuerzo transversales adherentes. Si se utilizan diferentes capas de refuerzo transversales adherentes las capas de refuerzo transversales adherentes más cercanas hacia el lado destinado al ataque balístico pueden incluir una resina que tiene diferentes propiedades mecánicas, por ejemplo un T_g diferente, que las capas de refuerzo transversales adherentes que están más lejos del lado destinado al ataque balístico. En la última realización las capas de refuerzo transversales adherentes más duras y más rígidas, es decir capas de refuerzo transversales adherentes que tienen una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, con un mayor T_g , se pueden colocar hacia el lado destinado al ataque balístico, mientras que las capas de refuerzo transversales adherentes más duras y más flexibles, es decir capas de refuerzo transversales adherentes que tienen una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada con un menor T_g , se pueden colocar más

lejos del lado destinado de ataque balístico, por ejemplo en el lado interno del panel consolidado.

(4) En cualquier caso el panel consolidado resultante se puede utilizar tal como un artículo resistente a proyectiles o en una etapa de proceso opcional (4) se puede unir a una placa de metal o cerámica para producir un artículo resistente a proyectiles duro.

10 Como se mencionó anteriormente, la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno utilizada en la etapa (1) del proceso de acuerdo con la presente invención puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada.

15 En una realización preferida del proceso de acuerdo con la presente invención en la etapa (1) la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada.

20 En una realización preferida adicional del proceso de acuerdo con la presente invención en la etapa (1) la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada.

25 Como se describió anteriormente una reacción de reticulación de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero

aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, solo se puede comprender en la etapa (1) o solo en la etapa (2) o solo en la etapa (3) del proceso de acuerdo con la presente invención.

5

Sin embargo, en una realización adicional del proceso de acuerdo con la presente invención la reacción de reticulación puede tener lugar en la etapa (1) y en la etapa (2) del proceso de acuerdo con la presente invención. En esta
10 realización una reticulación parcial de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, se realiza en la etapa (1) y en la etapa (2) se completa la reticulación.

15 En todavía una realización adicional del proceso de acuerdo con la presente invención la reacción de reticulación puede tener lugar en cada una de la etapa (1), etapa (2) y etapa (3) del proceso de acuerdo con la presente invención. En esta
20 realización una reticulación parcial de por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, que puede ser una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada o no carboxilada, se puede realizar en la etapa (1), en la etapa (2) el grado de reticulación parcial se puede incrementar adicionalmente y en la etapa (3)
25 se completa la reticulación.

La presente invención se explica en más detalle en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplo comparativo 1**a) Fabricación de una capa fibrosa unidireccional única (1L-UD)**

- 5 Hilos de multifilamento de Poli(p-fenileno tereftalamida) (Twaron® tipo 1000; 3360 dtex f2000; Fabricante: Teijin Aramid, NL) se toman de una cesta y se pasan a través de una caña así alineada sustancialmente paralela a otra. Los hilos sustancialmente paralelos se recubren con una dispersión de
- 10 látex de estireno butadieno acuosa pre-diluida (Rovene® 4019, contenido sólido = 52.0-54.0% en peso, viscosidad = 580 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 25° C); $T_g = + 14^\circ \text{C}$, estireno unido = 62%; Fabricante: Mallard Creek Polymers, USA) utilizando un recubridor de rodillo inverso. La
- 15 dispersión de látex prediluida se obtiene al diluir Rovene® 4019 a un contenido sólido de 25% en peso utilizando agua del grifo. Los hilos propagados y recubiertos se guardan en un papel desprendible recubierto de silicona y se secan al pasar sobre una placa caliente fija a una temperatura de 120° C lo
- 20 que resulta en una capa fibrosa unidireccional única (1L-UD).

La concentración de resina en el 1L-UD es $13 \pm 1\%$ en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso de hilo+ matriz sin humedad, es decir el peso del 1L-UD seco para un contenido de agua de prácticamente 0% en peso, esto significa un contenido de agua muy por debajo de 0.5% en peso. La densidad de área de los hilos de multifilamento de

25

poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La densidad de área total que incluye contenido de humedad en equilibrio del 1L-UD es $130 \pm 10 \text{ g/m}^2$ dependiendo de la carga de resina y contenido de humedad en equilibrio.

5

b1) Fabricación de una capa de refuerzo transversal laminada de dos 1L-UDs

Dos 1L-UD que resultan de a) se pliegan transversalmente en un ángulo de plegado transversal de 90° . Los 1L UD plegados transversales se laminan en un laminador de correa plana que tiene una zona de calentamiento seguido por una zona de presión. En la zona de calentamiento los 1L UD plegados transversales se calientan durante 15 segundos en contacto con 120° C correas calientes y en la zona de presión los 1L UD plegados transversales calientes se presionan a 3.5 bar de presión de rodillo de calandrado y finalmente se enfrían a temperatura ambiente al hacer contacto con correas frías lo que resulta en una capa de refuerzo transversal laminada de dos 1L-UDs.

20

b2) Fabricación de una capa de refuerzo transversal prensada de dos 1L-UDs

Dos 1L-UD que resultan de a) se pliegan transversalmente en un ángulo de plegado transversal de 90° , se colocan en una prensa y se presionan a 130° C y 10 bar durante 20 minutos. Los dos 1L-UDs permanecen en la prensa bajo presión hasta que la prensa se enfría a 50° C . Luego la prensa se abre y se

25

obtiene una capa de refuerzo transversal prensada de dos 1L-UD.

c) Adhesión entre los 1L-UD en las capas de refuerzo transversales de b1) y b2)

La adhesión entre los 1L-UD en las capas de refuerzo transversales que resultan de b1) y b2) se mide directamente como se obtiene del procedimiento de plegado transversal respectivo y la denominada adhesión (0).

10

Una parte de las capas de refuerzo transversales que resultan de b1) y b2) se insertan primero en una cámara aclimatada a 65° C y 80% de humedad relativa durante 27 semanas, luego se retiran de la cámara aclimatada, acondicionada a 20° C y 65% de humedad relativa durante 24 h y finalmente se mide la adhesión entre los 1L-UD en las capas de refuerzo transversales y la denominada adhesión (27).

15

20

Para medir la adhesión entre los 1L-UD en las capas de refuerzo transversales que resultan de b1) y b2) se corta una muestra de la respectiva capa de refuerzo transversal en una dirección de 45° con respecto a los hilos en ambas capas de refuerzo. La dirección de 45° se elige para evitar los hilos individuales en las capas de refuerzo que se van a sujetar mediante dos abrazaderas en forma simultánea. De esta manera sólo se miden la tensión de rasgado en la interfaz entre las dos capas UD y la tensión de rasgado dentro de la capa de refuerzo, pero no las propiedades mecánicas del hilo. La

25

muestra con dimensiones de 50 x 200 mm se coloca en un aparato de ensayo de tracción Instron equipado con abrazaderas planas y una celda de carga de 10 kN. Se aplica una distancia de abrazadera (longitud de calibre) de 100 mm y se mide una curva de tensión-deformación. A partir de esta curva de la carga máxima medida (en N/m) se toma como una medida para el grado de adhesión entre los 1L-UD en las respectivas capas de refuerzo transversales.

10 **d) Captación de agua después de remojo en agua**

La captación de agua de una capa de refuerzo transversal laminada que resulta de b1) se mide directamente como se obtiene del procedimiento de plegado transversal.

15 Para medir la captación de agua la capa de refuerzo transversal laminada que resulta de b1) se pesa primero para producir el peso w_1 y luego se remoja en una solución acuosa de 0.3% en peso de cloruro de sodio durante 24 h a temperatura ambiente seguido por 15 minutos de escurrido bajo temperatura ambiente y humedad relativa, es decir la capa de refuerzo transversal se cuelga durante 15 minutos bajo dichas condiciones. Luego la capa de refuerzo transversal escurrida se pesa para producir el peso w_2 y la captación de agua se calcula de acuerdo con la ecuación (1).

25
$$\text{captación de agua} = ([w_2 - w_1] / w_1) \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

Ejemplo comparativo 2

Se realiza el ejemplo comparativo 2 como el ejemplo

comparativo 1 pero con la diferencia que Rovene 4176[®] se aplica para la dispersión de látex de estireno butadieno carboxilada (contenido sólido = 48-52% en peso, viscosidad = 300 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 25° C); T_g = - 23° C, estireno unido = 50%; Fabricante: Mallard Creek Polymers, USA).

Ejemplo comparativo 3

Se realiza el ejemplo comparativo 3 como el ejemplo comparativo 1 pero con la diferencia que Prinlin[™] B7137 AL se aplica para el material de matriz. Prinlin[™] B7137 AL es una dispersión acuosa de un copolímero de bloque de estireno isopreno estireno que contiene una colofonia, es decir un agente de pegajosidad (contenido sólido = 43% en peso, viscosidad = 250 cps (Brookfield, spindle LV-2, 30 rpm, 23° C); relación de estireno:isopreno = 14:86; Fabricante: Henkel, US). Los resultados de la adhesión directamente después de plegado transversal (adhesión (0)), después de 27 semanas en la cámara climatizada (adhesión (27)) y retención de adhesión se muestran en la tabla 1 para las capas de refuerzo transversal laminadas y en la tabla 2 para las capas de refuerzo prensadas, en donde en la tabla 1 la tabla 2 el término "retención de adhesión" se calcula mediante la ecuación (2).

Retención de adhesión = $[\text{adhesión (27)} / \text{adhesión (0)}] \cdot 100$
(%) (2)

Tabla 1

	Capa de refuerzo transversal laminada con resina	Adhesión (27) (N/m)	Retención de adhesión después de 27 semanas (%)
Ejemplo comparativo 1	Rovene [®] 4019	1890	98
Ejemplo comparativo 2	Rovene [®] 4176	1620	112
Ejemplo comparativo 3	Prinlin [™] B7137 AL	71	6

Tabla 2

	Capa de refuerzo transversal prensada con resina	Adhesión (27) (N/m)	Retención de adhesión después de 27 semanas (%)
Ejemplo comparativo 1'	Rovene [®] 4019	36700	139
Ejemplo comparativo 2'	Rovene [®] 4176	26600	92
Ejemplo comparativo 3'	Prinlin [™] B7137 AL	210	5

- 5 A partir de las tablas 1 y 2 se puede observar que después de 27 semanas en la cámara climatizada las capas de refuerzo transversal prensada y laminada con las resinas de estireno butadieno carboxiladas de los tipos Rovene[®] exhiben una considerablemente mayor adhesión que las capas de refuerzo transversal con la respectiva resina de estireno isopreno estireno Prinlin[™] B7137 AL. La retención de adhesión después de 27 semanas en la cámara climatizada de las capas de

refuerzo transversal con las resinas de estireno butadieno carboxiladas de los tipo Rovene[®] es por lo menos 92%, mientras que la retención de adhesión para las capas de refuerzo transversal con la resina de estireno isopreno estireno PrinlinTM B7137 AL es < 10%.

Los resultados anteriores son bastante más sorprendentes ya que la resina PrinlinTM B7137 AL contiene un agente de pegajosidad, mientras que Rovenes[®] 4019 y 4176 son libres de agente de pegajosidad.

Adicionalmente, 4019 se encuentra que la captación de agua de una capa de refuerzo transversal laminada con Rovene[®] es 8.13% y de una capa de refuerzo transversal laminada Rovene[®] 4176 7.89%, mientras que se encuentra que la captación de agua de una capa de refuerzo transversal laminada con PrinlinTM B7137 AL es 22.9%.

Ejemplo comparativo 4:

20 a) Fabricación de paneles prensados de 8 kg/m²

Se fabrican capas de tela unidireccionales únicas (1L+UDs) como se describe en el ejemplo comparativo 1a). Entre otras cosas esto significa que el Rovene 4019[®] se utiliza como la dispersión de látex de estireno butadieno carboxilado. A partir de los 1L-UD se fabrican capas de refuerzo transversal laminadas como se describe en el ejemplo comparativo 1 b1). Las capas de refuerzo transversales se apilan hasta que se

obtiene un panel con una densidad de área de 8 kg/m². El panel apilado se coloca en una prensa y se presiona a 150° C y 50 bar durante 20 minutos. El panel permanece en la prensa bajo presión hasta que la prensa se enfría a 50° C. Luego la
5 prensa se abre y se obtiene un panel prensado. En esta forma se fabrican seis paneles prensados.

Tres de dichos paneles prensados además se procesan directamente - es decir es un estado no envejecido - en tres
10 artículos resistentes a proyectiles duros como se describe en la parte b) adelante. Los otros tres de dichos paneles prensados se envejecen primero, es decir se almacenan durante 3 meses en una cámara climatizada a 65° C y a una humedad relativa de 80% y luego se procesa adicionalmente en tres
15 artículos resistentes a proyectiles duros como se describe en la parte b) inmediatamente adelante.

b) Fabricación de artículos duros resistentes a proyectiles

Cada uno de los paneles prensados que resultan de a) se une a
20 una placa de impacto frontal con lámina Secure 500 de 4 mm de espesor (500 x 500 mm) disponible de ThyssenKrupp Steel, DE. La densidad de área de la placa de lámina es 32 kg/m². Para la operación de unión el lado de unión del panel se recubre con Sika[®] 209 como tapaporos y luego tanto la placa de lámina
25 y el lado de unión del panel se recubren con Sikaflex[®] 228 ambos disponibles de SIKA Deutschland GmbH, DE.

c) Medición v_{50} de artículos resistentes a proyectiles duros y comportamiento de deslaminación

Los artículos resistentes a proyectiles duros que resultan de b) se evalúan para su capacidad antibalística al medir v_{50} , es decir la velocidad en m/s, en la que se detiene 50% de los proyectiles. Los proyectiles utilizados son de núcleo blando de 7.62 x 51 mm de amenaza nivel 3 NIJ (bola NATO M80) 0° de oblicuidad. La evaluación de v_{50} se describe por ejemplo en MIL STD 662F.

10

Adicionalmente, el comportamiento de deslaminación de los 1L-UD en el panel prensado por detrás de la placa de lámina se evalúa mediante inspección visual. "Deslaminación mínima" significa que se deslaminan menos del 3% de las capas 1L-UD en el panel prensado. "Poca deslaminación" significa que se deslaminan menos del 5% de las capas 1L-UD en el panel prensado. "Deslaminación interna" significa que se deslaminan más del 30% de las capas 1L-UD en el panel prensado. "Deslaminación interna muy fuerte" significa que se deslaminan más del 70% de las capas 1L-UD en el panel prensado.

20

La deslaminación interna e incluso la deslaminación interna muy fuerte tendrán un efecto negativo drástico sobre la capacidad multigolpe del artículo antibalístico.

25

Ejemplo 1

El ejemplo 1 se realiza como el ejemplo comparativo 4 pero

con la diferencia que la dispersión utilizada para construir el material de matriz es una mezcla de 90% en peso del copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilado Rovene® 4019 y 10% en peso de Aquatac® 6025. El Aquatac® 6025 es una dispersión a base de agua que contiene aproximadamente 58% en peso de éster de colofonia como un agente de pegajosidad, aproximadamente 39% en peso de agua y menos de 4% en peso de tensoactivo. Los resultados se muestran en la tabla 4.

10

Ejemplo comparativo 5

El ejemplo comparativo 5 se realiza como el ejemplo comparativo 4 pero con la diferencia que se utiliza Rovene 4176® como la dispersión de látex de estireno butadieno carboxilada. Los resultados se muestran en la tabla 4.

15

Ejemplo comparativo 6

El ejemplo comparativo 6 se realiza como el ejemplo comparativo 4 pero con la diferencia que Prinlin™ B7137 AL se aplica para el material de matriz. Los resultados se muestran en la tabla 4.

20

Tabla 4

	Artículo duro resistente a proyectiles (8 kg/m² panel prensado por detrás de una placa de	v ₅₀ (m/s) no envejecido	Deslamina ción no envejecida	v ₅₀ (m/s) env	Deslamina ción no envejecida
--	---	-------------------------------------	------------------------------	---------------------------	------------------------------

56

	impacto frontal de acero) con resina				
Ejemplo comparativo 4	Rovene® 4019	821	Poca	834	Poca
Ejemplo 1	90% en peso de Rovene® 4019 10% en peso de Aquatac® 6025	816	Mínima	=	=
Ejemplo comparativo 5	Rovene® 4176	832	Poca	-	-
Ejemplo comparativo 6	Prinlin™ B7137 AL	830	deslaminación interna	834	Deslaminación interna muy fuerte

La Tabla 4 muestra que en el estado no envejecido los valores v_{50} del artículo duro resistente a proyectiles de la invención de acuerdo con el ejemplo 1 con 90% en peso de la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada Rovene® 4019 y 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 exhibe solo mínima deslaminación estructural. Esto significa que se deslaminan menos del 3% de las capas 1L-UD en los paneles prensados del artículo duro resistente a proyectiles de la invención. Dicha sorprendentemente alta integridad estructural se alcanza junto con un valor v_{50} de 816 m/s que es prácticamente idéntico a los valores v_{50} medidos con los los artículos resistentes a proyectiles duros comparativos de acuerdo con los ejemplos comparativos 4, 5 y

57

6 dentro del error experimental de la determinación v_{50} el rango de error máximo es aproximadamente ± 15 m/s.

En comparación con el artículo duro resistente a proyectiles de la invención de acuerdo con el ejemplo 1 los artículos resistentes a proyectiles duros comparativos de acuerdo con los ejemplos comparativos 4, 5 y 6 exhiben una menor integridad estructural:

- Los artículos resistentes a proyectiles duros de los ejemplos comparativos 4 y 5 con solo la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada Rovene® 4019 y Rovene® 4176, respectivamente pero sin agente de pegajosidad en el material de matriz exhiben ligera deslaminación estructural. Esto significa que se deslaminan menos del 5% de las capas 1L-UD en los paneles prensados de dichos artículos resistentes a proyectiles duros comparativos.

- El artículo duro resistente a proyectiles del ejemplo comparativo 6 con el material de matriz Prinlin™ B7137 AL que contiene un copolímero de bloque de estireno isopreno estireno y el agente de pegajosidad ácido abiético exhibe

- en la deslaminación interna del estado no envejecido, es decir se deslaminan más del 30% de las capas 1L-UD en los paneles prensados de dicho artículo duro resistente a proyectiles comparativo,

y

- en el esto envejecido incluso la deslaminación interna muy fuerte, es decir se deslaminan más del 70% de las capas 1L-UD en los paneles prensados de dicho artículo resistente a proyectiles comparativo.

Ejemplo comparativo 7:

Cuatro paneles prensados cada uno de los cuales exhibe una densidad de área de 8 kg/m^2 se fabrican como en el ejemplo comparativo 5, es decir con Rovene® 4176. Dichos paneles se envejecen, es decir se almacenan durante 3 meses en una cámara climatizada a 65° C y a una humedad relativa de 80%.

Los paneles envejecidos se unen a una placa frontal de cerámica ALOTEC® 96 SB de 7 mm de espesor (500 x 500 mm) obtenida de Etec Gesellschaft für Technische Keramik GmbH, DE, para producir tres artículos resistentes a proyectiles duros. La densidad de área de la placa de cerámica es 26.3 kg/m^2 . Para la operación de unión la placa de cerámica y el lado de unión del panel se recubren con Sika® 209 como tapaporos y luego con Biresin® U-1305. La Sika® 209 y Biresin® U-1305 están disponibles de Sika Deutschland GmbH, DE.

Los cuatro artículos resistentes a proyectiles duros resultantes se evalúan para su capacidad antibalística al

medir v_{50} como se describe en el ejemplo comparativo 4c) lo que resulta en $v_{50} = 956$ m/s y deformación ligera de las 1L-UD en el panel prensado detrás de la placa de cerámica, es decir se deslaminan menos del 5% de las capas 1L-UD en los paneles
5 prensados de dicho artículo duro resistente a proyectiles comparativo.

Ejemplo 2

Se lleva a cabo el ejemplo 2 como ejemplo comparativo 1 con
10 la única diferencia que una mezcla de 90% en peso de Rovene® 4019 y 10% en peso de Aquatac® 6025 se utiliza para el material de matriz lo que resulta en un artículo duro resistente a proyectiles de la invención que exhibe un valor v_{50} de 850 m/s junto con mínima deformación, es decir se
15 deslaminan menos del 3% de las capas 1L-UD en los paneles prensados de dicho artículo duro resistente a proyectiles de la invención.

Ejemplo comparativo 8

20 a) Fabricación de una capa fibrosa unidireccional única (1L-UD)

Hilos de multifilamento de Poli(p-fenileno tereftalamida) (Twaron® type 1000; 3360 dtex f2000; Fabricante: Teijin Aramid, NL) se toman de una cesta y se pasan a través de una
25 caña así alineada sustancialmente paralela a otra. Los hilos sustancialmente paralelos se sumergen en un baño que contiene una emulsión de resina. La emulsión de resina consiste de una

60

mezcla de 40% en peso de Rovene[®] 4176 ($T_g = -23^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 9$ a 10) y 60% en peso de Rovene[®] 4220 que tiene un T_g de -26°C y un pH de 11 a 12 (Fabricante: Mallard Creek Polymers, USA). Rovene[®] 4220 es un caucho de estireno butadieno no carboxilado, es decir no contiene grupos de ácido carboxílico. Después de dejar el baño los hilos sumergidos se pasan a través de rodillos compresores y se expanden. Los hilos expandidos recubiertos con la emulsión se guardan en un revestimiento de liberación recubierto con silicona y luego se secan utilizando un horno fijado a 120°C durante 2 a 4 minutos lo que resulta en una capa de tela unidireccional única (1L-UD).

La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso de hilo+ matriz. La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 137 g/m^2 .

b) Fabricación de una capa de refuerzo transversal laminada de dos 1L-UDs

Dos 1L-UD que resultan de a) se pliegan transversalmente en ángulo de plegado transversal de $90^\circ \pm 5^\circ$. Los 1L UD plegados transversales se laminan mediante unidad de plegamiento transversal utilizando un proceso de múltiples etapas. En la primera etapa, los 1L UD plegados transversales se calientan

61

durante 5 a 15 segundos en contacto cercano con una placa caliente a 92.5° C sin aplicar ninguna presión. Luego una presión de alrededor de 1.1 bar se aplica durante 5 a 15 segundos y finalmente se enfría a temperatura ambiente mediante aire ambiente lo que resulta en una capa de refuerzo transversal laminada de dos 1L-UDs.

c) Fabricación de paneles prensados de 19.5 kg/m^2

Una capa de refuerzo transversal laminada que resulta de b) se apila hasta que se obtiene un panel con dimensiones de 381 x 381 mm con una densidad de área de 19.5 kg/m^2 . El panel apilado se transfiere en una prensa y se presiona durante 30 minutos a una temperatura de 135° C bajo una presión de 30 bars. El panel permanece en la prensa bajo presión hasta que la prensa se enfría a 30° C. Luego la prensa se abre y se obtiene un panel prensado.

d) medición v_{50} de los artículos resistentes a proyectiles duros y comportamiento de deslaminación

El panel prensado que resulta de c) se evalúa para su capacidad antibalística al medir v_{50} utilizando una amenaza FSP de calibre 30 (como por MIL-P-46593A) que pesa 2.851 g.

Adicionalmente, el comportamiento de deslaminación del panel prensado se evalúa mediante inspección visual. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 90% en peso de Rovene® 4176 ($T_g = -23^\circ \text{C}$, pH = 9 a 10) y 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 (Fabricante: Arizona Chemicals (US)). La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m^2 .

Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 9

El ejemplo comparativo 9 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 100% en peso de BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1 que tiene un T_g de -17°C y un pH de 8 a 9 (Fabricante: Mallard Creek Polymers (US)). BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1 es un látex de copolímero de estireno butadieno carboxilado aniónico que contiene un antioxidante que no mancha. La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a

127 g/m².

Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 4

- 5 El ejemplo 4 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 90% en peso de Rovene[®] 4019 ($T_g = +14^\circ \text{C}$; pH = 7 a 8) y 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac[®] 6025 (T_g alrededor de 25°C). La densidad de área de los hilos de
- 10 multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a
- 15 127 g/m². La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m².
- 20 Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 5

- El ejemplo 5 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que
- 25 consiste de 90% en peso de Rovene[®] 4019 ($T_g = +14^\circ \text{C}$; pH = 7 a 8), 5% en peso del agente de pegajosidad Aquatac[®] 6025 (T_g alrededor de 25°C) y 5% en peso del agente de pegajosidad
- 64

Aquatec® 6085 (T_g alrededor de 85°C). La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el

5 peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m^2 .

Los resultados se muestran en la tabla 5.

10 **Ejemplo comparativo 10**

El ejemplo comparativo 10 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 60% en peso de BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1 ($T_g = -17^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 8$ a 9) y 40% en peso de

15 Rovene® 4019 ($T_g = +14^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 7$ a 8). La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al

20 peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m^2 .

Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 11

25 El ejemplo comparativo 11 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 40% en peso de Rovene® 4176 ($T_g =$

-23° C; pH = 9 a 10) y 60% en peso de BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1 (T_g = -17° C; pH = 8 a 9). La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es 110 ± 5 g/m². La concentración de resina en el

5 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m².

Los resultados se muestran en la tabla 5.

10

Ejemplo comparativo 12

El ejemplo comparativo 12 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 40% en peso de Rovene® 4220 (T_g =

15 -26° C; pH = 11 a 12) y 60% en peso de Rovene® 4019 (T_g = +14° C; pH = 7 a 8). Rovene® 4220 es una resina de estireno butadieno no carboxilada. La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es 110 ± 5 g/m². La concentración de resina en el 1L-UD está

20 en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m². Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 6

El ejemplo 6 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que

consiste de 97% en peso de Rovene® 4176 ($T_g = -23^\circ \text{C}$; pH = 9 a 10) y 3% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 (T_g alrededor de 25°C). La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m^2 .

Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 7

El ejemplo 7 se realiza como el ejemplo comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 97% en peso de Rovene® 4019 ($T_g = +14^\circ \text{C}$; pH = 7 a 8) y 3% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 (T_g alrededor de 25°C). La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz. La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m^2 .

Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 13

El ejemplo comparativo 13 se realiza como el ejemplo

comparativo 8 con la diferencia que en la etapa a) se utiliza una emulsión que consiste de 100% en peso PrinlinTM B7137 HV, es decir una dispersión de un copolímero de bloque de estireno isopreno estireno que contiene ácido abiético como agente de pegajosidad. La densidad de área de los hilos de multifilamento de poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es 110 ± 5 g/m². La concentración de resina en el 1L-UD está en el rango de 15.5 a 19% en peso con base en el peso total del 1L-UD, es decir con respecto al peso del hilo + matriz.

10 La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 127 g/m².

Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	Resina	v ₅₀ (m/s)	Deslaminación
Ejemplo comparativo 8	40% en peso de Rovene [®] 4176 60% en peso de Rovene [®] 4220	820 $\pm$ 25	Poco a medio abultamiento
Ejemplo 3	90% en peso de Rovene [®] 4176 10% en peso de Aquatac [®] 6025	830 $\pm$ 30	Poco a medio abultamiento
Ejemplo comparativo 9	100% en peso de BARRIER PRO/Rovene [®] 4560-3-1	810 $\pm$ 30	Poco abultamiento con deslaminación local
Ejemplo 4	90% en peso de Rovene [®] 4019 10% en peso de Aquatac [®] 6025	720 $\pm$ 25	Muy poco a ningún abultamiento
Ejemplo 5	90% en peso de Rovene [®]	700 $\pm$ 25	Muy poco a ningún

	4019 5% en peso de Aquatac® 6025 5% en peso de Aquatac® 6085		abultamiento
Ejemplo comparativo 10	60% en peso de BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1 40 wt-% Rovene® 4019	760 ± 25	Muy poco a ningún abultamiento
Ejemplo comparativo 11	40% en peso de Rovene® 4176 60% en peso de BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1	-	Poco abultamiento
Ejemplo comparativo 12	40% en peso de Rovene® 4220 60% en peso de Rovene® 4019	-	Poco abultamiento
Ejemplo 6	97% en peso de Rovene® 4176 3% en peso de Aquatac® 6025	830 ± 20	Poco abultamiento
Ejemplo 7	97% en peso de Rovene® 4019 3% en peso de Aquatac® 6025	720 ± 25	Muy poco a ningún abultamiento
Ejemplo comparativo 13	100% en peso Prinlin™ B7137 HV	885 ± 25	Deslaminación muy fuerte

La comparación del ejemplo 3 con el ejemplo 7 en la tabla 5 muestra que es posible fabricar un artículo resistente a proyectiles que exhibe muy poco a incluso ningún abultamiento al sustituir solo 3% en peso del copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilado Rovene® 4176 por 3% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 con el fin de proporcionar el material de matriz para el artículo resistente a proyectiles.

Ejemplo comparativo 14**a) Fabricación de un compuesto de dos capas de refuerzo**

Una tela tiene la construcción

- tafetán plano, 1x1,
- 5 - hilos de multifilamento de poli(-p-fenileno tereftalamida) (Twaron® 2040 1100 dtex),
- 31 x 31 (31 hilos por pulgada, tanto en urdimbre como en trama), y
- se utiliza una densidad de área de 289 g/m².

10

De dicha tela, se corta una pieza de tejido de 1 pulgada x 8 pulgadas (2.54 cm x 20.32 cm). La pieza de tela se coloca en un papel y la sección superior del ancho de la pieza de tela se graba con un margen de 0.25 a 0.5 pulgadas.

15

Se dispensan lentamente 2-3 ml de una dispersión de látex de estireno butadieno carboxilada acuosa (Rovene® 4176, contenido sólido 48-52.0% en peso, viscosidad = 300 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 25° C), T_g = - 23° C,

- 20 estireno unido = 50%, Fabricante: Mallard Creek Polymers, USA), además de la cinta. Luego, la dispersión se elabora al utilizar una varilla Meyer 14 para aplicar una un recubrimiento fino sobre la tela. Luego, se dispersan lentamente otros 2-3 ml de Rovene® 4019, además de la cinta y
- 25 se arrastran hacia abajo al utilizar una varilla Meyer 14 lo que resulta en una pieza de tela recubierta. De esta manera se preparan dos piezas de tela recubiertas.

Dichas dos piezas de tela recubiertas se colocan con el lado recubierto enfrentado entre sí, el calor consolidado a una temperatura de 131° C, una presión de 4,9 bar durante 1 minuto y se deja enfriar hasta temperatura ambiente para dar
5 como resultado un compuesto de dos capas de refuerzo que tienen una densidad de área de 649 g/m² y el porcentaje en peso de la resina es de 12% en peso.

En la forma descrita anteriormente se fabrican 6 compuestos
10 de dos capas de refuerzo.

3 de dichos compuestos se almacenan a temperatura ambiente (20° C) en aire a presión normal.

15 **b) Envejecimiento acelerado**

3 de dichos compuestos se someten a envejecimiento acelerado químico y térmico de acuerdo con la norma ASTM D572-04 a 70° C, 300 psi (20.7 bar) en 99,7% de oxígeno para una duración de 5 días y 10 días.

20

c) Adhesión entre las telas tejidas en los dos compuestos de capas de refuerzo

La adhesión entre las telas tejidas en los dos compuestos de capas de refuerzo en el estado no envejecido y envejecido,
25 respectivamente, se mide de acuerdo con la norma ASTM 1876-00 y se da en unidades de gramos- fuerza (1 gramo de fuerza = 9.807 mN) como promedio aritmético de los 3 respectivos compuestos, junto con la desviación estándar. Para medir la

adhesión, se separa una sección de $\frac{1}{2}$ pulgadas de la lámina a lo largo de la dirección longitudinal. Una vez que las dos capas se han separado, la muestra de ensayo se carga en las abrazaderas del aparato de ensayo de modo que un material de

5 capa está entre cada abrazadera. El laminado se centra en las caras de abrazadera. Luego, se aplica carga de cubierta a una velocidad de carga constante de 10 pulgadas/minuto a una extensión de 6 pulgadas. El valor de adhesión reportado es el valor promedio con base en 5 picos y 5 valles.

10

Los compuestos de dos capas de refuerzo cada una tiene una densidad de área de 649 g/m^2 exhibe los resultados de adhesión que se muestran en la tabla 6.

15 **Ejemplo 8**

Se lleva a cabo el ejemplo 8 como el ejemplo comparativo 14 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza una mezcla de de 95% en peso de Rovene® 4176 y 5% en peso de Aquatac® 6025. El Aquatac® 6025 es una dispersión a base de

20 agua que contiene aproximadamente 58% en peso de éster de colofonia, aproximadamente 39% en peso de agua y menos de 4% en peso de tensoactivo. Los compuestos de dos capas de refuerzo resultantes tienen una densidad de área de 649 g/m^2 y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en

25 peso.

Los resultados de adhesión se muestran en la tabla 6.

Ejemplo 9

Se lleva a cabo el ejemplo como el ejemplo 8 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza una mezcla de 90% en peso de Rovene® 4176 y 10% en peso de Aquatac® 6025. Los compuestos de dos capas de refuerzo resultantes tienen un
5 área de densidad de 649 g/m² y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en peso.

Los resultados de la adhesión se muestran en la tabla 6.

Ejemplo comparativo 15

10 Se lleva a cabo el ejemplo comparativo 15 como el ejemplo comparativo 14 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza Rovene® 4220. El Rovene® 4220 es un caucho de estireno butadieno no carboxilado que tiene un T_g de -26° C y se suministra como una emulsión que tiene un pH de 11-12. Los
15 compuestos de dos capas de refuerzo resultantes tienen un área de densidad de 649 g/m² y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en peso

Los resultados de la adhesión se muestran en la tabla 6.

20 **Ejemplo 10**

Se lleva a cabo el ejemplo 10 como el ejemplo comparativo 15 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza una mezcla de 95% en peso de Rovene® 4220 y 5% en peso de Aquatac® 6025. Los compuestos de dos capas de refuerzo resultantes
25 tienen un área de densidad de 649 g/m² y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en peso.

Los resultados de la adhesión se muestran en la tabla 6.

Ejemplo 11

Se lleva a cabo el ejemplo 11 como el ejemplo 10 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza una mezcla de 90% en peso de Rovene® 4220 y 10% en peso de Aquatac® 6025. Los compuestos de dos capas de refuerzo resultantes tienen un área de densidad de 649 g/m² y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en peso.

Los resultados de la adhesión se muestran en la tabla 6.

10 **Tabla 6**

	Resina	Adhesión después de 5 d a 20° C, aire, presión normal [gramo- fuerza]	Adhesión después de 5 d a 70° C, 99.7% O ₂ , 20.7 bar [gramo- fuerza]	Adhesión después de 10 d a 20° C, aire, presión normal [gramo- fuerza]	Adhesión después de 10 d a 70° C, 99.7% O ₂ , 20.7 bar [gramo- fuerza]
Ejemplo comparativo 14	100% en peso Rovene® 4176	2113 ± 918	1943 ± 974	3430 ± 650	3567 ± 472
Ejemplo 8	95% en peso Rovene® 4176 5% en peso de Aquatac® 6025	3280 ± 207	3180 ± 167	2875 ± 488	3415 ± 827
Ejemplo 9	90% en peso Rovene® 4176 10% en peso de	4577 ± 1060	4553 ± 1499	3765 ± 757	4815 ± 163

	Aquatac® 6025				
Ejemplo comparativo 15	100% en peso Rovene® 4220	800 ± 173	792 ± 50	1317 ± 449	1120 ± 168
Ejemplo 10	95% en peso Rovene® 4220 5% en peso de Aquatac® 6025	2740 ± 339	2025 ± 785	1825 ± 728	1650 ± 778
Ejemplo 11	90% en peso Rovene® 4220 10% en peso de Aquatac® 6025	1987 ± 311	1427 ± 618	1293 ± 293	1916 ± 488

Se pueden resumir los resultados mostrados en la tabla 6 como sigue.

5 1. **Compuestos con la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilado Rovene® 4176 con o sin el agente de pegajosidad Aquatac® 6025**

1.1Adhesión después de 5 días

10 La comparación del ejemplo comparativo 14 con los ejemplos 8 y 9 muestra que después de 5 días a 20° C en aire a presión normal aumenta la adhesión entre las telas tejidas, si se agrega el agente de pegajosidad Aquatac® 6025 al copolímero

aleatorio de estireno butadieno carboxilado Rovene® 4176.

La comparación del ejemplo comparativo 14 con los ejemplos 8 y 9 muestra que después de 5 días a 70° C en O₂ a 20.7 bar aumenta la adhesión entre las telas tejidas, si se agrega el agente de pegajosidad Aquatac® 6025 al copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilado Rovene® 4176. La comparación de los valores de adhesión de los compuestos no envejecidos con los compuestos envejecidos muestra que

- 10 - sin agente de pegajosidad el envejecimiento resulta en una reducción de la adhesión desde 2113 hasta 1943 [gramo-fuerza], es decir hasta un 8% de reducción en la adhesión (ver ejemplo comparativo 14),
- 15 - con 5% en peso de agente de pegajosidad el envejecimiento resulta en una reducción de adhesión desde 3280 hasta 3180 [gramo-fuerza], es decir solo hasta un 3% de reducción en adhesión (ver ejemplo 8), y
- 20 - con 10% en peso de agente de pegajosidad el envejecimiento resulta en una reducción de adhesión desde 4577 hasta 4553 [gramo-fuerza], es decir solo hasta un 0.5% de reducción en adhesión (ver ejemplo 9).

25 1.2 Adhesión después de 10 días

La comparación de los valores de adhesión después de 10 días en el ejemplo comparativo 14 de las muestras envejecidas con las muestras no envejecidas muestra un aumento de adhesión

desde 3430 hasta 3567 [g-fuerza], es decir un aumento en la adhesión de 4%.

La comparación de los valores de adhesión después de 10 días en el ejemplo 8 de las muestras envejecidas con las muestras no envejecidas muestra un aumento de adhesión desde 2875 hasta 3415 [g-fuerza], es decir un aumento en la adhesión de 19%.

10 La comparación de los valores de adhesión después de 10 días en el ejemplo 9 de las muestras envejecidas con las muestras no envejecidas muestra un aumento de adhesión desde 3765 hasta 4815 [g-fuerza], es decir un aumento en la adhesión de 28%.

15

2. Compuestos con resina de copolímero aleatorio de estireno no carboxilada Rovene® 4220 con o sin el agente de pegajosidad Aquatac® 6025

La comparación de los ejemplos 10 y 11 con el ejemplo comparativo 15 muestra que la sustitución de 5 o 10% en peso de la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada Rovene 4220 por 5 o 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 tiende a aumentar la adhesión de las telas tejidas en los compuestos de dos capas de refuerzo.

25

ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE
ESTIRENO BUTADIENO

REIVINDICACIONES

5

1. Un artículo resistente a proyectiles que comprende una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprende una red de fibras, en donde las fibras tienen una resistencia de por lo menos 800 mN/tex (1100 MPa) de acuerdo con ASTM D 7269-07 y un material de matriz, en donde el material de matriz comprende una mezcla que comprende

10

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno

15

- y por lo menos un agente de pegajosidad.

2. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilada

20

3. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno no carboxilada.

25

4. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una

o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el agente de pegajosidad se selecciona del grupo que consiste de resinas de colofonia o resinas de terpeno o resinas de hidrocarburo.

5

5. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente de pegajosidad está presente en el material de matriz en un porcentaje en peso con respecto al peso del material de matriz que varía de 1% en peso a 20% en peso.

10

6. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la red de fibras es un alineamiento unidireccional de las fibras.

15

7. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las fibras son fibras de aramida.

20

8. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las fibras tienen un peso w_f , el material de matriz tiene un peso w_m y un porcentaje en peso del material de matriz con respecto a $(w_f + w_m)$ es desde 5% en peso hasta 50% en peso.

25

9. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la densidad de área de las fibras en una capa fibrosa única

varía desde 10 g/m² hasta 250 g/m².

10. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la densidad de área total de una capa fibrosa única varía de 11 g/m² a 350 g/m².

11. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la pluralidad de capas fibrosas se forma en un panel y el panel se une a una placa de metal o cerámica.

12. Artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en donde un cedazo que comprende un material termoplástico se sitúa entre las capas fibrosas.

13. Un proceso para fabricar un artículo resistente a proyectiles de una o más de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende las etapas:

(1) Fabricación de una capa fibrosa unidireccional única que comprende un material de matriz, que comprende una mezcla que comprende

- por lo menos una resina de copolímero

aleatorio de estireno butadieno, y

- por lo menos un agente de pegajosidad,

(2) fabricación de una capa de refuerzo transversal adherente a partir de por lo menos dos únicas capas

fibrosas unidireccionales que resultan de la etapa
(1),

(3) fabricación de un panel consolidado de una serie de
capas de refuerzo transversales adherentes de la
5 etapa (2), y opcionalmente

(4) unión del panel consolidado que resulta de la etapa
(3) a una placa de metal o cerámica para
proporcionar un artículo resistente a proyectiles
duro.

10

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde
en la etapa (1) la resina de copolímero aleatorio de
estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio
de estireno butadieno no carboxilada.

15

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde
en la etapa (1) la resina de copolímero aleatorio de
estireno butadieno es una resina de copolímero aleatorio
de estireno butadieno carboxilada

20

16. El proceso de acuerdo con una o más de las
reivindicaciones 13 a 15, en donde una reacción de
reticulación de por lo menos una resina de copolímero
aleatorio de estireno butadieno está compuesta en por lo
25 menos una de las etapas (1), (2) y (3).

ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA DE
ESTIRENO BUTADIENO

Resumen:

5

Se presenta un artículo resistente a proyectiles que comprende una pluralidad de capas fibrosas, cada una de dichas capas comprende una red de fibras, en donde las fibras tienen una resistencia de por lo menos 800 mN/tex (1100 MPa)

10

de acuerdo con ASTM D 7269-07 y un material de matriz, en donde el material de matriz comprende una mezcla que comprende

- por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno,

15

- y por lo menos un agente de pegajosidad.

En comparación con un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad el artículo de acuerdo con la invención comprende una mayor

20

adhesión entre las capas fibrosas en el estado no envejecido y envejecido y una menor captación de agua después de remojo

en agua. El artículo adicionalmente comprende una placa de metal o cerámica que exhibe mínima o incluso ninguna deslaminación de las capas fibrosas después de ataque

25

balístico. En contraste un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno exhibe deslaminación interna (muy fuerte) de la capas fibrosas y el artículo de la misma

construcción con la resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno, pero sin el agente de pegajosidad como el material de matriz exhibe poca deslaminación.

Ballistic resistant article comprising a styrene butadiene resin
and process to manufacture said article

Description:

The present invention pertains to a ballistic resistant article and to a process to manufacture said article.

WO 2008/077605 describes a ballistic resistant sheet comprising a stack of at least 4 monolayers, each monolayer containing unidirectionally oriented reinforcing fibers with a tensile strength of between 3.5 and 4.6 GPa, the fiber direction in each monolayer being rotated with respect to the fiber direction in an adjacent monolayer, an areal density of a monolayer of at least 25 g/m² and at most 20 mass% of a matrix material preferably selected from the group of polyurethanes, polyvinyls, polyacrylics, polyolefines, polyisoprene-polyethylene-butylene-polystyrene block copolymers or polystyrene-polyisoprene-polystyrene block copolymers. The latter block copolymer is used in the example of WO 2008/077605 and therefore, especially preferred.

However, there is a demand for ballistic resistant sheets with a higher adhesion between the monolayers not only in the unaged state of the ballistic resistant sheet but also after aging the sheet in a climate at elevated values of temperature and relative humidity and/or in a chemically degrading atmosphere, e.g. in an oxygen atmosphere.

Furthermore, there is a demand for ballistic resistant sheets with lower water pick up after water soak.

Finally, if the ballistic sheet is joined to a plate of metal or ceramic, there is a demand for a higher structural integrity of the monolayers behind the plate after a ballistic attack from the plate side. So, there is a demand for a lower degree of delamination between the monolayers behind the plate after a ballistic attack

Said problems are solved by a ballistic resistant article comprising a plurality of fibrous layers, each of said layers comprising a network of fibers, wherein the fibers

have a strength of at least 800 mN/tex (1100 MPa) according to ASTM D 7269-07 and a matrix material, wherein the matrix material comprises, preferably consists of a mixture comprising

- at least one styrene butadiene random copolymer resin, and
- at least one tackifier.

Surprisingly, the ballistic resistant article according to the present invention exhibits a considerably higher adhesion between the monolayers not only in the unaged state of the article but also after long-term aging the article in a climate at elevated values of temperature and relative humidity and/or in a chemically degrading atmosphere, e.g. in an oxygen atmosphere in comparison to a ballistic article of the same construction but with a matrix material without a tackifier.

Furthermore, surprisingly the ballistic resistant article according to the present invention exhibits a considerably lower water pickup after water soak in comparison to a ballistic article of the same construction but with a matrix material without a tackifier.

Finally, if according to a preferred embodiment of the ballistic resistant article of the present invention the plurality of fibrous layers is formed into a panel and the panel is joined to a plate of metal or ceramic resulting in a hard-ballistic article,

minimal or even no delamination of the fibrous layers is observed after ballistic attack, whereas an article of the same construction but with a matrix material without a tackifier exhibits a higher degree of delamination of the fibrous layers. So, the ballistic resistant article according to the present invention exhibits a higher structural integrity between the fibrous layers in comparison to a ballistic article of the same construction but with a matrix without a tackifier. The surprisingly high structural integrity of the fibrous layers in the ballistic resistant article according to the present invention can be achieved in preferred embodiments of the inventive article together with an antiballistic capability of the inventive article measured as v_{50} -values which both in the unaged and in the aged state, i.e. after long-term aging of the inventive article at elevated values of temperature and relative humidity are very similar or even identical compared to the respective v_{50} -values of an article of the same construction but with a matrix material without a tackifier. As mentioned above the ballistic resistant article accord-

ing to the present invention comprising a plate of metal or ceramic exhibits minimal or even no delamination of the fibrous layers after ballistic attack. In contrast an article of the same construction but with a matrix material without the styrene butadiene random copolymer resin exhibits (very strong) interior delamination of the fibrous layers and the article of the same construction with the styrene butadiene random copolymer resin, but without the tackifier as the matrix material exhibits light delamination.

Within the scope of the present invention the term "fibrous layers" means layers, which comprise fibers as one of its constituents.

Within the scope of the present invention the term "fibers" means an elongate body, the length dimension of which is much greater than the transverse dimensions of width and thickness. Accordingly, "fibers" includes monofilament fibers, multifilament fibers, ribbons, strips, staple fibers and yarns made from one or more of the foregoing. Especially preferred "fibers" mean multifilament yarns. The cross-sections of the "fibers" to be used in the present invention may vary widely. They may be circular, flat or oblong in cross-section. They also may be of irregular or regular shape having one or more regular or irregular lobes projecting from the longitudinal axis of e.g. a filament. Preferably the "fibers" exhibit a substantially circular cross-section.

Within the scope of the present invention the term "a plurality of fibrous layers" means at least two fibrous layers. However, depending on the intensity of the ballistic attack the ballistic resistant article of the present invention has to withstand, the number of fibrous layers constituting the plurality of fibrous layers can be selected by those skilled in the art and knowing the present invention. For a lot of ballistic attack situations a number of fibrous layers preferably ranging from 2 to 250 and more preferably ranging from 10 to 100 is sufficient.

Within the scope of the present invention the term "a network of fibers" means a plurality of fibers arranged into a predetermined configuration or a plurality of fibers grouped together to form a twisted or untwisted yarn, which yarns are arranged into a predetermined configuration. The fiber network can have various configurations. For example, the fibers or yarns may be formed as a felt or other nonwoven, knitted or woven into a network, or formed into a network by any conventional techniques.

According to a particularly preferred network configuration the network of fibers is a unidirectional alignment of the fibers, i.e. the fibers are unidirectionally aligned so that they are substantially parallel to each other along a common fiber direction.

Fibers useful to form the network of fibers in the ballistic resistant article according to the present invention are those having a strength of at least 1100 MPa according to ASTM D 7269-07. Among said fibers aramid fibers are preferred. Within the scope of the present invention the term "aramid fibers" means fibers produced from an aromatic polyamide as the fiber-forming polymer. In said fiber forming polymer at least 85 % of the amide (-CO-NH-) bonds are directly bound on two aromatic rings. Especially preferred aromatic polyamides are p-aramides. Among the p-aramides poly(p-phenylene terephthalamide) is the most preferred one. Poly(p-phenylene terephthalamide) results from the mol:mol polymerization of p-phenylene diamine and terephthalic acid dichloride. Fibers consisting e.g. of multifilament yarns made from poly(p-phenylene terephthalamide) can be obtained under the trade name Twaron[®] from Teijin Aramid (NL).

Further aramid fibers useful to form the network of fibers in the ballistic resistant article according to the present invention are those formed from an aromatic copolymer as the fiber-forming polymer. In the said aromatic copolymer p-phenylene diamine and/or terephthalic acid dichloride are partly or completely substituted by other aromatic diamines and/or dicarboxylic acid chlorides.

Within the scope of the present invention the term "matrix material" means a material, which in particular bonds fibers within a single fibrous layer to one another and thereby stabilizes the single fibrous layer.

The matrix material of the ballistic resistant article according to the present invention exhibits a matrix material, wherein the matrix material comprises a mixture comprising

- at least one styrene butadiene random copolymer resin, i.e. a copolymer, wherein the copolymerization parameters of styrene and butadiene determine a random sequence of styrene and butadiene in the copolymer chain, and
- at least one tackifier.

Additionally said mixture may comprise formulation auxiliaries used by the manufacturers of the styrene butadiene random copolymer resin and of the tackifier. For example, the at least one styrene butadiene random copolymer resin and/or the at least one tackifier may comprise one or more surfactants. Furthermore, the at least one styrene butadiene random copolymer resin and/or the at least one tackifier may comprise small quantities of a wetting agent, defoaming agent, antioxidants, UV stabilizers and free radical scavengers.

In a preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the styrene butadiene random copolymer resin is a carboxylated styrene butadiene random copolymer resin. In said preferred embodiment the mixture being comprised of the matrix material of the inventive ballistic resistant article contains at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.

Within the scope of the present invention the term "at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin" means at least one copolymer which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene, butadiene and optionally a third monomer, wherein a low part to be quantified below of either the styrene and/or the butadiene and/or the third monomer contains at least one carboxylic group. So, the term "at least one carboxylated styrene random copolymer butadiene resin" comprises several preferred embodiments, which are described in the following.

In a first preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene, wherein a low part of the styrene contains at least one carboxylic group.

In a second preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene, wherein a low part of the butadiene contains at least one carboxylic group.

In a third preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene, wherein a low part of both styrene and the butadiene contain at least one carboxylic group.

In a fourth preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene and a third monomer, wherein a low part of the third monomer contains at least one carboxylic group. The third monomer is selected from the group consisting of ethylenically unsaturated carboxylic acids. The selected ethylenically unsaturated carboxylic acid may be a monocarboxylic acid or a polycarboxylic acid or a mixture of such acids. Preferably the acid has 2 to 10 chain carbon atoms, i.e. C-atoms forming a C₂₋₁₀ chain, which contains the ethylenical unsaturation. The carbon atom of the carboxylic acid is not included in said 2 to 10 chain carbon atoms. Examples of preferred monocarboxylic acids are acrylic acid, methacrylic acid and crotonic acid. Examples of polycarboxylic acids are maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and 3-butene 1,2,3-tricarboxylic acid.

In a fifth preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene and a third monomer, wherein a low part of both styrene and the third monomer contain at least one carboxylic group.

In a sixth preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene and a third monomer, wherein a low part of both the butadiene and the third monomer contain at least one carboxylic group.

In a seventh preferred embodiment the resin is a copolymer, which has been synthesized by copolymerizing the monomers styrene and butadiene and a third monomer, wherein a low part of the styrene, the butadiene and the third monomer contain at least one carboxylic group.

In an eighth preferred embodiment the at least one carboxylated styrene butadiene resin is a mixture of at least one copolymer belonging to the first, second or third embodiment and at least one copolymer belonging to the fourth, fifth, sixth and seventh embodiment.

In each of the preferred embodiments described above the term "carboxylic group" means a carboxylic acid group, which is present

- either in the neutral form $-\text{COOH}$
- or in the anionic form which can occur as $-\text{COO}^- \text{H}^+$ or as a salt $-\text{COO}^- \text{M}^+$, wherein M^+ is a metal cation.

As indicated before, in all embodiments of the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin the weight percentage (wt.%) of the monomer bearing the at least one carboxylic group with respect to the respective copolymer is generally low and for example is between 0.05 wt.% and 10 wt.% and may be in the range from 5 wt.% or less down to 0.05 wt.%. Or the weight percentage may be in the range from 1 wt.% or less to ≥ 0.05 wt.%.

In all embodiments of the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin the carboxylation level, cl, which is calculated using the dry weight of carboxylic acid (COOH)-groups in the carboxylated styrene butadiene random copolymer, w_{COOH} , and the dry weight of the monomers in the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, w_{monomer} , by the formula

$$\text{cl} = (w_{\text{COOH}}/w_{\text{monomer}}) \cdot 100 \text{ (\%)}$$

is preferably in the range from 0.05 % to 15.0 %, more preferably in the range from 0.05 % to 10.0 % and most preferred in the range from 0.05 % to 5.0 %.

In all embodiments of the at least one carboxylated styrene butadiene copolymer resin said copolymer is a random copolymer, i.e. a polymer wherein the sequence of the styrene, the butadiene and of the optional third monomer is a statistical sequence defined by the copolymerisation parameters of the respective bi- or ter-copolymerisation.

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the styrene butadiene random copolymer resin is a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, i.e. a styrene butadiene random copolymer resin, which does not contain any carboxylic groups.

The at least one styrene butadiene random copolymer resin which – beside the at least one tackifier – is used to manufacture the matrix material of the ballistic resistant article of the present invention and which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin exhibits a glass transition temperature T_g which preferably is in the range between $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, more preferred in the range between $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, and most preferred in the range between $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Within the scope of the present invention the term “at least one tackifier” means at least one chemical compound present in the matrix material of the ballistic resistant article and being homogeneously distributed in said matrix material, thereby providing the matrix material with tack. And within the scope of the present invention the term “homogeneously distributed in said matrix material” means that the concentration of the at least one tackifier in every volume element of the matrix material is the same.

In a preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the tackifier is selected from the group consisting of

- rosin resins which are derived from either tree stumps (wood resin), sap (gum rosin) or by-products of the paper making process (tall oil rosin), wherein the rosin resins may be
 - rosin esters obtained by the reaction between rosin acids and alcohols,
 - hydrogenated rosin esters obtained by hydrogenation of the rosin acid raw material or
 - dimerized rosin resins obtained from dimerizing rosin acids or
- terpene resins derived from terpene feedstocks either from wood sources or from citrus fruit, or
- hydrocarbon resins available from Neville Chemical Company, US under several designations, such as NP-10, NP-25 and FN-175.

In a preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the tackifier is present in the matrix material in a weight percentage with respect to the weight of matrix material resin ranging from 1 wt.% to 20 wt.%, more preferred from 1.5 wt.% to 10 wt.% and most preferred from 2 wt.% to 6 wt.%. If said weight percentage of the tackifier is below 1 wt.% handling of the single fibrous layer

during the manufacture of the ballistic resistant article of the present invention may become more complicated. For example, if a fibrous layers comprises a unidirectional alignment of fibers, said alignment may become instable within the single layer. If said weight percentage of the tackifier is above 20 wt. %, the ballistic article may become too stiff and the advantage of the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin are lost.

The mixture of

- the at least one styrene butadiene random copolymer resin,
which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin and
- the at least one tackifier,

which is used to manufacture the matrix material of the ballistic resistant article of the present invention can be applied in the form of an emulsion or in the form of a dispersion, e.g. as a latex dispersion. The medium of the emulsion or dispersion may be an organic medium or preferably is a waterborne medium.

If the mixture of

- the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin,
which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin and
- the at least one tackifier

is used in the form of an emulsion, the emulsion may have been prepared by using an emulsifying agent selected from anionic, cationic, non-ionic, fatty acids or rosin acid soap as an emulsifying agent.

In preparing said mixture the following mixing sequence is preferably practiced:

Step 1: A styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, is provided, e.g. as an emulsion.

Step 2: Optionally another styrene butadiene random copolymer, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, e.g.

as an emulsion, is blended with the styrene butadiene random copolymer resin of step 1.

Step 3: At least one tackifying agent, e.g. as a waterborne dispersion or emulsion, is added to the styrene butadiene random copolymer resin(s) of step 2 with stirring.

Step 4: Optionally at least one crosslinking agent is added to the [carboxylated or non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin(s)/tackifier(s)]-mixture.

The at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, and the at least one tackifier, e.g. the emulsion or dispersion containing the said least one styrene butadiene random copolymer resin and the at least one tackifier, may comprise a cross-linking agent that in the optional presence of a carboxylated styrene butadiene random copolymer resin can react with the carboxylic acid such as an amino resin, a methylated melamine, a melamine formaldehyd resin or a dihydrazide. If the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin and the at least one tackifier are applied in the form of a waterborne dispersion, e.g. the cross-linking agent Cymel[®] 385 available from Cytec (Woodland Park, NJ, USA) can be used.

From the above it becomes apparent that in a preferred embodiment of the present invention, wherein a cross-linking agent has been applied during the manufacture of the ballistic resistant article according to the present invention, that part of the carboxylic groups of the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin which was involved in a cross-linking reaction is no longer present as -COOH , or as $\text{-COO}^- \text{H}^+$ or as $\text{-COO}^- \text{M}^+$, but in a chemically modified form depending from the cross-linking agent. If, for example, an amide is used as the cross-linking agent, those carboxylic groups, which took part in the cross-linking reaction, are transferred into amide groups. The amount of cross-linking depends on the type of cross-linking agent, its concentration and on the values of temperature, pressure and time applied during the manufacture of the ballistic resistant article according to the present invention.

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention even without the presence of an additional cross-linking agent during

the manufacture of said article cross-linking may occur by the reaction of at least one carboxylic group of at least one polymer chain of the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin with at least one carboxylic groups of an adjacent polymer chain of the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin. In this case the cross-linking may occur by forming anhydrid-bridges between adjacent chains of the carboxylated styrene butadiene resin.

Furthermore, the emulsion or dispersion of the at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, and the at least one tackifier may comprise small quantities of a wetting agent, defoaming agent, antioxidants, UV stabilizers and free radical scavengers.

In a further embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the matrix material may comprise a first styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin having a first glass transition temperature, $T_g(1^{st})$, and a second styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin having a second glass transition temperature, $T_g(2^{nd})$, wherein $T_g(1^{st}) > T_g(2^{nd})$. In this case

- $T_g(1^{st})$ may be in a range, which is preferably from $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, more preferable in the range from $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, and most preferable in a range from $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, and
- $T_g(2^{nd})$ may be in a range, which is preferably from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, more preferable in the range from $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, and most preferable in a range from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In an especially preferred embodiment of the ballistic resistant article of the present invention the first styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, has $T_g(1^{st}) > 0$ and the second styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, has $T_g(2^{nd}) < 0$.

In a further especially preferred embodiment of the ballistic resistant article of the present invention the first styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, has $T_g(1^{st}) < 0$ and the second styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, has $T_g(2^{nd}) < 0$.

In a further especially preferred embodiment of the ballistic resistant article of the present invention the first styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, has $T_g(1^{st}) > 0$ and the second styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, has $T_g(2^{nd}) > 0$.

In a further embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the matrix material comprises the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin and additionally at least one non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, i.e. a resin which does not contain any carboxylic groups. For example, additionally two non-carboxylated styrene butadiene resins may be comprised by the matrix material.

In preferred embodiments of the ballistic resistant article according to the present invention, wherein additionally at least one non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin is present, said at least one non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin may be present in the matrix material as a mixture with the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin and the at least one tackifier in the matrix of every fibrous layer A of said article resulting in a sequence of fibrous layers $(A)_n$ with n being the total number of fibrous layers.

Alternatively, the at least one non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin may constitute the entire matrix of a fibrous layer B, whereas the adjacent fibrous layer C does not contain any non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin in their matrix material but consists of the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer and the at least one tackifier. In said optional al-

ternative embodiment the ballistic resistant according to the present invention comprises a sequence of fibrous layers $(BC)_n$ with n being the total number of fibrous layers.

In a further embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the matrix material comprises the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin and additionally an anionic carboxylated butadiene random copolymer resin.

Carboxylated styrene butadiene random copolymer resins are available e.g. from Mallard Creek (USA) under the trade name Rovene[®] and Polymer Latex (Germany) under the trade names Litex[®] and Lipaton[®].

In the ballistic resistant article according to the present invention the fibers have a weight w_f , the matrix material has a weight w_m and a weight percentage of the matrix material with respect to $(w_f + w_m)$ preferably is from 5 wt.% to 50 wt.%, more preferably from 10 wt.% to 30 wt.% and most preferably from 12 wt.% to 20 wt.%.

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the areal density of the fibers in a single fibrous layer ranges from 10 g/m² to 250 g/m², more preferable from 60 g/m² to 200 g/m² and most preferably from 100 g/m² to 160 g/m².

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the total areal density of a single fibrous layer ranges from 11 g/m² to 350 g/m², more preferable from 60 g/m² to 280 g/m² and most preferably from 111 g/m² to 230 g/m².

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the plurality of fibrous layers is formed into a panel and the panel is jointed to a plate of metal or ceramic resulting in a hard-ballistic article which exhibits the advantageous properties described before. However, the advantageous properties of the ballistic resistant article according to the present invention can also be

seen, if a panel formed of a plurality of fibrous layers without having been joined to a plate of metal or ceramic is subjected to a ballistic attack: A high degree of structural integrity ranging from no or very light bulging to light bulging with some delamination is observed in said panel.

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention a scrim comprising, preferably consisting of a thermoplastic material is situated between the fibrous layers.

In a first preferred alternative the scrim is a mesh, wherein the percentage of the area of the mesh openings with respect to the total area of the scrim is in the range of 40 % to 98 %, more preferably in the range of 65 to 90 % and most preferred in the range of 75 to 85 %. Preferably the thermoplastic polymer constituting the scrim is a polyolefine, a copolyamide or a polyurethane. Preferably the scrim has an areal density in the range of 1 g/m² to 20 g/m², more preferably in the range of 1 g/m² 10 to g/m² and most preferred in the range of 2 g/m² to 6 g/m².

In a second preferred alternative the scrim is a fleece consisting of a thermoplastic material, which is preferably a thermoplastic polymer, e.g. a polyolefine, a copolyamide or a polyurethane.

In said preferred embodiments of the ballistic resistant article of the present invention containing a scrim between the fibrous layers the amount of the at least one tackifier can be reduced for example to an extent, that the adhesion between adjacent fibrous layers is the same as without a scrim.

In a further preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the matrix material additionally to the at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, and the at least one tackifier may comprise at least one self-crosslinking acrylic resin with or without at least one tackifier and/or at least one crosslinkable acrylic resin with or without at least one tackifier.

A process to manufacture a ballistic resistant article according to the present invention shall be explained for a preferred embodiment, wherein each fibrous layer of the plurality of fibrous layers consists of a network of fibers, which is a unidirectional alignment of yarns. In this case the process at least comprises the steps (1)-(3) described in the following. With the aid of said description those skilled in the art will be able to transfer the process to manufacture a ballistic resistant article according to the present invention to include networks of fibers other than unidirectional alignments of yarn, e.g. felts or other nonwoven fabrics and knitted or woven fabrics.

(1) Manufacture of a single unidirectional fibrous layer:

Yarns having a strength of at least 800 mN/tex (1100 MPa) according to ASTM D 7269 are unidirectionally aligned so that they are substantially parallel to each other along a common fiber direction. Then the yarns are coated with a matrix material which comprises, preferably consists of a mixture comprising

- at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, and
- at least one tackifier

in order to bond fibers predominantly within a single fibrous layer to one another and thereby to stabilize the single unidirectional layer with the matrix material. In preferred embodiments of the manufacture of a single unidirectional fibrous layer the yarns may be spread either before or during or after coating with the matrix material. The coating can be achieved e.g. by reverse roll coating, dipping, spraying or by any other technique which is capable to stabilize the single unidirectional fibrous layer, i. e. to adhere the fibers via the matrix material within the unidirectional layer. The matrix-coating may be partly or fully encapsulating the fibers and does not need to be uniform across a cross-section of the unidirectional layer. For example the matrix concentration may be higher on top and bottom of the unidirectional layer than it is towards the core of the unidirectional layer. There may also be more matrix material on top of the unidirectional fibrous layer compared to the bottom of the unidirectional fibrous layer and vice versa. After the unidirectional fibrous layer has been made a cross-linking reaction of the at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene

butadiene random copolymer resin, may be performed either by adding a cross-linking agent to said at least one styrene butadiene resin or by the carboxylic groups of adjacent polymer chains of the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin as described before.

(2) Manufacture of an adherent cross-ply from at least two unidirectional single fibrous layers:

Two unidirectional fibrous layers resulting from step (1) are cross-plyed at a cross-plying angle ranging from 0° to 90° , the latter being preferred.

Then, the two cross-plyed unidirectional fibrous layers are adhered to one another e.g. by laminating, pressing or by any other procedure which is capable to generate adhesion between the two unidirectional fibrous layers to yield an adherent two-layer cross-ply. For this purpose a temperature range from 50°C to 225°C , a pressure range from 0.5 to 10 bars and a time range from 5 seconds to 200 seconds may be applied depending e.g. on the tackiness of the applied matrix material and the chosen tackifying agent. Alternatively, more than two unidirectional fibrous layers can be manufactured into an adherent cross-ply. For example four unidirectional fibrous layers may be adhered to one another and the resulting adherent cross-ply may exhibit a sequence of cross-plying angles being e.g. $(0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ)$ or $(0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ)$ or $90^\circ/0^\circ/0^\circ/90^\circ$ or $(0^\circ/0^\circ/90^\circ/90^\circ)$.

During the manufacture of the adherent cross-ply a cross-linking reaction of the at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, may be performed either by adding a cross-linking agent to said at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, or by the carboxylic groups of adjacent polymer chains of the at least one carboxylated styrene butadiene random copolymer resin as described before. Within the scope of the process according to the present invention the term "during cross-plying" means at any suitable stage of the cross-plying procedure, e.g. during the laminating procedure or during the pressing procedure.

(3) Manufacture of a consolidated panel and optionally of a hard-ballistic resistant article:

A number of adherent e.g. two-layer cross-plyies resulting from step (2) sufficient to withstand the intended ballistic attack is stacked and the resulting stack is consolidated into a panel e.g. with the aid of a press to result in an consolidated panel. The consolidation can take place e.g. by pressing in a iso-static press at temperatures between 60 °C and 300 °C, more preferable between 120 °C and 170 °C at a pressure maintained at a value of e.g. 25 bar to 500, preferably from 25 bar to 100 bar for a time being e.g. between 15 minutes and 100 minutes. If a cross-linking agent is present, or if cross-linking shall be performed by carboxylic groups of adjacent polymer chains of the at least one carboxylated styrene butadiene resin the chosen values of temperature, pressure and time should allow for the cross-linking reaction to occur in the desired extent. Optionally, the panel in the press is cooled down to about 50 °C, while still under pressure. The resulting consolidated panel exhibits an intended side of ballistic attack and an inner side. The consolidation can be performed using the same or different adherent cross-plyies. If different adherent cross-plyies are used the adherent cross-plyies closer towards the intended side of ballistic attack may include a resin having different mechanical properties, e.g. a different T_g , than adherent cross-plyies which are farther from the intended side of ballistic attack. In the latter embodiment the harder and stiffer adherent cross-plyies, i.e. adherent cross-plyies having a styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, with a higher T_g , may be placed towards the intended side of ballistic attack, whereas the less harder and more flexible adherent cross-plyies, i.e. adherent cross-plyies having a styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, with a lower T_g , may be placed farther from the intended side of ballistic attack, e.g. on the inner side of the consolidated panel.

(4) In any case the resulting consolidated panel can be used as such as ballistic resistant article or in an optional process step (4) can be joined to a plate of metal or ceramic to yield a hard-ballistic resistant article.

As mentioned before, the styrene butadiene random copolymer resin used in step (1) of the process according to the present invention may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.

In a preferred embodiment of the process according to the present invention in step (1) the styrene butadiene random copolymer resin is a carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.

In a further preferred embodiment of the process according to the present invention in step (1) the styrene butadiene random copolymer resin is a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.

As described above a cross-linking reaction of the at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, may be comprised only in step (1) or only in step (2) or only in step (3) of the process according to the present invention.

However, in a further embodiment of the process according to the present invention the cross-linking reaction can take place in step (1) and in step (2) of the process according to the present invention. In this embodiment a partial cross-linking of the at least one styrene butadiene random copolymer resin, is performed in step (1) and in step (2) the cross-linking is completed.

In still a further embodiment of the process according to the present invention the cross-linking reaction can take place in each of step (1), step (2) and step (3) of the process according to the present invention. In this embodiment a partial cross-linking of the at least one styrene butadiene random copolymer resin, which may be a carboxylated or a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin, may be performed in step (1), in step (2) the degree of partial cross-linking may be further increased and in step (3) the cross-linking is completed.

The present invention is explained in more detail in the following examples and comparative examples.

Comparative example 1

a) Manufacture of a single unidirectional fibrous layer (1L-UD)

Poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns (Twaron[®] type 1000; 3360 dtex f2000; Manufacturer: Teijin Aramid, NL) were taken from a creel and passed through a reed thus aligned substantially parallel to one another. The substantially parallel yarns were coated with a pre-diluted aqueous carboxylated styrene butadiene latex dispersion (Rovene[®] 4019, solid content = 52.0-54.0 wt.-%, viscosity = 580 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 25 °C); $T_g = +14^\circ\text{C}$, bound styrene = 62 %; Manufacturer: Mallard Creek Polymers, USA) using a reverse roll coater. The pre-diluted latex dispersion was obtained by diluting Rovene[®] 4019 to a solid content of 25 wt.% using tap water. The spread and coated yarns were laid up on a silicone coated release paper and dried by passing over a hot-plate set at a temperature of 120 °C resulting in a single unidirectional fibrous layer (1L-UD).

The resin concentration in the 1L-UD was 13 ± 1 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix without moisture, i.e. the weight of the 1L-UD dried to a water content of practically 0 wt.%, that means a water content of well below 0.5 wt.%. The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was 110 ± 5 g/m². The total areal density including equilibrium moisture content of the 1L-UD was 130 ± 10 g/m² depending on resin loading and equilibrium moisture content.

b1) Manufacture of a laminated cross-ply from two 1L-UDs

Two 1L-UDs resulting from a) were cross-plied at a cross-plying angle of 90°. The cross-plied 1L-UDs were laminated in a flat belt-laminator having a heating-zone followed by a pressing-zone. In the heating-zone the cross-plied 1L-UDs were heated for 15 seconds in contact with 120°C hot belts and in the pressing zone the heated cross-plied 1L-UDs were pressed at 3.5 bar calander roll pressure and finally cooled to room temperature by contact with cooled belts resulting in a laminated cross-ply from two 1L-UDs.

b2) Manufacture of a pressed cross-ply from two 1L-UDs

Two 1L-UDs resulting from a) were cross-plied at a cross-plying angle of 90°, put into a press and pressed at 130 °C and 10 bar for 20 minutes. The two 1L-UDs remained in the press under pressure until the press was cooled down to 50 °C. Then the press

was opened and a pressed cross-ply from two 1L-UDs was obtained.

c) Adhesion between the 1L-UDs in the cross-ply from b1) and b2)

The adhesion between the 1L-UDs in the cross-ply resulting from b1) and b2) was measured directly as obtained from the respective cross-plying procedure and called adhesion(0).

A part of the cross-ply resulting from b1) and b2) were first inserted into a climate chamber at 65 °C and 80 % relative humidity for 27 weeks, then taken out of the climate chamber, conditioned at 20 °C and 65 % relative humidity for 24 h and finally the adhesion between the 1L-UDs in the cross-ply was measured and called adhesion(27).

To measure the adhesion between the 1L-UDs in the cross-ply resulting from b1) and b2) a sample was cut from the respective cross-ply in a 45° direction with respect to the yarns in both plies. The 45°-direction was chosen to prevent the individual yarns in the plies to be clamped-in by two clamps simultaneously. In this way only the shear stress at the interface between the two UD-layers and the shear stress within the ply were measured, but not the mechanical properties of the yarn. The sample with dimensions 50 x 200 mm was placed into an Instron tensile tester equipped with flat clamps and a 10 kN load cell. A clamp distance (gauge length) of 100 mm was applied and a stress-strain curve was measured. From this curve the maximum measured load (in N/m) was taken as a measure for the degree of adhesion between the 1L-UDs in the respective cross-ply.

d) Water pickup after water soak

The water pick of a laminated cross-ply resulting from b1) was measured directly as obtained from the cross-plying procedure.

To measure the water pickup the laminated cross-ply resulting from b1) was first weighted to yield the weight w_1 and then soaked in an aqueous solution of 0.3 wt.-% sodium chloride for 24 h at room temperature followed by 15 minute drip dry under ambient temperature and relative humidity, i.e. the cross-ply was hung for 15 minutes under the said conditions. Then the drip dried cross-ply was weighted to yield the weight w_2 and the water pick up was calculated according to the equation (1).

$$\text{water pick up} = ([w_2 - w_1] / w_1) \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

Comparative example 2

Comparative example 2 was performed as comparative example 1 but with the difference that Rovene 4176[®] was applied for the carboxylated styrene butadiene latex dispersion (solid content = 48-52 wt.-%, viscosity = 300 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 25 °C); T_g = - 23°C, bound styrene = 50 %; Manufacturer: Mallard Creek Polymers, USA).

Comparative example 3

Comparative example 3 was performed as comparative example 1 but with the difference that Prinlin[™] B7137 AL was applied for the matrix material. Prinlin[™] B7137 AL is an aqueous dispersion of a styrene isoprene styrene block copolymer containing a rosin, i.e. a tackifier (solid content = 43 wt.-%, viscosity = 250 cps (Brookfield, spindle LV-2, 30 rpm, 23 °C); ratio of styrene:isoprene = 14:86; Manufacturer: Henkel, US). The results of adhesion directly after cross-plying (adhesion(0)), after 27 weeks in the climate chamber (adhesion(27)) and adhesion retention are shown in table 1 for the laminated cross-plyes and in table 2 for the pressed cross-plyes, wherein both in table 1 and table 2 the term “adhesion retention” is calculated by equation (2).

adhesion retention = [adhesion(27)/adhesion(0)] · 100 (%) (2)

Table 1

	Laminated cross-ply with resin	Adhesion(27) (N/m)	Adhesion retention after 27 weeks (%)
Comparative example 1	Rovene [®] 4019	1890	98
Comparative example 2	Rovene [®] 4176	1620	112
Comparative example 3	Prinlin [™] B7137 AL	71	6

Table 2

	Pressed cross-ply with resin	Adhesion(27) (N/m)	Adhesion retention after 27 weeks (%)
Comparative	Rovene [®] 4019	36700	139

example 1'			
Comparative example 2'	Rovene [®] 4176	26600	92
Comparative example 3'	Prinlin [™] B7137 AL	210	5

From tables 1 and 2 it can be seen that after 27 weeks in the climate chamber both the laminated and the pressed cross-plyes with the carboxylated styrene butadiene resins of the Rovene[®] types exhibit a considerably higher adhesion than the cross-plyes with the respective styrene isoprene styrene resin Prinlin[™] B7137 AL. The adhesion retention after 27 weeks in the climate chamber of the cross-plyes with the carboxylated styrene butadiene resins of the Rovene[®] types is at least 92 %, whereas the adhesion retention for the cross-plyes with the styrene isoprene styrene resin Prinlin[™] B7137 AL is < 10 %.

The above results are quite the more surprising as the Prinlin[™] B7137 AL resin contains a tackifier, whereas the Rovenes[®] 4019 and 4176 are free of tackifier.

Furthermore, the water pickup of a laminated cross-ply with Rovene[®] 4019 was found to be 8.13 % and of a laminated cross-ply Rovene[®] 4176 7.89 %, whereas the water pickup of a laminated cross-ply with Prinlin[™] B7137 AL was found to be 22.9 %.

Comparative example 4:

a) Manufacture of 8 kg/m² pressed panels

Single unidirectional fabric layers (1L-UDs) were manufactured as described in comparative example 1a). Inter alia that means that Rovene 4019[®] was used as the carboxylated styrene butadiene latex dispersion. From the 1L-UDs laminated cross-plyes were manufactured as described in comparative example 1 b1). The cross-plyes were stacked until a panel with an areal density of 8 kg/m² was obtained. The stacked panel was put into a press and pressed at 150 °C and 50 bar for 20 minutes. The panel remained in the press under pressure until the press was cooled down to 50 °C. Then the press was opened and a pressed panel was obtained. In this manner six pressed panels were manufactured.

Three of said pressed panels were directly – i.e. in an unaged state – further processed into three hard-ballistic articles as described below in part b). The other three of said pressed panels were first aged, i.e. stored for 3 months in a climate chamber

at 65 °C and at a relative humidity of 80 % and then further processed into three hard-ballistic articles as described immediately below in part b).

b) Manufacture of hard-ballistic articles

Each of the pressed panels resulting from a) was joined to a 4 mm thick Secure 500 steel front strike plate (500 x 500 mm) available from ThyssenKrupp Steel, DE. The areal density of the steel plate was 32 kg/m². For the joining operation the joining side of the panel was coated with Sika® 209 as primer and then both the steel plate and the joining side of the panel were coated with Sikaflex® 228 both available from Sika Deutschland GmbH, DE .

c) v_{50} measurement of the hard-ballistic articles and delamination behaviour

The hard-ballistic articles resulting from b) were evaluated for their anti-ballistic capability by measuring v_{50} , i.e. the velocity in m/s, at which 50 % of the projectiles were stopped. The projectiles used were NIJ level 3 threat 7.62 x 51 mm soft-core (NATO M80 ball) 0° obliquity. The evaluation of v_{50} is described e.g. in MIL STD 662F.

Furthermore, the delamination behaviour of the 1L-UDs in the pressed panel behind the steel plate was evaluated by visual inspection. "Minimal delamination" means that less than 3 % of the 1L-UD layers in the pressed panel were delaminated. "Light delamination" means that less than 5 % of the 1L-UD layers in the pressed panel were delaminated. "Interior delamination" means that more than 30 % of the 1L-UD layers in the pressed panel were delaminated. "Very strong interior delamination" means that more than 70 % of the 1L-UD layers in the pressed panel were delaminated.

Both interior delamination and even more very strong interior delamination will have a drastic negative effect on the multihit capability of the anti-ballistic article.

Example 1

Example 1 was performed as comparative example 4 but with the difference that the used dispersion to build the matrix material was a mixture of 90 wt.-% of the carboxylated styrene butadiene random copolymer Rovene® 4019 and 10 wt.-% Aquatac® 6025. Aquatac® 6025 is a waterborne dispersion containing about

58 wt.-% rosin ester as a takifier, about 39 wt.-% water, and less than 4 wt.-% surfac-
tant. The results are shown in table 4.

Comparative example 5

Comparative example 5 was performed as comparative example 4 but with the differ-
ence that Rovene 4176® was used as the carboxylated styrene butadiene latex dis-
persion. The results are shown in table 4.

Comparative example 6

Comparative example 6 was performed as comparative example 4 but with the differ-
ence that Prinlin™ B7137 AL was applied for the matrix material. The results are
shown in table 4.

Table 4

	Hard-ballistic article (8 kg/m² pressed panel behind a steel front strike plate) with resin	v ₅₀ (m/s) unaged	Delamination unaged	v ₅₀ (m/s) aged	Delamination aged
Comparative example 4	Rovene® 4019	821	Light	834	Light
Example 1	90 wt.-% Rovene® 4019 10 wt.-% Aquatac® 6025	816	Minimal	=	=
Comparative example 5	Rovene® 4176	832	Light	-	-
Comparative example 6	Prinlin™ B7137 AL	830	interior delamination	834	Very strong interior delamination

Table 4 shows that in the unaged state the v₅₀-values of the inventive hard-ballistic
article according to example 1 with 90 wt.-% of the carboxylated styrene butadiene
random copolymer resin Rovene® 4019 and 10 wt.-% of the tackifier Aquatac® 6025
exhibits only minimal structural delamination. This means that less than 3 % of the
1L-UD layers in the pressed panels of the inventive hard-ballistic article are delami-

nated. Said surprisingly high structural integrity is achieved together with a v_{50} -value of 816 m/s which is practical identical with the v_{50} -values measured with the comparative hard-ballistic articles according to comparative examples 4, 5 and 6 within the experimental error of the v_{50} -determination the maximal error range of which amounts to about ± 15 m/s.

Compared with the inventive hard-ballistic article according to example 1 the comparative hard-ballistic articles according to comparative examples 4, 5 and 6 exhibit a lower structural integrity:

- The hard-ballistic articles of comparative examples 4 and 5 with only the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin Rovene[®] 4019 and Rovene[®] 4176, respectively but with no tackifier in the matrix material exhibit light structural delamination. This means that less than 5 % of the 1L-UD layers in the pressed panels of said comparative hard-ballistic articles are delaminated.
- The hard-ballistic article of comparative example 6 with the matrix material Prinlin[™] B7137 AL containing a styrene isoprene styrene block-copolymer and the tackifier abietic acid exhibits
 - in the unaged state interior delamination, i.e. more than 30 % of the 1L-UD layers in the pressed panels of said comparative hard-ballistic article are delaminated, and
 - in the aged state even very strong interior delamination, i.e. more than 70 % of the 1L-UD layers in the pressed panels of said comparative hard-ballistic article are delaminated.

Comparative example 7:

Four pressed panels each of them exhibiting an areal density of 8 kg/m² were manufactured as in comparative example 5, i.e. with Rovene[®] 4176. Said panels were aged, i.e. stored for 3 months in a climate chamber at 65 °C and at a relative humidity of 80 %.

The aged panels were joined to a 7 mm thick ALOTEC[®] 96 SB ceramic front plate (500 x 500 mm) obtainable from Etec Gesellschaft für Technische Keramik GmbH, DE, to produce three hard-ballistic articles. The areal density of the ceramic plate was 26.3 kg/m². For the joining operation both the ceramic plate and the joining side of the

panel were coated with Sika® 209 as primer and then both with Biresin® U-1305. Both Sika® 209 and Biresin® U-1305 are available from SIKA Deutschland GmbH, DE.

The resulting four hard-ballistic articles were evaluated for their anti-ballistic capability by measuring v_{50} as described in comparative example 4c) resulting in $v_{50} = 956$ m/s and light deformation of the 1L-UDs in the pressed panel behind the ceramic plate, i.e. less than 5 % of the 1L-UD layers in the pressed panels of said comparative hard-ballistic article are delaminated.

Example 2

Example 2 was conducted as comparative example 1 with the only difference that a mixture of 90 wt.-% Rovene® 4019 and 10 wt.-% Aquatac® 6025 was used for the matrix material resulting in an inventive hard-ballistic article exhibiting a v_{50} -value of 850 m/s together with minimal deformation, i.e. less than 3 % of the 1L-UD layers in the pressed panels of said inventive hard-ballistic article are delaminated.

Comparative example 8

a) Manufacture of a single unidirectional fibrous layer (1L-UD)

Poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns (Twaron® type 1000; 3360 dtex f2000; Manufacturer: Teijin Aramid, NL) were taken from a creel and passed through a reed thus aligned substantially parallel to one another. The substantially parallel yarns were dipped in a bath containing a resin emulsion. The resin emulsion consisted of a mixture of 40 wt.% Rovene® 4176 ($T_g = -23$ °C; pH = 9 to 10) and 60 wt.% Rovene® 4220 having a T_g of -26 °C and a pH of 11 to 12 (Manufacturer: Mallard Creek Polymers, USA). Rovene® 4220 is a non-carboxylated styrene butadiene rubber, i.e. it does not contain carboxylic acid groups. After leaving the bath the dipped yarns were passed through nip rollers and spread. The spread yarns coated with the emulsion were laid up on a silicone coated release liner and then dried using an oven set at 120 °C for 2 to 4 minutes resulting in a single unidirectional fabric layer (1L-UD).

The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was 110 ± 5 g/m². The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 137 g/m².

b) Manufacture of a laminated cross-ply from two 1L-UDs

Two 1L-UDs resulting from a) were cross-plyed at cross-plying angle of $90^{\circ} \pm 5^{\circ}$. The cross-plyed 1L-UDs were laminated in a cross-plying unit using a multi step process. In the first step, the cross-plyed 1L-UDs were heated for 5 to 15 seconds in close contact with a 92.5°C hot platen without applying any pressure. Then a pressure of around 1.1 bar was applied for 5 to 15 seconds and finally cooled to room temperature by ambient air resulting in a laminated cross-ply from two 1L-UDs.

c) Manufacture of 19.5 kg/m^2 pressed panels

A laminated cross-ply resulting from b) was stacked until a panel with dimensions $381 \times 381 \text{ mm}$ with an areal density of 19.5 kg/m^2 was obtained. The stacked panel was transferred into a press and pressed for 30 minutes at a temperature of 135°C under a pressure of 30 bars. The panel remained in the press under pressure until the press was cooled down to 30°C . Then the press was opened and a pressed panel was obtained.

d) v_{50} measurement of the hard-ballistic articles and delamination behaviour

The pressed panel resulting from c) was evaluated for its antiballistic capability by measuring v_{50} using a 30 cal FSP threat (as per MIL-P-46593A) weighting 2.851 g.

Furthermore, the delamination behaviour of the pressed panel was evaluated by visual inspection.

The results are shown in table 5.

Example 3

Example 3 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 90 wt.% Rovene[®] 4176 ($T_g = -23^{\circ}\text{C}$, pH = 9 to 10) and 10 wt.% of the tackifier Aquatac[®] 6025 (Manufacturer: Arizona Chemicals (US)). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5 \text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to

the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m².

The results are shown in table 5.

Comparative example 9

Comparative example 9 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 100 wt.% BARRIER PRO/Rovene[®] 4560-3-1 having a T_g of -17 °C and a pH of 8 to 9 (Manufacturer: Mallard Creek Polymers (US)). BARRIER PRO/Rovene[®] 4560-3-1 is an anionic carboxylated styrene butadiene copolymer latex containing a non-staining antioxidant. The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was 110 ± 5 g/m². The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m².

The results are shown in table 5.

Example 4

Example 4 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 90 wt.% Rovene[®] 4019 (T_g= +14 °C; pH = 7 to 8) and 10 wt.% of the tackifier Aquatac[®] 6025 (T_g around 25 °C). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was 110 ± 5 g/m². The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m². The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m².

The results are shown in table 5.

Example 5

Example 5 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 90 wt.% Rovene[®] 4019 ($T_g = +14\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 7 to 8), 5 wt.% of the tackifier Aquatac[®] 6025 (T_g around $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) and 5 wt.% of the tackifier Aquatec[®] 6085 (T_g around $85\text{ }^{\circ}\text{C}$). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5\text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m^2 .

The results are shown in table 5.

Comparative example 10

Comparative example 10 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 60 wt.% BARRIER PRO/Rovene[®] 4560-3-1 ($T_g = -17\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 8 to 9) and 40 wt.% Rovene[®] 4019 ($T_g = +14\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 7 to 8). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5\text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m^2 .

The results are shown in table 5.

Comparative example 11

Comparative example 11 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 40 wt.% Rovene[®] 4176 ($T_g = -23\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 9 to 10) and 60 wt.% BARRIER PRO/Rovene[®] 4560-3-1 ($T_g = -17\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 8 to 9). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5\text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m^2 .

The results are shown in table 5.

Comparative example 12

Comparative example 12 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 40 wt.% Rovene[®] 4220 ($T_g = -26\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 11 to 12) and 60 wt.% Rovene[®] 4019 ($T_g = +14\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 7 to 8). Rovene[®] 4220 is a non-carboxylated styrene butadiene resin. The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5\text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m². The results are shown in table 5.

Example 6

Example 6 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 97 wt.% Rovene[®] 4176 ($T_g = -23\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 9 to 10) and 3 wt.% of the tackifier Aquatac[®] 6025 (T_g around $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5\text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m². The results are shown in table 5.

Example 7

Example 7 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 97 wt.% Rovene[®] 4019 ($T_g = +14\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH = 7 to 8) and 3 wt.% of the tackifier Aquatac[®] 6025 (T_g around $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was $110 \pm 5\text{ g/m}^2$. The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m². The results are shown in table 5.

Comparative example 13

Comparative example 13 was performed as comparative example 8 with the difference that in step a) an emulsion was used consisting of 100 wt.% Prinlin™ B7137 HV, i.e. a dispersion of a styrene isoprene styrene block-copolymer containing abietic acid as tackifier. The areal density of the poly(p-phenylene terephthalamide) multifilament yarns in the 1L-UD was 110 ± 5 g/m². The resin concentration in the 1L-UD was in the range of 15.5 to 19 wt.% based on the total weight of the 1L-UD, i.e. with respect to the weight of yarn+matrix. The total areal density of the 1L-UD was in the range of 121 to 127 g/m².

The results are shown in table 5.

Table 5

	Resin	v ₅₀ (m/s)	Delamination
Comparative example 8	40 wt.% Rovene® 4176 60 wt.% Rovene® 4220	820 ± 25	Light to medium bulging
Example 3	90 wt.% Rovene® 4176 10 wt.% Aquatac® 6025	830 ± 30	Light to medium bulging
Comparative example 9	100 wt.% BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1	810 ± 30	Light bulging with local delamination
Example 4	90 wt.% Rovene® 4019 10 wt.% Aquatac® 6025	720 ± 25	Very light to no bulging
Example 5	90 wt.% Rovene® 4019 5 wt.% Aquatac® 6025 5 wt.% Aquatac® 6085	700 ± 25	Very light to no bulging
Comparative example 10	60 wt.% BARRIER PRO/Rovene® 4560-3-1 40 wt.% Rovene® 4019	760 ± 25	Very light to no bulging
Comparative example 11	40 wt.% Rovene® 4176 60 wt.% BARRIER	-	Light bulging

	PRO/Rovene [®] 4560-3-1		
Comparative example 12	40 wt.% Rovene [®] 4220 60 wt.% Rovene [®] 4019	-	Light bulging
Example 6	97 wt.% Rovene [®] 4176 3 wt.% Aquatac [®] 6025	830 ± 20	Light bulging
Example 7	97 wt.% Rovene [®] 4019 3 wt.% Aquatac [®] 6025	720 ± 25	Very light to no bulging
Comparative example 13	100 wt.% Prinlin [™] B7137 HV	885 ± 25	Very strong delamination

The comparison of example 3 with example 7 in table 5 shows that it is possible to manufacture a ballistic resistant article exhibiting very light to even no bulging by substituting only 3 wt.-% of the carboxylated styrene butadiene random copolymer Rovene[®] 4176 by 3 wt.-% of the tackifier Aquatac[®] 6025 in order to provide the matrix material for the ballistic resistant article.

Comparative example 14

a) Manufacture of a two-ply composite

A fabric having the construction

- plain weave, 1x1,
 - poly(-p-phenylene terephthalamid) multifilament yarns (Twaron[®] 2040 1100 dtex),
 - 31 x 31 (31 yarns per inch both in warp and in weft), and
 - an areal density of 289 g/m²
- was used.

From said fabric a fabric piece of 1 inch x 8 inch (2.54 cm x 20.32 cm) was cut. The fabric piece was placed on paper and the top section of the fabric piece width was taped with a 0.25 to 0.5 inch margin.

2-3 ml of an aqueous carboxylated styrene butadiene latex dispersion (Rovene[®] 4176, solid content 48-52.0 wt.-%, viscosity = 300 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 25 °C), T_g = - 23 °C, bound styrene = 50 %, Manufacturer: Mallard Creek Polymers, USA) were slowly dispensed besides the tape. Then the dispersion was drawn down by using a 14 Meyer rod to apply a thin coating on the fabric. Then another 2-3

ml of Rovene® 4019 were slowly dispensed besides the tape and drawn down by using a 14 Meyer rod resulting in a coated fabric piece. In this manner two coated fabric pieces were prepared.

Said two coated fabric pieces were placed with the coated side faces to each other, heat consolidated at a temperature of 131 °C, a pressure of 4.9 bar for 1 minute and allowed to cool down to room temperature to result in a two ply composite having an areal density of 649 g/m² and the weight percentage of the resin was 12 wt.-%.

In the manner described above 6 two-ply composites were manufactured.

3 of said composites were stored at room temperature (20 °C) in air at normal pressure.

b) Accelerated aging

3 of said composites were subjected to accelerated chemical and thermal aging according to ASTM D572-04 at 70 °C, 300 psi (20.7 bar) in 99.7 % oxygen for a duration of 5 days and 10 days.

c) Adhesion between the woven fabrics in the two ply composites

The adhesion between the woven fabrics in the two ply composites in the unaged and in the aged state, respectively was measured according to ASTM 1876-00. and is given in units of gram-force (1 gram-force = 9.807 mN) as an arithmetical average of the respective 3 composites together with the standard deviation.

To measure the adhesion, a ½ inch section of the laminate along the length direction is separated. Once the two layers have been separated, the test specimen is loaded into the clamps of the testing apparatus so that one layer material is between each clamp. The laminate is centered on the clamp faces. Next the peel load at constant head speed of 10 inch/minute to an extension of 6 inches is applied. The reported adhesion value is the average value based on 5 peaks and 5 troughs.

The two-ply composites each having an areal density of 649 g/m² exhibited adhesion results shown in table 6.

Example 8

116

116

Example 8 was conducted as comparative example 14 with the only difference that in step a) a mixture of 95 wt.-% Rovene® 4176 and 5 wt.-% Aquatac® 6025 was used. Aquatac® 6025 is a waterborne dispersion containing about 58 wt.-% rosin ester, about 39 wt.-% water and less than 4 wt.-% surfactant. The resulting two-ply composites had an areal density of 649 g/m² and the weight percentage of the matrix material was 12 wt.-%.

The adhesion results are shown in table 6.

Example 9

Example 9 was conducted as example 8 with the only difference that in step a) a mixture of 90 wt.-% Rovene® 4176 and 10 wt.-% Aquatac® 6025 was used. The resulting two ply composites had an areal density of 649 g/m² and the weight percentage of the matrix material was 12 wt.-%.

The adhesion results are shown in table 6.

Comparative example 15

Comparative example 15 was conducted as comparative example 14 with the only difference that in step a) Rovene® 4220 was used. Rovene® 4220 is a non-carboxylated styrene butadiene rubber having a T_g of -26 °C and is delivered as an emulsion having a pH of 11-12. The resulting two ply composites had an areal density of 649 g/m² and the weight percentage of the matrix material was 12 wt.-%.

The adhesion results are shown in table 6.

Example 10

Example 10 was conducted as comparative example 15 with the only difference that in step a) a mixture of 95 wt.-% Rovene® 4220 and 5 wt.-% Aquatac® 6025 was used. The resulting two ply composites had an areal density of 649 g/m² and the weight percentage of the matrix material was 12 wt.-%.

The adhesion results are shown in table 6.

Example 11

117

117

Example 11 was conducted as example 10 with the only difference that in step a) a mixture of 90 wt.-% Rovene® 4220 and 10 wt.-% Aquatac® 6025 was used. The resulting two ply composites had an areal density of 649 g/m² and the weight percentage of the matrix material was 12 wt.-%.

The adhesion results are shown in table 6.

Table 6

	Resin	Adhesion after 5 d at 20 °C, air, normal pressure [gram-force]	Adhesion after 5 d at 70 °C, 99.7 % O ₂ , 20.7 bar [gram-force]	Adhesion after 10 d at 20 °C, air, normal pressure [gram-force]	Adhesion after 10 d at 70 °C, 99.7 % O ₂ , 20.7 bar [gram-force]
Compa- rative example 14	100 wt. % Rovene® 4176	2113 ± 918	1943 ± 974	3430 ± 650	3567 ± 472
Example 8	95 wt. % Rovene® 4176 5 wt.-% Aquatac® 6025	3280 ± 207	3180 ± 167	2875 ± 488	3415 ± 827
Example 9	90 wt. % Rovene® 4176 10 wt.-% Aquatac® 6025	4577 ± 1060	4553 ± 1499	3765 ± 757	4815 ± 163
Compa- rative example 15	100 wt. % Rovene® 4220	800 ± 173	792 ± 50	1317 ± 449	1120 ± 168
Example 10	95 wt. % Rovene® 4220 5 wt.-% Aquatac® 6025	2740 ± 339	2025 ± 785	1825 ± 728	1650 ± 778
Example 11	90 wt. % Rovene® 4220 10 wt.-% Aquatac® 6025	1987 ± 311	1427 ± 618	1293 ± 293	1916 ± 488

The results shown in table 6 can be summarized as follows.

118

1. Composites with the carboxylated styrene butadiene random copolymer resin Rovene[®] 4176 with or without the tackifier Aquatac[®] 6025

1.1 Adhesion after 5 days

Comparison of comparative example 14 with examples 8 and 9 shows that after 5 days at 20 °C in air at normal pressure the adhesion between the woven fabrics increases, if the tackifier Aquatac[®] 6025 is added to the carboxylated styrene butadiene random copolymer Rovene[®] 4176.

Comparison of comparative example 14 with examples 8 and 9 shows that after 5 days at 70 °C in O₂ at 20.7 bar the adhesion between the woven fabrics increases, if the tackifier Aquatac[®] 6025 is added to the carboxylated styrene butadiene random copolymer Rovene[®] 4176. Comparison of the adhesion values of the unaged composites with the aged composites shows that

- without takifier the aging resulted in a decrease of adhesion from 2113 to 1943 [gram-force], i.e. to a 8 % decrease in adhesion (see comparative example 14),
- with 5 wt.-% takifier the aging resulted in a decrease of adhesion from 3280 to 3180 [gram-force], i.e. only to a 3 % decrease in adhesion (see example 8), and
- with 10 wt.-% takifier the aging resulted in a decrease of adhesion from 4577 to 4553 [gram-force], i.e. only to a 0.5 % decrease in adhesion (see example 9).

1.2 Adhesion after 10 days

Comparison of the adhesion values after 10 days in comparative example 14 of the aged samples with the unaged samples show an increase of adhesion from 3430 to 3567 [g-force], i.e. an increase in adhesion of 4 %.

Comparison of the adhesion values after 10 days in example 8 of the aged samples with the unaged samples show an increase of adhesion from 2875 to 3415 [g-force], i.e. an increase in adhesion of 19 %.

Comparison of the adhesion values after 10 days in example 9 of the aged samples

with the unaged samples show an increase of adhesion from 3765 to 4815 [g-force], i.e. an increase in adhesion of 28 %.

2. Composites with the non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin Rovene® 4220 with or without the tackifier Aquatac® 6025

Comparison of examples 10 and 11 with comparative example 15 shows that the substitution of 5 or 10 wt.-% of the non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin Rovene 4220 by 5 or 10 wt.-% of the tackifier Aquatac® 6025 tends to increase the adhesion of the woven fabrics in the two-ply composites.

Ballistic resistant article comprising a styrene butadiene resin

Claims:

1. A ballistic resistant article comprising a plurality of fibrous layers, each of said layers comprising a network of fibers, wherein the fibers have a strength of at least 800 mN/tex (1100 MPa) according to ASTM D 7269-07 and a matrix material, wherein the matrix material comprises a mixture comprising
 - at least one styrene butadiene random copolymer resin, and
 - at least one tackifier.
2. The ballistic resistant article according to claim 1, wherein the styrene butadiene random copolymer resin is a carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.
3. The ballistic resistant article according to claim 1, wherein the styrene butadiene random copolymer resin is a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.
4. The ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 3, wherein the tackifier is selected from the group consisting of rosin resins or terpene resins or hydrocarbon resins.
5. The ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 4, wherein the tackifier is present in the matrix material in a weight percentage with respect to the weight of the matrix material ranging from 1 wt.% to 20 wt.%.

6. The ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 5, wherein the network of fibers is a unidirectional alignment of the fibers.
7. The ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 6, wherein the fibers are aramid fibers.
8. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 7, wherein the fibers have a weight w_f , the matrix material has a weight w_m and a weight percentage of the matrix material with respect to $(w_f + w_m)$ is from 5 wt. % to 50 wt. %.
9. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 8, wherein the areal density of the fibers in a single fibrous layer ranges from 10 g/m² to 250 g/m².
10. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 9, wherein the total areal density of a single fibrous layer ranges from 11 g/m² to 350 g/m².
11. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 10, wherein the plurality of fibrous layers is formed into a panel and the panel is joined to a plate of metal or ceramic.
12. Ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 11, wherein a scrim comprising a thermoplastic material is situated between the fibrous layers.
13. A process to manufacture a ballistic resistant article of one or more of claims 1 to 12 comprising the steps:
 - (1) Manufacture of a single unidirectional fibrous layer comprising a matrix material, which comprises a mixture comprising
 - at least one styrene butadiene random copolymer resin,
 - and at least one tackifier,
 - (2) manufacture of an adherent cross-ply from at least two unidirectional

- single fibrous layers resulting from step (1),
- (3) manufacture of a consolidated panel from a number of adherent cross-plyies resulting from step (2), and optionally
- (4) joining of the consolidated panel resulting from step (3) to a plate of metal or ceramic to yield a hard-ballistic resistant article.
14. The process according to claim 13, wherein in step (1) the styrene butadiene random copolymer resin is a non-carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.
15. The process according to claim 13, wherein in step (1) the styrene butadiene random copolymer resin is a carboxylated styrene butadiene random copolymer resin.
16. The process according to one or more of claims 13 to 15, wherein a cross-linking reaction of the at least one styrene butadiene random copolymer resin is comprised in at least one of the steps (1), (2) and (3).

Ballistic resistant article comprising a styrene butadiene resin

Summary:

A ballistic resistant article is presented comprising a plurality of fibrous layers, each of said layers comprising a network of fibers, wherein the fibers have a strength of at least 800 mN/tex (1100 MPa) according to ASTM D7269-07 and a matrix material, wherein the matrix material comprises a mixture comprising

- at least one styrene butadiene random copolymer resin, and
- at least one tackifier.

Compared with an article of the same construction but with a matrix material without a tackifier the article according to the invention comprises a higher adhesion between the fibrous layers both in the unaged and aged state and a lower water pick up after water soak. The article additionally comprising a plate of metal or ceramic exhibits minimal or even no delamination of the fibrous layers after ballistic attack. In contrast an article of the same construction but with a matrix material without the styrene butadiene random copolymer resin exhibits (very strong) interior delamination of the fibrous layers and the article of the same construction with the styrene butadiene random copolymer resin, but without the tackifier as the matrix material exhibits light delamination.

29

125

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number
WO 2012/098154 A1

(43) International Publication Date
26 July 2012 (26.07.2012)

(51) International Patent Classification:
F41H 5/04 (2006.01)

(74) Agents: **HEIMANN, Anette** et al.; CPW GmbH,
Kasinostrasse 19-21, 42103 Wuppertal (DE).

(21) International Application Number: PCT/EP2012/050701

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BI, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
18 January 2012 (18.01.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/433,778 18 January 2011 (18.01.2011) US
11151239.8 18 January 2011 (18.01.2011) EP

(71) Applicants (for all designated States except US): **TEIJIN ARAMID B.V.** [NL/NL]; Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL). **BARRDAY INC.** [CA/CA]; 75 Moorefield Street, Cambridge, Ontario N1T 1S2 (CA).

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **DE HAAS, Marc** Jan [NL/NL]; Kinkelenburg 1, NL-7339 DJ Apeldoorn (NL). **VAN NOREL, Alex** [NL/NL]; Rubensstraat 118, NL-6921 LW Duiven (NL). **VAN BOMMEL, Vincent** [NL/NL]; Stresemannstraat 17, NL-6904 NT Zevenaar (NL). **VAN ROOIJ, Ramon** [NL/NL]; Sportdreef 8, NL-6852 EH Huissen (NL). **CUNNINGHAM, Nicolas** [CA/CA]; 51 Slater Circle, Brampton, Ontario L6X-2S9 (CA). **PATEL, Chinkalben** [CA/CA]; 51 Camp Drive, Ancaster, Ontario L9K-0A5 (CA).

Declarations under Rule 4.17:

— of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: BALLISTIC RESISTANT ARTICLE COMPRISING A STYRENE BUTADIENE RESIN AND PROCESS TO MANUFACTURE SAID ARTICLE

(57) Abstract: A ballistic resistant article is presented comprising a plurality of fibrous layers, each of said layers comprising a network of fibers, wherein the fibers have a strength of at least 800 mN/tex (1100 MPa) according to ASTM D 7269-07 and a matrix material, wherein the matrix material comprises a mixture comprising: at least one styrene butadiene random copolymer resin, and at least one tackifier. Compared with an article of the same construction but with a matrix material without a tackifier the article according to the invention comprises a higher adhesion between the fibrous layers both in the unaged and aged state and a lower water pick up after water soak. The article additionally comprising a plate of metal or ceramic exhibits minimal or even no delamination of the fibrous layers after ballistic attack. In contrast an article of the same construction but with a matrix material without the styrene butadiene random copolymer resin exhibits (very strong) interior delamination of the fibrous layers and the article of the same construction with the styrene butadiene random copolymer resin, but without the tackifier as the matrix material exhibits light delamination.

125

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☒	Indicación que se solicita una patente.
☒	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☒	Descripción de la invención
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
☒	Completa ☒
	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
☐	Completa ☐
	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
☐	Completa ☐
	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
☐	Completa ☐
	Incompleta ☐

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-195845- -00000-0000

Fecha: 2013-08-16 15:29:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 125

PI02-F08 (2009-11-18)