



No. 13-195850- -00000-0000

Fecha: 2013-08-16 15:31:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION
PCT

EXPEDIENTE No _____

TITULO ARTICULO RESISTENTE A
PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA
RESINA ACRILICA DE AUTO-
RETICULACION Y/O UNA RESINA
ACRILICA RETICULABLE 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. 13-195850- -00000-0000 Fecha: 2013-08-16 15:31:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 99
--	--

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/EP2012/050705		Fecha	18.01.2012
Publicación Internacional No.		WO 2012/098158 A1		Fecha	26.07.2012
3	(54) TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)				
ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA ACRÍLICA DE AUTO-RETICULACIÓN Y/O UNA RESINA ACRÍLICA RETICULABLE 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	Países Bajos
PAÍS DE RESIDENCIA		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	
Países Bajos		Güeldres		Apeldoorn	
Países Bajos		Güeldres		Duiven	
Países Bajos		Güeldres		Zevenaar	
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	

2

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		61/433,772		18.01.2011
2.Comunidad Europea		EP		11151240.6		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° 13-0080533		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				Documentación Jurídica		
Solicitud Internacional en castellano						
1.	☒	Descripción	N° de folios: 47	9.	☒	Poderes, si fuera el caso.
2.	☒	Reivindicaciones.....	N° Reivindicaciones 12	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.

2

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.				

4

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



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0080533

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. 13-195850- -00000-0000

Fecha: 2013-08-16 15:31:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99

CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 13 de 2013 - 12:03:34

4

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


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0080536

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 ***

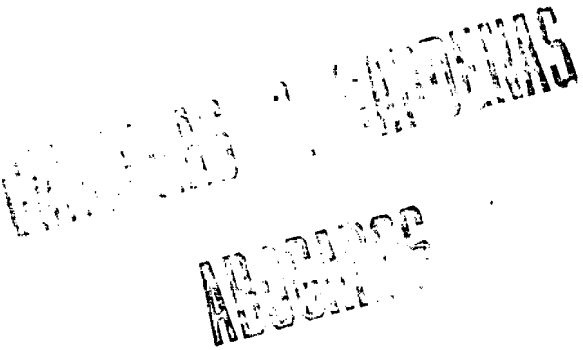
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
2	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	60.000.00
				<u>\$60.000.00</u>

SON: **SESENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-195850-00000-0000
Fecha: 2013-08-16 15:31:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99



Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 13 de 2013 - 12:03:34

- Colombia -

POWER OF ATTORNEY

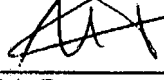
In the city of _____ on
the _____ day of the month of _____, two thousand and ten (2010) before
me, _____ Notary Public,
appeared _____ of _____ age, _____ and domiciled
at _____, and stated:

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.

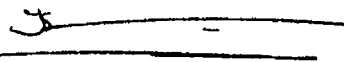
The persons appearing have been given a brief summary of the contents of this deed. The consequences resulting for them from the deed have been pointed out to them.

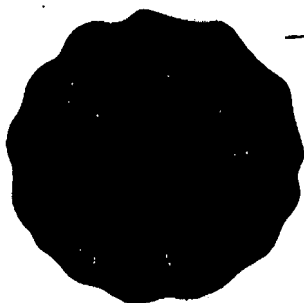
They then declared that they were aware of the contents of this deed and that they agreed with it.

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
2. This public document
3. has been signed by K.A. Verkerk
4. acting in the capacity of notary at Arnhem
5. bears the seal/stamp of aforesaid notary

Certified

6. 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 J.G. Föllings
Gerente R&T Director Financiero/CFO

NOTARIO PÚBLICO (Firma)

(ESTE DOCUMENTO SE DEBE LEGALIZAR A TRAVÉS DE APOSTILLA)

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

- 1



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**

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) 2138034 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
NOLLA Sarmiento
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

2010 MAR -6 A 8:48
Jefe de LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

CESION

Entre los abajo firmantes, CHRISTIAN BÖTTGER, domiciliado en Geschwister Scholl Str. 25, 42897 Remscheid, Alemania; y RÜDIGER HARTERT, domiciliado en Fischertal 95, 42287 Wuppertal, Alemania, en adelante los **CEDENTES** , y KARL HENKE, domiciliado en Horatherstr. 181B, 42111 Wuppertal, Alemania, actuando en su capacidad de Director General y CHRISTOPH HAHN, domiciliado en Kronprinzenallee 113, 42119 Wuppertal, Alemania, actuando en su capacidad de Director General de **TEIJIN ARAMID GMBH**, una compañía organizada bajo las leyes de Alemania, y domiciliada en Kasinostrasse 19-21, 42103 Wuppertal, Alemania, en adelante el **CESIONARIO** y,

A. Considerando que el **Cedente** es el titular de la siguiente solicitud de patente:

Título de Patente	PCT No.
TEJIDOS TEXTILES RESISTENTES A LA PENETRACION Y ARTICULOS QUE CONTIENEN DICHOS TEJIDOS	EP2010/062524

B. Considerando que el **CESIONARIO** se encuentra interesado en obtener la cesión de la solicitud de patente referida anteriormente, y el **CEDENTE** se encuentra interesado en cederla al **CESIONARIO**.

Se ha llegado al siguiente acuerdo:

Primero: El **CEDENTE** cede al **CESIONARIO** cada uno y todos los derechos pertenecientes al **CEDENTE** en relación con la solicitud de patente descrita en el literal A de este documento.

Segundo: El **CESIONARIO** acepta la cesión anteriormente mencionada.

Tercero: Las partes por medio de la presente designan a **Darío Cárdenas Navas y/o Eduardo Cárdenas Caballero y/o Bernardo P. Cárdenas Martínez y/o Luz Helena Adarve Gómez y/o James Valdiri Reyes y/o Juanita Acosta Gómez** de la firma Cárdenas & Cárdenas Abogados Ltda. como Apoderados en la República de Colombia para que cualquiera de ellos, actuando individual o conjuntamente, registren esta cesión ante la Oficina de Patentes Colombiana.

Los apoderados mencionados anteriormente tienen el poder para pagar los derechos y preparar y presentar los documentos necesarios para este propósito.

Cuarto: La cesión tendrá efecto y será vinculante para las partes, y sus subsidiarias, afiliadas, sucesores, cesionarios y licenciarios, si los hubiere.

Firmado el 5 de Marzo de 2012, en dos originales, por

(Ilegible)
Cesionario: Karl Henke

(Ilegible)
Christoph Hahn

(Ilegible)
Cedente: Christian Böttger

(Ilegible)
Rüdiger Hartert

☐

Patente de Invención

☐

Patente modelo de utilidad

☒

PCT

14

(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 Norel; Vincent Van Bommel; Ramon Van Rooij; Nicolas Cunningham; Chinkalben Patel
(31) No Prioridad 61/433,772 – 11151240.6	
(32) Fecha 18.01.2011 – 18.01.2011	
(33) País US - EP	(74) Apoderado (s) LUZ HELENA ADARVE GOMEZ
(54) Título ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA ACRÍLICA DE AUTO-RETICULACIÓN Y/O UNA RESINA ACRÍLICA RETICULABLE 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/EP2012/050705	(87) Publicación internacional Fecha 26.07.2012 No Publicación WO 2012/098158 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 acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable,
- 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 y el artículo para la prueba de remojo de gasolina. 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, mientras que un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad exhibe deslaminación interna de las capas fibrosas.

14

	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO										13
	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					
		61/433,772		18.01.2011		US					
		11151240.6		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/US2012/050705											
(54) Título ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA ACRÍLICA DE AUTO-RETICULACIÓN Y/O UNA RESINA ACRÍLICA RETICULABLE Y PROCESO PARA FABRICAR DICHO ARTÍCULO											

19

(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	
	61/433,772	18.01.2011	US	
	11151240.6	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: 26.07.2012		
Fecha de presentación de la solicitud: 18.01.2012		No Publicación: WO 2012/098158 A1		
No de Solicitud PCT/EP2012/050705				

(54) Título: **ARTÍCULO RESISTENTE A PROYECTILES QUE COMPRENDE UNA RESINA ACRÍLICA DE AUTO-RETICULACIÓN Y/O UNA RESINA ACRÍLICA RETICULABLE 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 acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable,
- 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 y el artículo para la prueba de remojo de gasolina. 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, mientras que un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad exhibe deslaminación interna de las capas fibrosas.

16

**Artículo resistente a proyectiles que comprende una resina
acrílica de auto-reticulación y/o una resina acrílica
reticulable y proceso para fabricar dicho artículo**

5 Descripción:

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
10 proyectiles que comprende una pila de por lo menos 4
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
15 una monocapa adyacente, una densidad de área de una monocapa
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-
20 poliestireno o copolímeros de bloque de poliestireno-
poliisopreno-poliestireno. El último copolímero de bloque se
utiliza en el ejemplo del documento WO 2008/077605 y por lo
tanto, se prefiere especialmente.

25 Sin embargo, se presenta una demanda de láminas resistentes a
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 humedad relativa y/o en una atmósfera químicamente degradante, por ejemplo en una atmósfera de oxígeno.

- 5 Adicionalmente, se presenta una demanda para láminas resistentes a proyectiles con una menor captación de agua después de remojo en agua. Y se presenta una demanda para láminas resistentes a proyectiles que pasan la prueba de remojo de gasolina.

10

- Finalmente, si la lámina resistente a proyectiles se une a una placa de metal o cerámica, se presenta una demanda para 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.

- 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 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
- 20
- 25

- por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación, y/o por lo menos una resina acrílica reticulable y
- 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
5 de envejecimiento a largo plazo del artículo en un clima a valores de temperatura elevados y humedad relativa en comparación con un artículo resistente a proyectiles de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad y/o en una atmósfera químicamente degradante,
10 por ejemplo en una atmósfera de oxígeno.

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
15 en agua en comparación con un artículo resistente a proyectiles de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad. Y el artículo pasa la prueba de remojo de gasolina.

20 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 se une a una placa de metal o cerámica lo que resulta en un artículo resistente a proyectiles duro, se observa mínima o
25 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 agente de pegajosidad exhibe poca deslaminación de las capas fibrosas. Por lo

tanto, el artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención exhibe una considerablemente 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 logra 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.

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.

5 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.

10

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

15 presente invención tiene que soportar, la serie de capas 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
20 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
25 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, las fibras o hilos se pueden formar como un fieltro u otro no tejido, urdido o tejido en una red, o formado en una red mediante cualesquier técnicas convencionales.

5 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
10 común.

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 800
15 mN/tex (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
20 polímero que forma fibras por lo menos 85% de los enlaces de amida (-CO-NH-) se unen directamente a 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
25 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
5 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 sustituyen parcial o
10 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
15 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
20 que comprende

- por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación
y/o por lo menos una resina acrílica reticulable, y
- por lo menos un agente de pegajosidad.

25

Adicionalmente dicha mezcla puede comprender auxiliares de
formulación utilizados por los fabricantes de por lo menos
una resina acrílica de auto-reticulación y de por lo menos

una resina acrílica reticulable y de por lo menos un agente de pegajosidad. Por ejemplo, por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable y/o por lo menos un agente de pegajosidad puede comprender uno o más tensoactivos. Adicionalmente, por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable y/o por lo menos un agente de pegajosidad puede comprender pequeñas cantidades de un agente de humectación, agente desespumante, antioxidantes, estabilizadores UV y secuestrantes de radicales libres.

Dentro del alcance de la presente invención el término "por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación" significa por lo menos un poliacrilato que tiene sitios auto-reactivos incorporados en la cadena de polímero acrílico que se reticularán a temperaturas elevadas. De este modo dichos grupos auto-reactivos de cadenas de polímero adyacentes reaccionan entre sí y unen químicamente dichas cadenas de polímero adyacentes para formar un polímero reticulado. Para acelerar la reacción de reticulación se puede agregar un catalizador de ácido o ácido latente.

Dentro del alcance de la presente invención el término "por lo menos una resina reticulable" significa por lo menos un polímero acrílico, preferiblemente por lo menos un homopolímero acrílico, que no exhibe grupos auto-reactivos y por lo tanto, necesita la adición de un agente de reticulación externo, tal como una resina de termoendurecible

nitrogenada para alcanzar la reacción de reticulación opcionalmente deseada.

El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la
5 presente invención comprende, preferiblemente consiste de una mezcla que comprende

- por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación, y/o por lo menos una resina acrílica reticulable, y
- por lo menos un agente de pegajosidad.

10 Por lo tanto, con respecto a los componentes de resina acrílica el artículo resistente a proyectiles comprende varias realizaciones, que se describen en lo siguiente.

En una primera realización la resina comprende una resina
15 acrílica de auto-reticulación.

En una segunda realización la resina comprende dos, tres o más resinas acrílicas auto-reticulantes

20 En una tercera realización la resina comprende una resina acrílica reticulable.

En una cuarta realización la resina comprende dos, tres o más resinas acrílicas reticulable.

25

En una quinta realización la resina es una mezcla de por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación con por lo menos una resina acrílica reticulable. En esta realización se

puede alcanzar una alta densidad de reticulación dentro de dichas resinas.

Por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o por
5 lo menos una resina acrílica reticulable que - al lado de por
lo menos un agente de pegajosidad - se utilizan para fabricar
el material de matriz del artículo resistente a proyectiles
de la presente invención exhiben una temperatura de
transición de vidrio que preferiblemente está en el rango
10 entre -70° C y 100° C, más preferida en el rango entre -50° C
y 30° C, y más preferida 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
15 compuesto químico presente 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
20 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
25 proyectiles de acuerdo con la presente invención el agente de
pegajosidad se selecciona del grupo que consiste de
- 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),

en donde las resinas de colofonia pueden ser

- ésteres de colofonia obtenidos por la reacción entre
5 ácidos de colofonia y alcoholes,
- ésteres de colofonia hidrogenados obtenidos mediante hidrogenación de la materia prima de ácido de colofonia
- resinas de colofonia dimerizadas obtenidas a partir de ácidos de colofonia de dimerización o
- 10 - resinas de terpeno derivadas de materias primas de terpeno o bien de fuentes de madera o de frutas cítricas o
- resinas de hidrocarburo disponibles de Neville Chemical Company, EE.UU. bajo diversas designaciones, tales como
15 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
20 porcentaje en peso con respecto al peso de resina de material de matriz que varía de 1% en peso a 20% en peso, más 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
25 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 propiedades ventajosas de la resina de auto-reticulante y/o acrílica reticulable.

La mezcla de

- por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable, y
 - 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 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 acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable, y
 - 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 emulsificación.

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

Etapa 1: Se proporciona una resina de auto-reticulación o
5 acrílica reticulable, por ejemplo como una emulsión.

Etapa 2: Opcionalmente otra resina de auto-reticulación o
acrílica reticulable, por ejemplo como una emulsión, se
mezcla con la resina de auto-reticulación o acrílica
10 reticulable de la etapa 1.

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 acrílicas con agitación.

15

Etapa 4: Opcionalmente por lo menos un agente de reticulación
se agrega a la mezcla de [resinas acrílicas/agentes de
pegajosidad].

20 Si por lo menos una resina acrílica reticulable 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 Adicionalmente, la emulsión o dispersión de por lo menos una
resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una
resina acrílica reticulable y por lo menos un agente de
pegajosidad puede comprender pequeñas cantidades de un agente

de humectación, agente desespumante, antioxidantes, estabilizadores UV y secuestrantes de radicales libres.

En una realización preferida adicional del artículo
5 resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el material de matriz - además de por lo menos un agente de pegajosidad - puede comprender una primera resina acrílica de auto-reticulación que tiene una primera temperatura de transición de vidrio, $T_g(1^{st} \text{ sc})$, y una segunda resina
10 acrílica de auto-reticulación que tiene una segunda temperatura de transición de vidrio, $T_g(2^{nd} \text{ sc})$, en donde $T_g(1^{st} \text{ sc}) > T_g(2^{nd} \text{ sc})$. En este caso

- $T_g(1^{st} \text{ sc})$ puede estar en un rango, que es preferiblemente de -20° C a 40° C , más preferiblemente
15 en un rango de -10° C a 30° C , y más preferible en un rango de 0° C a 20° C , y
- $T_g(2^{nd} \text{ sc})$ puede estar en un rango, que es preferiblemente de -50° C a -10° C , más preferiblemente
20 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 acrílica de auto-reticulación tiene $T_g(1^{st} \text{ sc}) > 0$ y la
25 segunda resina acrílica de auto-reticulación tiene $T_g(2^{nd} \text{ sc}) < 0$.

En una realización adicional especialmente preferida del

artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina acrílica de auto-reticulación tiene $T_g(1^{st} \text{ sc}) < 0$ y la segunda resina acrílica de auto-reticulación tiene $T_g(2^{nd} \text{ sc}) < 0$.

5

En una realización adicional especialmente preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina acrílica de auto-reticulación tiene $T_g(1^{st} \text{ sc}) > 0$ y la segunda resina de auto-reticulación o acrílica reticulable tiene $T_g(2^{nd} \text{ sc}) > 0$.

10

En una realización adicional especialmente preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina acrílica de auto-reticulación tiene $T_g(1^{st} \text{ sc}) < 0$ y la segunda resina de auto-reticulación o acrílica reticulable tiene $T_g(2^{nd} \text{ sc}) < 0$.

15

En todavía una realización adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención el material de matriz puede comprender una primera resina acrílica reticulable que tiene una primera temperatura de transición de vidrio, $T_g(1^{st} \text{ cl})$, y una segunda resina acrílica reticulable que tiene una segunda temperatura de transición de vidrio, $T_g(2^{nd} \text{ cl})$, en donde

20

$T_g(1^{st} \text{ cl}) > T_g(2^{nd} \text{ cl})$. En este caso

25

- $T_g(1^{st} \text{ cl})$ puede estar en un rango, que es preferiblemente de -20° C a 40° C , más preferiblemente en un rango de -10° C a 30° C , y más preferiblemente en

un rango de 0° C a 20° C , y

- $T_g(2^{\text{nd}}\text{ cl})$ 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 preferiblemente en un rango de -30° C a -20° C .

5

En una realización especialmente preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina acrílica reticulable tiene $T_g(1^{\text{st}}\text{ cl}) > 0$ y la segunda resina acrílica reticulable tiene $T_g(2^{\text{nd}}\text{ cl}) < 0$.

10

En una realización adicional especialmente preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina acrílica reticulable tiene $T_g(1^{\text{st}}\text{ cl}) < 0$ y la segunda resina acrílica reticulable tiene $T_g(2^{\text{nd}}\text{ cl}) < 0$.

15

En una realización adicional especialmente preferida del artículo resistente a proyectiles de la presente invención la primera resina acrílica reticulable tiene $T_g(1^{\text{st}}\text{ cl}) > 0$ y la segunda resina acrílica reticulable tiene $T_g(2^{\text{nd}}\text{ cl}) > 0$.

20

Las resinas acrílicas de auto-reticulación y resinas acrílicas reticulables están disponibles por ejemplo de Rohm and Haas, Midland, MI, (EE.UU) bajo los nombres comerciales Rhoplex[®] (nombre comercial en EE.UU) y Primal Eco[®].

25

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 de 5% en peso a 50% en peso, más preferiblemente de 10% en peso a 30% en peso y más preferiblemente de 12% en peso a 20% en peso.

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención la densidad de área de las fibras en una capa fibrosa única varía de 10 g/m² a 250 g/m², más preferible de 60 g/m² a 200 g/m² y más preferiblemente de 100 g/m² a 160 g/m².

En una realización preferida adicional del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención la densidad total de área de una capa fibrosa única varía de 11 g/m² a 350 g/m², más preferible de 60 g/m² a 280 g/m² y más preferiblemente de 111 g/m² a 230 g/m².

En una realización preferida adicional del artículo 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 resistente a proyectiles duro que exhibe las propiedades ventajosas descritas anteriormente. Sin embargo, las propiedades ventajosas del artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la presente invención también se pueden ver, 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 grado de integridad estructural que varía de ninguno a muy poco abultamiento a poco abultamiento con alguna deslaminación en dicho panel.

5

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.

10

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

15 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 25 preferiblemente un polímero termoplástico, por ejemplo una poliolefina, una copoliamida o un poliuretano.

En dichas realizaciones preferidas del artículo resistente a

proyectiles de la presente invención que contiene 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 resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable y por lo menos un agente de pegajosidad puede comprender por lo menos una resina de copolímero aleatorio de estireno butadieno carboxilatado y/o no carboxilatado 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 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 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 filtros u otras telas no tejidas y telas

urdidadas o tejidas.

(1) Fabricación de una capa fibrosa unidireccional única:

Hilos que tienen una resistencia de por lo menos 800
5 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
10 consiste de una mezcla que comprende

- por lo menos una resina acrílica de auto-
reticulación y/o por lo menos una resina acrílica
reticulable, y
- por lo menos un agente de pegajosidad

15 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 la ayuda
del material de matriz. En realizaciones preferidas de
20 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,
25 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 ser parcialmente de encapsular 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 capa fibrosa unidireccional se ha elaborado se realiza una reacción de reticulación de la resina de acrilato de auto-reticulación y/o de la resina de acrilato reticulable por ejemplo al aumentar la temperatura para inducir la reticulación entre los sitios reactivos en las cadenas poliméricas adyacentes de la resina de acrilato de auto-reticulación y/o para unir adicionalmente las cadenas de polímero adyacentes mediante el agente de reticulación presente en la resina acrílica reticulable. Sin embargo, también es posible no realizar dicha reacción de reticulación (s) en la etapa (1), pero realizar dicha reacción de reticulación (s) en una o ambas de las siguientes etapas (2) y (3).

- 25 (2) Fabricación de una capa de refuerzo transversal de por lo menos dos capas fibrosas únicas unidireccionales:
- 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.

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, más de dos capas fibrosas unidireccionales se pueden fabricar en una capa de refuerzo transversal. Por ejemplo cuatro capas fibrosas unidireccionales se pueden adherir una a la otra y la capa de refuerzo transversal resultante puede exhibir una secuencia de ángulos de plegados transversales en por ejemplo (0°/90°/0°/90°) o (0°/90°/90°/0°) o 90°/0°/0°/90°) o (0°/0°/90°/90°).

Durante la fabricación de la capa de refuerzo transversal se puede realizar una reacción de reticulación como se describe en la etapa (1). 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.

- 5 (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 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 bar, preferiblemente de 25 bar a 100 bar durante un tiempo que está por ejemplo entre 15 minutos y 100 minutos. Si una reacción de reticulación se desarrollará como se describe en la etapa (1) 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 dura y más rígidas, es decir capas de refuerzo transversales adherentes que tienen una resina acrílica de auto-reticulación y/o una resina acrílica reticulable 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 acrílica de auto-reticulación y/o una resina acrílica reticulable 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.

La reacción de reticulación descrita anteriormente se puede

realizar solo 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 se puede llevar a cabo en la etapa (1) y en la etapa (2) del proceso de acuerdo con la presente invención. En esta realización se realiza una reticulación parcial de la resina
10 acrílica de auto-reticulación y/o de la resina acrílica reticulable en la etapa (1) y en la etapa (2) se completa la reticulación.

En todavía una realización adicional del proceso de acuerdo
15 con la presente invención la reacción de reticulación puede tener lugar en cada etapa (1), etapa (2) y etapa (3) del proceso de acuerdo con la presente invención. En esta realización una reticulación parcial de la resina acrílica de auto-reticulación y/o de la resina acrílica reticulable se
20 puede realizar en la etapa (1), en la etapa (2) el grado de reticulación parcial se puede incrementar adicionalmente y en la etapa (3) se completa la reticulación.

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

Ejemplo comparativo 1

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

UD)

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 emulsión de resina acrílica acuosa de auto-reticulación pre-diluida (Rhoplex[®] E-358; contenido sólido = 60.0% en peso, pH = 7.0; viscosidad = 300 cps (Brookfield, spindle LV-3, 60 rpm, 25° C); T_g = + 8° C; sistema de emulsificación no iónico; Fabricante: Rohm and Haas, Midland, MI, USA) utilizando un recubridor de rodillo inverso. La emulsión pre-diluida se obtiene al diluir Rhoplex[®] E-358 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 que resulta en una capa fibrosa unidireccional única (1L-UD).

La concentración de resina en el 1L-UD es 13± 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 poli(p-fenileno tereftalamida) en el 1L-UD es 110 ± 5 g/m². La densidad de área total que incluye contenido de humedad en

equilibrio del 1L-UD es 130 ± 10 g/m² dependiendo de la carga de resina y contenido de humedad en equilibrio.

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

5 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 15 temperatura ambiente al hacer contacto con correas frías lo que resulta en una capa de refuerzo transversal laminada de dos 1L-UDs.

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

20 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 120° C y 10 bar durante 20 minutos (ver resultados en la 25 tabla 2, ejemplo 1'-1) y

- a 170° C y 10 bar durante 20 minutos (ver resultados en la tabla 2, ejemplo 1'-2).

En ambas realizaciones alternativas anteriores los dos 1L-UDs

permanecen en la prensa bajo presión hasta que la presión se enfría a 50° C. Luego la prensa se abre y se obtiene una capa de refuerzo transversal presionada de dos 1L-UD.

5 **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
10 respectivo y la denominada adhesión (0).

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 21 semanas, luego se
15 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 (21).

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
25 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 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. 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).

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

e) Prueba de remojo de gasolina

La prueba de remojo de gasolina de las capas de refuerzo

transversal laminadas que resultan de b1) se mide directamente como se obtiene del procedimiento de plegado transversal.

- 5 Para realizar la prueba de remojo de gasolina las capas de refuerzo transversal laminadas que resultan de b1) se remojan en gasóleo durante 4 horas seguidas por 15 minutos de escurrido bajo temperatura ambiente, es decir las capas de refuerzo transversales se cuelgan durante 15 minutos bajo
- 10 dicha condición. Para la evaluación pasa/ no pasa se aplican los siguientes criterios: Para pasar la prueba, las capas de refuerzo transversal laminadas que resultan de b1) después de haber sido sometidas al remojo con gasolina tienen que exhibir
- 15 - más de 75% de retención de adhesión, es decir, más de 75% de adhesión (0),
- ninguna pérdida adicional de adherencia cuando se flexiona.

20 **Ejemplo comparativo 2**

Se realiza el ejemplo comparativo 2 como el ejemplo comparativo 1 pero con la diferencia que una resina acrílica estándar disponible de cada fabricante de resinas acrílicas se aplica para el material de matriz. La resina acrílica

25 estándar, es decir un polímero acrílico que no tiene auto-reticulación ni contiene un agente de reticulación, se aplica como una dispersión (contenido sólido = 49-51 %, viscosidad = 800 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 23° C); $T_g = 5^\circ$

C).

Los resultados de la adhesión entre los 1L-UD después de 21 semanas en la cámara climatizada (adhesión (21)) se muestran en la tabla 1 para las capas de refuerzo transversal laminadas y en la tabla 2 para las capas de refuerzo transversales presionadas.

Tabla 1

	Capa de refuerzo transversal laminada con resina	Adhesión (21) (N/m)
Ejemplo comparativo 1	Rhoplex® E-358	1530
Ejemplo comparativo 2	Resina acrílica estándar	1170

10

Tabla 2

	Capa de refuerzo transversal presionada con resina	Adhesión (21) (N/m)
Ejemplo comparativo 1'-1	Rhoplex® E-358	37600
Ejemplo comparativo 2'-1	Resina acrílica estándar	29400
Ejemplo comparativo 1'-2	Rhoplex® E-358	37500

A partir de la comparación del ejemplo comparativo 1 con el ejemplo comparativo 2 en la tabla 1 se puede ver que después de 21 semanas de envejecimiento a 65° C y 80% de humedad

15

relativa la adhesión entre los 1L-UD laminados de la capa de refuerzo transversal con la resina acrílica de auto-reticulación del Rhoplex® tipo E-358 es 1530 N/m, es decir 31% mayor que la adhesión entre los 1L-UD laminados de la
5 capa de refuerzo transversal con la resina acrílica estándar comparativa.

A partir de la comparación del ejemplo comparativo 1'-1 con el ejemplo comparativo 2'-1 en la tabla 2 se puede ver que
10 después de 21 semanas de envejecimiento a 65° C y 80% de humedad relativa la adhesión entre los 1L-UD presionados de la capa de refuerzo transversal con la resina acrílica de auto-reticulación del Rhoplex® tipo E-358 es 37600 N/m, es decir 28% mayor que la adhesión entre los 1L-UD presionados
15 de la capa de refuerzo transversal con la resina acrílica estándar comparativa. Prácticamente la misma adhesión entre los 1L-UD presionados de la capa de refuerzo transversal con la resina acrílica de auto-reticulación del Rhoplex® tipo E-358 se mide con la capa de refuerzo transversal del ejemplo
20 comparativo 1'-2.

Adicionalmente, se encuentra que la captación de agua de una capa de refuerzo transversal laminada comparativa con Rhoplex® E-358 es 18.6 %, mientras que se encuentra que la
25 captación de agua de una capa de refuerzo transversal laminada con la resina acrílica estándar comparativa es 22.7%.

Adicionalmente, la capa de refuerzo transversal laminada comparativa con Rhoplex® E-358 pasa la prueba de remojo de gasolina, mientras que la capa de refuerzo transversal laminada con la resina acrílica estándar comparativa no pasa dicha prueba.

Ejemplo comparativo 3

a) Fabricación de paneles presionados 8 kg/m²

- 10 Se fabrican capas de tela unidireccionales únicas (1L-UDs) como se describe en el ejemplo comparativo 1a). Entre otras cosas esto significa que el Rhoplex® E-358 se utiliza como la resina acrílica de auto-reticulación. A partir de los 1L-UD se fabrican capas de refuerzo transversal laminadas como se describe en el ejemplo comparativo 1b1), es decir se laminan a 120° C y 3.5 bar durante 15 segundos. 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 170° 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 prensa se abre y se obtiene un panel presionado. En esta forma se fabrican seis paneles presionados.
- 25 Tres de dichos paneles presionados además se procesan directamente - es decir es un estado no envejecido - en tres artículos resistentes a proyectiles duros como se describe en

la parte b) inmediatamente abajo. Los otros tres de dichos paneles presionados 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
5 adicionalmente en tres artículos resistentes a proyectiles duros como se describe en la parte b) inmediatamente adelante.

b) Fabricación de artículos resistentes a proyectiles duros

10 Cada uno de los paneles presionados que resultan de a) se une a 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
15 recubre con Sika[®] 209 como tapaporos y luego tanto la placa de lámina y el lado de unión del panel se recubren con Sikaflex[®] 228 ambos disponibles de SIKA Deutschland GmbH, DE.

20 **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
25 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

51
/

MIL STD 662F.

Adicionalmente, el comportamiento de deslaminación de los 1L-UD en el panel presionado 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 presionado. "Deslaminación ligera" significa que se deslaminan menos del 5% de las capas 1L-UD en el panel presionado. "Deslaminación interna" significa que se deslaminan más del 30% de las capas 1L-UD en el panel presionado. "Deslaminación interna muy fuerte" significa que se deslaminan más del 70% de las capas 1L-UD en el panel presionado.

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

Ejemplo 1

El ejemplo 1 se realiza como el ejemplo comparativo 3 con la diferencia que una mezcla de 90% en peso de Rhoplex E-358 y 10% en peso de Aquatac® 6025 se utiliza para formar el material de matriz. 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.

Ejemplo comparativo 4

51

El ejemplo comparativo 4 se realiza como el ejemplo comparativo 3 pero con la diferencia que la resina acrílica estándar se aplica para el material de matriz.

5 Los resultados del ejemplo comparativo 3, el ejemplo 1 y ejemplo comparativo 4 se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Artículo resistente a proyectiles duro (8 kg/m ² panel presionado detrás de una placa de impacto frontal con lámina) con resina	v ₅₀ (m/s) No envejecido	Deslaminación envejecida	v ₅₀ (m/s) Envejecido	Deslaminación envejecida
Ejemplo comparativo 3	Rhoplex® E-358	823	Ligera	832	Ligera
Ejemplo 1	90% en peso de Rhoplex® E-358 10% en peso de Aquatac® 6025	825	Mínima	823	Mínima
Ejemplo comparativo 4	Resina acrílica estándar	830	Deslaminación interna	832	Deslaminación interna

10 Paneles no envejecidos: como se puede observar a partir de la tabla 3 en el estado no envejecido, los valores v₅₀ del

artículo resistente a proyectiles duro de la invención de acuerdo con el ejemplo 1 con 90% en peso de resina Rhoplex® E-358 y 10% en peso de Aquatac® 6025 exhibe prácticamente los mismos valores v_{50} como los artículos resistentes a proyectiles duros comparativos de acuerdo con los ejemplos comparativos 3 y 4 dentro del error experimental de la determinación v_{50} (El rango de error máximo es aproximadamente ± 15 m/s.) Sin embargo, la deslaminación en los paneles presionados del artículo resistente a proyectiles duro de la invención de acuerdo con el ejemplo 1 es solo mínimo, es decir se deslaminan menos del 3 % de las capas 1L-UD en los paneles presionados. En contraste en los paneles presionados de los artículos resistentes a proyectiles duros comparativos de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 se observa deslaminación a la luz, es decir se deslaminan menos del 5% de las capas 1L-UD en los paneles presionados. Y en los paneles presionados del ejemplo comparativo 4 incluso se observa deslaminación, es decir se deslaminan más del 30% de las capas 1L-UD en los paneles presionados.

20

Paneles envejecidos: La Tabla 3 exhibe que en el estado envejecido el valor v_{50} del artículo resistente a proyectiles duro de la invención de acuerdo con el ejemplo 1 con 90% en peso de resina de acrilato Rhoplex® E-358 de auto-reticulación y 10% en peso de Aquatac® 6025 es prácticamente idéntico con el valor v_{50} de los artículos resistentes a proyectiles duros comparativos de acuerdo con los ejemplos

25

comparativos 3 y 4. Sin embargo, la deslaminación en los paneles presionados y envejecidos del artículo resistente a proyectiles duro de la invención es solo mínima, es decir se deslaminan menos del 3 % de las capas 1L-UD en los paneles presionados. En contraste en los paneles presionados y envejecidos de acuerdo con el ejemplo comparativo 3 se observa deslaminación a la luz, es decir se deslaminan menos del 5% de las capas 1L-UD en los paneles presionados. Y en los paneles presionados y envejecidos del ejemplo comparativo 4 incluso se observa deslaminación interna, es decir se deslaminan más del 30% de las capas 1L-UD en el panel presionado.

Ejemplo comparativo 4a

Cuatro paneles presionados cada uno de los cuales exhibe una densidad de área de 8 kg/m^2 se fabrican como en el ejemplo comparativo 3, es decir con Rhoplex E-358, sin agente de pegajosidad. 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) que se puede obtener de Etec Gesellschaft für Technische Keramik GmbH, DE, para producir cuatro 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.

5 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 3c) lo que resulta en

$v_{50} = 929$ m/s y deslaminación interna, es decir se deslaminan
10 más del 30% de las capas 1L-UD detrás de la placa de cerámica.

Ejemplo 2

Se lleva a cabo el ejemplo 2 como el ejemplo comparativo 4a
15 con la diferencia que los 4 paneles presionados ahora se fabrican con una mezcla de 90% en peso de Rhoplex® E-358 y 10% en peso de Aquatac® 6025 para constituir el material de matriz.

20 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 3c) lo que resulta en

$v_{50} = 810$ m/s por solo la deslaminación mínima, es decir se
25 deslaminan menos del 3 % de las capas 1L-UD detrás de la placa de cerámica.

Ejemplo 3**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 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 mezcla de 90% en peso de Rhoplex[®] E-358 y 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac[®] 6025 (Fabricante del último: Arizona Chemicals, USA). 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 ± 5 g/m². La densidad de área total del 1L-UD está en el rango de 121 a 137 g/m².

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 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 25 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 19.5 kg/m^2 paneles presionados

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 presionado.

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

El panel presionado 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

presionado se evalúa mediante inspección visual. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Ejemplo comparativo 4 b

5 Se lleva a cabo el ejemplo comparativo 4 b como el ejemplo 3 pero con la diferencia que el material de matriz consiste de 100% en peso de Rhoplex® E-358, es decir no se aplica agente de pegajosidad. Los resultados se muestran en la tabla 4.

10 **Tabla 4**

	Resina	V ₅₀ (m/s)	Deslaminación
Ejemplo 3	90% en peso de Rhoplex® E-358 10% en peso de Aquatac® 6025	775 ± 25	muy poco a ningún abultamiento
Ejemplo comparativo 4 b	100% en peso Rhoplex® E-358	761± 17	poco abultamiento

La Tabla 4 muestra que el valor v₅₀ del panel que contiene 90% en peso de Rhoplex® E-358 y 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025 es 775 ± 25 m/s y que la integridad estructural del panel es significativamente mayor que aquella del ejemplo comparativo 4 b, es decir el panel del ejemplo 3 no muestra ninguna deslaminación pero solamente exhibe muy poco a ningún abultamiento, mientras que el panel del ejemplo comparativo 4 b exhibe poco abultamiento en el mismo valor v₅₀ dentro del rango de error de la determinación v₅₀.

Ejemplo comparativo 5**a) Fabricación de un compuesto de dos capas de refuerzo**

Una tela tiene la construcción

- 5 - tafetán plano, 1x1,
- 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
- 10 - se utiliza una densidad de área de 289 g/m².

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
15 se graba con un margen de 0.25 a 0.5 pulgadas.

Se dispensan lentamente 2-3 ml de una emulsión de resina acrílica acuosa de auto-reticulación (Rhoplex ® E-358, contenido de sólidos = 60.0 en peso -%, PH = 7, viscosidad =
20 300 cps (Brookfield, spindle LV-3, 60 rpm, 25° C), T_g = + 8° C, sistema de emulsificación no iónico, Fabricante: Rohm and Haas, Midland, MI, EE.UU.), además de la cinta. Luego, la emulsión se elabora al utilizar una varilla Meyer 14 para aplicar una un recubrimiento fino sobre la tela. Luego, se
25 dispersan lentamente otros 2-3 ml de Rhoplex® E-358, además de la cinta y 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 para 1 minuto y se deja enfriar hasta temperatura ambiente para dar 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 los la resina es de 12% en peso. Durante dicha consolidación de calor del Rhoplex ® E-358 difuso en la tela tejida, por lo que la resina Rhoplex ® E-358 enlaza las fibras dentro de una única tela tejida.

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

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

20 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.

25

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, 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 respectivos compuestos 3, 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 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.

Los compuestos de dos capas de refuerzo cada una tiene una densidad de área de 649 g/m² exhibe los resultados de adhesión que se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 4

Se lleva a cabo el ejemplo 4 como el ejemplo comparativo 5 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza una mezcla de 90% en peso de Rhoplex® E-358 y 10% en pesote Aquatac® 6025. El Aquatac® 6025 es una dispersión a base de 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/m² y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en peso.

5 Los resultados de adhesión se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 5

Se lleva a cabo el ejemplo 5 como el ejemplo 4 con la única diferencia que en la etapa a) se utiliza una mezcla de 80% en peso de Rhoplex® E-358 y 20% en peso de Aquatac® 6025. Los compuestos de dos capas de refuerzo resultantes tienen una densidad de área de 649 g/m² y el porcentaje en peso del material de matriz es 12% en peso.

Los resultados de adhesión se muestran en la tabla 5.

15

Los resultados mostrados en la tabla 5 se pueden resumir como sigue.

La comparación del ejemplo comparativo 5 con los ejemplos 4 y 5 muestra que después de 5 días a 20° C en aire a presión normal, la adhesión entre las telas tejidas de los compuestos de dos capas de refuerzo se incrementa, si 10% en peso de la resina acrílica de auto-reticulación Rhoplex® E-358 se sustituye por 10% en peso del agente de pegajosidad Aquatac® 6025. Este aumento de adhesión se logra con ambos compuestos almacenados 5 días a 20° C en aire a presión normal y con compuestos almacenados 5 días en 99.7% de O₂ a 20.7 bar. El ejemplo 5 muestra que un aumento adicional del contenido de agente de pegajosidad a 20% en peso no aumenta adicionalmente

la adhesión entre las telas tejidas de los compuestos de dos capas de refuerzo.

Tabla 5

	Resina	Adhesión después de 5 d 20° C, aire, presión normal [gramo- fuerza]	Adhesión Después de 5 d a 70° C, 99.7% de O ₂ , 20.7 bar [gramo-fuerza]
Ejemplo comparativo 5	100% en peso de Rhoplex® E-358	3593 ± 912	3287 ± 822
Ejemplo 4	90% en peso de Rhoplex® E-358 10% en peso de Aquatac® 6025	3873 ± 1073	3853 ± 397
Ejemplo 5	80% en peso de Rhoplex® E-358 20% en peso de Aquatac® 6025	3713 ± 345	3137 ± 745

**Artículo resistente a proyectiles que comprende una resina
acrílica de auto-reticulación y/o una resina acrílica
reticulable y proceso para fabricar dicho artículo**

5 Reivindicaciones:

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 comprende
 - por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable
 - y por lo menos un agente de pegajosidad.
2. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de pegajosidad se selecciona del grupo que consiste de resinas de colofonia o resinas de terpeno o resinas de hidrocarburo.
3. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, 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.

4. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la red de fibras es un alineamiento unidireccional de las fibras.

5. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 o 4, en donde las fibras son fibras de aramida.

6. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con el artículo para una o más de las reivindicaciones 1 a 5, 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 de 5% en peso a 50% en peso.

7. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con el artículo para una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la densidad de área de las fibras en una capa fibrosa única varía de 10 g/m² a 250 g/m².

8. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con el artículo para una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la densidad total de área de una capa fibrosa única varía de 11 g/m² a 350 g/m².

9. El artículo resistente a proyectiles de acuerdo con el

artículo para una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la pluralidad de capas fibrosas se forma en un panel y el panel se une a una placa de metal o cerámica.

5 10. Artículo resistente a proyectiles de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en donde un cedazo que comprende un material termoplástico se sitúa entre las capas fibrosas.

10 11. Un proceso para fabricar un artículo resistente a proyectiles de una o más de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende las etapas:

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

- por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable, y

- por lo menos un agente de pegajosidad,

20 (2) fabricación de una capa de refuerzo transversal a partir de por lo menos dos únicas capas fibrosas unidireccionales que resultan de la etapa (1),

(3) fabricación de un panel consolidado de un número de capas de refuerzo transversales adherentes de la
25 etapa (2), y opcionalmente

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

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde una reacción de reticulación de por lo menos una resina acrílica de auto-reticulación y/o de por lo menos una resina acrílica reticulable se compone en por lo menos una de las etapas (1), (2) y (3).

**Artículo resistente a proyectiles que comprende una resina
acrílica de auto-reticulación y/o una resina acrílica
reticulable y proceso para fabricar dicho artículo**

5 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)

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 acrílica de auto-reticulación y/o por lo menos una resina acrílica reticulable,
- 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 y el artículo para la prueba de remojo de gasolina.

El artículo adicionalmente comprende una placa de metal o cerámica que exhibe mínima o incluso ninguna deslaminación de
25 las capas fibrosas después de ataque balístico, mientras que un artículo de la misma construcción pero con un material de matriz sin agente de pegajosidad exhibe deslaminación interna de las capas fibrosas.

Ballistic resistant article comprising a self-crosslinking acrylic resin and/or a crosslinkable acrylic 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 a lower water pick up after water soak. And there is a demand for ballistic resistant sheets which pass the gasoline soak test.

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.

70

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 self-crosslinking acrylic resin, and/or at least one crosslinkable acrylic 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 in comparison to a ballistic article of the same construction but with a matrix material without tackifier and/or in a chemically degrading atmosphere, e.g. in an oxygen atmosphere.

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 tackifier. And the article passes the gasoline soak test.

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 tackifier exhibits light delamination of the fibrous layers. So, the ballistic resistant article according to the present invention exhibits a considerably higher structural integrity between the fibrous layers in comparison to a ballistic article of the same construction but with a matrix material without tackifier. The surprisingly high structural integrity of the fibrous layers in the ballistic resistant article according to the present invention is achieved

70

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 tackifier.

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 800 mN/tex (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-aramids. Among the p-aramids 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 self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic resin, and
- at least one tackier.

Additionally said mixture may comprise formulation auxiliaries used by the manufacturers of the at least one self-crosslinking acrylic resin and of the at least one crosslinkable acrylic resin and of the at least one tackifier. For example, the at least one self-crosslinking acrylic resin and/or the at least one crosslinkable acrylic resin and/or the at least one tackifier may comprise one or more surfactants. Furthermore, the at least one self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic 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.

Within the scope of the present invention the term "at least one self-crosslinking acrylic resin" means at least one polyacrylate having self-reactive sites built into the acrylic polymer chain that will crosslink at elevated temperatures. Thereby said self-reactive groups of adjacent polymer chains react with one another and chemically bind said adjacent polymer chains to form a cross-linked polymer. To speed the crosslinking reaction an acid or latent acid catalyst may be added.

Within the scope of the present invention the term "at least one crosslinkable resin" means at least one acrylic polymer, preferably at least one acrylic homopolymer, which does not exhibit self-reactive groups and therefore, needs the addition of an external crosslinking agent, such as a nitrogenous thermosetting resin to achieve the optionally desired crosslinking reaction.

The ballistic resistant article according to the present invention comprises, preferably consists of a mixture comprising

- at least one self-crosslinking acrylic resin, and/or at least one crosslinkable acrylic resin, and
- at least one tackifier.

So, with respect to the acrylic resin components the ballistic resistant article comprises several embodiments, which are described in the following.

In a first embodiment the resin comprises one self-crosslinking acrylic resin.

In a second embodiment the resin comprises two, three or more self-crosslinking acrylic resins.

In a third embodiment the resin comprises one crosslinkable acrylic resin.

In a fourth embodiment the resin comprises two, three or more crosslinkable acrylic resins.

In a fifth embodiment the resin is a mixture of at least one self-crosslinking acrylic resin with at least one crosslinkable acrylic resin. In this embodiment a high crosslinking density can be achieved within the said resin(s).

The at least one self-crosslinking acrylic resin and/or the at least one crosslinkable acrylic resin which – beside the at least one tackifier – are used to manufacture the matrix material of the ballistic resistant article of the present invention exhibit a glass transition temperature which preferably is in the range between -70 °C and 100 °C, more preferred in the range between -50 °C and 30 °C, and most preferred in the range between -30 °C and 20 °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 layer 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 advantageous properties of the self-crosslinking and/or crosslinkable acrylic resin are lost.

The mixture of

- the at least one self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic 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 self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic 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 self-crosslinking or a crosslinkable acrylic resin is provided, e.g. as an emulsion.

Step 2: Optionally another self-crosslinking or crosslinkable acrylic resin, e.g. as an emulsion, is blended with the self-crosslinking or crosslinkable acrylic resin of step 1.

Step 3: At least one tackifying agent, e.g. as a waterborne dispersion or emulsion, is added to the acrylic resin(s) with stirring.

Step 4: Optionally at least one crosslinking agent is added to the [acrylic resin(s)/tackifier(s)]-mixture.

If the at least one crosslinkable acrylic resin is 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.

Furthermore, the emulsion or dispersion of the at least one self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic 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 preferred embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the matrix material – besides the at least one tackifier – may comprise a first self-crosslinking acrylic resin having a first glass transition temperature, $T_g(1^{st} \text{ sc})$, and a second self-crosslinking acrylic resin having a second glass transition temperature, $T_g(2^{nd} \text{ sc})$, wherein $T_g(1^{st} \text{ sc}) > T_g(2^{nd} \text{ sc})$. In this case

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

- $T_g(2^{\text{nd}} \text{ sc})$ may be in a range, which is preferably from $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, more preferably in a 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 article of the present invention the first self-crosslinking acrylic resin has $T_g(1^{\text{st}} \text{ sc}) > 0$ and the second self-crosslinking acrylic resin has $T_g(2^{\text{nd}} \text{ sc}) < 0$.

In a further especially preferred embodiment of the ballistic article of the present invention the first self-crosslinking acrylic resin has $T_g(1^{\text{st}} \text{ sc}) < 0$ and the second self-crosslinking acrylic resin has $T_g(2^{\text{nd}} \text{ sc}) < 0$.

In a further especially preferred embodiment of the ballistic article of the present invention the first self-crosslinking acrylic resin has $T_g(1^{\text{st}} \text{ sc}) > 0$ and the second self-crosslinking or crosslinkable acrylic resin has $T_g(2^{\text{nd}} \text{ sc}) > 0$.

In a further especially preferred embodiment of the ballistic article of the present invention the first self-crosslinking acrylic resin has $T_g(1^{\text{st}} \text{ sc}) < 0$ and the second self-crosslinking or crosslinkable acrylic resin has $T_g(2^{\text{nd}} \text{ sc}) < 0$.

In still a further embodiment of the ballistic resistant article according to the present invention the matrix material may comprise a first crosslinkable acrylic resin having a first glass transition temperature, $T_g(1^{\text{st}} \text{ cl})$, and a second crosslinkable acrylic resin having a second glass transition temperature, $T_g(2^{\text{nd}} \text{ cl})$, wherein $T_g(1^{\text{st}} \text{ cl}) > T_g(2^{\text{nd}} \text{ cl})$. In this case

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

In an especially preferred embodiment of the ballistic article of the present invention the first crosslinkable acrylic resin has $T_g(1^{\text{st}} \text{ cl}) > 0$ and the second crosslinkable acrylic resin has $T_g(2^{\text{nd}} \text{ cl}) < 0$.

78

In a further especially preferred embodiment of the ballistic article of the present invention the first crosslinkable acrylic resin has $T_g(1^{st} \text{ cl}) < 0$ and the second crosslinkable acrylic resin has $T_g(2^{nd} \text{ cl}) < 0$.

In a further especially preferred embodiment of the ballistic article of the present invention the first crosslinkable acrylic resin has $T_g(1^{st} \text{ cl}) > 0$ and the second crosslinkable acrylic resin has $T_g(2^{nd} \text{ cl}) > 0$.

Self-crosslinking acrylic resins and crosslinkable acrylic resins are available e.g. from Rohm and Haas, Midland, MI, (USA) under the trade names Rhoplex[®] (trade name in USA) and Primal Eco[®].

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 joined to a plate of metal or ceramic resulting in a hard-ballistic resistant 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

79

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 self-crosslinking acrylic resin and/or the at least one crosslinkable acrylic resin and the at least one tackifier may comprise at least one carboxylated and/or non-carboxylated styrene butadiene random copolymer 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 7269-07 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 self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic 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 aid of 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 self-crosslinking acrylate resin and/or of the crosslinkable acrylate resin is performed e.g. by increasing the temperature to induce the cross-linking between reactive sites in adjacent pol-

polymer chains of the self-cross-linking acrylate resin and/or to additionally link adjacent polymer chains by the crosslinker present in the crosslinkable acrylic resin. However, it is also possible not to perform said crosslinking reaction(s) in step (1) but to perform said crosslinking reaction(s) in one or both of the following steps (2) and (3).

(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 may be performed as described in step (1). 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-plyes 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 bar, preferably from 25 bar to 100 bar for a time being e.g. between 15 minutes and 100 minutes. If a cross-linking reaction shall be performed as described in step (1) 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-plyes. If different adherent cross-plyes are used the adherent cross-plyes 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-plyes which are farther from the intended side of ballistic attack. In the latter embodiment the harder and stiffer adherent cross-plyes, i.e. adherent cross-plyes having a self-crosslinking acrylic resin and/or a crosslinkable acrylic 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-plyes, i.e. adherent cross-plyes having a self-crosslinking acrylic resin and/or a crosslinkable acrylic 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.

The crosslinking reaction described above may be performed 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 self-crosslinking acrylic resin and/or of the crosslinkable acrylic 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 self-crosslinking acrylic resin and/or of the crosslinkable acrylic 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 self-crosslinking aqueous acrylic resin emulsion (Rhoplex[®] E-358; solid content = 60.0 wt.%, pH = 7.0; viscosity = 300 cps (Brookfield, spindle LV-3, 60 rpm, 25 °C); T_g = + 8°C; nonionic emulsifying system; Manufacturer: Rohm and Haas, Midland, MI, USA) using a reverse roll coater. The pre-diluted emulsion was obtained by diluting Rhoplex[®] E-358 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-plyed at a cross-plying angle of 90° . The cross-plyed 1L-UDs were laminated in a flat belt-laminator having a heating-zone followed by a pressing-zone. In the heating-zone the cross-plyed 1L-UDs were heated for 15 seconds in contact with 120°C hot belts and in the pressing zone the heated cross-plyed 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-plyed at a cross-plying angle of 90° , put into a press and pressed

- at 120°C and 10 bar for 20 minutes (results see table 2, example 1'-1) and
- at 170°C and 10 bar for 20 minutes (results see table 2, example 1'-2).

In both of the above alternative embodiments 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-plyes from b1) and b2)

The adhesion between the 1L-UDs in the cross-plyes 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-plyes resulting from b1) and b2) were first inserted into a climate chamber at 65°C and 80 % relative humidity for 21 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-plyes was measured and called adhesion(21).

To measure the adhesion between the 1L-UDs in the cross-plyes 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-plyes.

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).

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

e) Gasoline soak test

The gasoline soak test of laminated cross-plyes resulting from b1) was measured directly as obtained from the cross-plying procedure.

To perform the gasoline soak test the laminated cross-plyes resulting from b1) were soaked in diesel fuel for 4 hours followed by 15 minute drip dry under ambient temperature, i.e. the cross-plyes were hung for 15 minutes under the said condition. For the pass/non pass evaluation the following criteria were applied: To pass the test, the laminated cross-plyes resulting from b1) after having been subjected to the gasoline soak have to exhibit

- more than 75 % adhesion retention, i.e. more than 75 % of adhesion(0),
- no further loss of adhesion when flexed.

Comparative example 2

Comparative example 2 was performed as comparative example 1 but with the difference that a standard acrylic resin available from every manufacturer of acrylic resins was applied for the matrix material. The standard acrylic resin, i.e. an acrylic polymer which is neither self-crosslinking nor does contain a crosslinking agent, was applied as a dispersion (solid content = 49-51 %, viscosity = 800 cps (Brookfield, spindle LV-2, 20 rpm, 23 °C); T_g = 5 °C).

The results of adhesion between the 1L-UDs after 21 weeks in the climate chamber (adhesion(21)) are shown in table 1 for the laminated cross-ply and in table 2 for the pressed cross-plyes.

Table 1

	Laminated cross-ply with resin	Adhesion(21) (N/m)
Comparative example 1	Rhoplex [®] E-358	1530
Comparative example 2	Standard acrylic resin	1170

Table 2

	Pressed cross-ply with resin	Adhesion(21) (N/m)
Comparative example 1'-1	Rhoplex [®] E-358	37600
Comparative example 2'-1	Standard acrylic resin	29400
Comparative example 1'-2	Rhoplex [®] E-358	37500

From the comparison of comparative example 1 with comparative example 2 in table 1 it can be seen that after 21 weeks aging at 65 °C and 80 % relative humidity the adhesion between the laminated 1L-UDs of the cross-ply with the self-crosslinking acrylic resin of the Rhoplex[®] E-358 type is 1530 N/m, i.e. 31 % higher than the adhesion between the laminated 1L-UDs of the cross-ply with the comparative standard acrylic resin.

98

From the comparison of comparative example 1'-1 with comparative example 2'-1 in table 2 it can be seen that after 21 weeks aging at 65 °C and 80 % relative humidity the adhesion between the pressed 1L-UDs of the cross-ply with the self-crosslinking acrylic resin of the Rhoplex® E-358 type is 37600 N/m, i.e. 28 % higher than the adhesion between the pressed 1L-UDs of the cross-ply with the comparative standard acrylic resin. Practically the same adhesion between the pressed 1L-UDs of the cross-ply with the self-crosslinking acrylic resin of the Rhoplex® E-358 type was measured with the cross-ply of comparative example 1'-2.

Furthermore, the water pick-up of a comparative laminated cross-ply with Rhoplex® E-358 was found to be 18.6 %, whereas the water pick-up of a laminated cross-ply with the comparative standard acrylic resin was found to be 22.7 %.

Furthermore, the comparative laminated cross-ply with Rhoplex® E-358 passed the gasoline soak test, whereas the laminated cross-ply with the comparative standard acrylic resin did not pass said test.

Comparative example 3

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 Rhoplex® E-358 was used as the self-crosslinking acrylic resin. From the 1L-UDs laminated cross-ply were manufactured as described in comparative example 1b1), i.e. they were laminated at 120 °C and 3.5 bar for 15 seconds. The cross-ply 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 170 °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 in part b) immediately below. The other three of said pressed panels were first aged, i.e. stored for 3 months in a cli-

28

88

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

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 3 with the difference that a mixture of 90 wt.-% Rhoplex E-358 and 10 wt.-% Aquatac® 6025 was used to form the matrix material. Aquatac® 6025 is a waterborne dispersion containing about 58 wt.-% rosin ester as a tackifier, about 39 wt.-% water and less than 4 wt.-% surfactant.

88

Comparative example 4

Comparative example 4 was performed as comparative example 3 but with the difference that standard acrylic resin was applied for the matrix material.

The results of comparative example 3, example 1 and comparative example 4 are shown in Table 3.

Table 3

	Hard-ballistic article (8 kg/m ² 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 3	Rhoplex [®] E-358	823	light	832	light
Example 1	90 wt.-% Rhoplex [®] E-358 10 wt.-% Aquatac [®] 6025	825	minimal	823	minimal
Comparative example 4	Standard acrylic resin	830	interior delamination	832	interior delamination

Unaged panels: As can be seen from table 3 in the unaged state the v₅₀-values of the inventive hard-ballistic article according to example 1 with 90 wt.-% Rhoplex[®] E-358 resin and 10 wt.-% Aquatac[®] 6025 exhibit practically the same v₅₀-values as the comparative hard-ballistic articles according to comparative examples 3 and 4 within the experimental error of the v₅₀-determination (The maximal error range is about ± 15 m/s.) However, the delamination in the pressed panels of the inventive hard-ballistic article according to example 1 is only minimal, i.e. less than 3 % of the 1L-UD layers in the pressed panels are delaminated. In contrast in the pressed panels of the comparative hard-ballistic articles according to comparative example 3 light delamination was observed, i.e. less than 5 % of the 1L-UD layers in the pressed panels are delaminated. And in the pressed panels of comparative example 4 even interior delamination was observed, i.e. more than 30 % of the 1L-UD layers in the pressed panes are delaminated.

Aged panels: Table 3 exhibits that in the aged state the v_{50} -value of the inventive hard-ballistic article according to example 1 with 90 wt.-% self-crosslinking Rhoplex[®] E-358 acrylate resin and 10 wt.-% Aquatac[®] 6025 is practically identical with the v_{50} -value of the comparative hard-ballistic articles according to comparative examples 3 and 4. However, the delamination in the pressed and aged panels of the inventive hard-ballistic article is only minimal, i.e. less than 3 % of the 1L-UD layers in the pressed panels are delaminated. In contrast in the pressed and aged panels according to comparative example 3 light delamination was observed, i.e. less than 5 % of the 1L-UD layers in the pressed panels are delaminated. And in the pressed and aged panels of comparative example 4 even interior delamination was observed, i.e. more than 30 % of the 1L-UD layers in the pressed panel are delaminated.

Comparative example 4a

Four pressed panels each of them exhibiting an areal density of 8 kg/m² were manufactured as in comparative example 3, i.e. with Rhoplex E-358, without tackifier. 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 four 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 3c) resulting in $v_{50} = 929$ m/s and interior delamination, i.e. more than 30 % of the 1L-UD layers behind the ceramic plate are delaminated.

Example 2

Example 2 was conducted as comparative example 4a with the difference that the 4 pressed panels now were manufactured with a mixture of 90 wt.-% Rhoplex[®] E-358 and 10 wt.-% Aquatac[®] 6025 to constitute the matrix material.

The resulting four hard-ballistic articles were evaluated for their anti-ballistic capability by measuring v_{50} as described in comparative example 3c) resulting in $v_{50} = 810$ m/s but only minimal delamination, i.e. less than 3 % of the 1L-UD layers behind the ceramic plate are delaminated.

Example 3

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 90 wt.% Rhoplex[®] E-358 and 10 wt.% of the tackifier Aquat-ac[®] 6025 (Manufacturer of the latter: Arizona Chemicals, USA). 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-plied at cross-plying angle of $90^\circ \pm 5^\circ$. The cross-plied 1L-UDs were laminated in a cross-plying unit using a multi step process. In the first step, the cross-plied 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 25 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/m² pressed panels

A laminated cross-ply resulting from b) was stacked until a panel with dimensions 381 x 381 mm with an areal density of 19.5 kg/m² 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) v₅₀ measurement of the hard-ballistic articles and delamination behaviour

The pressed panel resulting from c) was evaluated for its antiballistic capability by measuring v₅₀ 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 4.

Comparative example 4 b

Comparative example 4 b was conducted as example 3 but with the difference that the matrix material consisted of 100 wt.-% Rhoplex[®] E-358, i.e. no tackifier was applied. The results are shown in table 4.

Table 4

	Resin	v ₅₀ (m/s)	Delamination
Example 3	90 wt.% Rhoplex [®] E-358 10 wt.% Aquatac [®] 6025	775 ± 25	very light to no bulging
Comparative example 4 b	100 wt.-% Rhoplex [®] E-358	761± 17	light bulging

Table 4 shows that the v₅₀-value of the panel containing 90 wt.% Rhoplex[®] E-358 and 10 wt.% of the tackifier Aquatac[®] 6025 is 775 ± 25 m/s and that the structural integrity of the panel is significantly higher than that of the comparative example 4 b, i.e. the panel of example 3 did not show any delamination but merely exhibited

very light to no bulging, whereas the panel of comparative example 4 b exhibited light bulging at the same v_{50} -value within the error range of the v_{50} -determination.

Comparative example 5

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 self-crosslinking aqueous acrylic resin emulsion (Rhoplex® E-358, solid content = 60.0 wt.-%, pH = 7, viscosity = 300 cps (Brookfield, spindle LV-3, 60 rpm, 25 °C), $T_g = + 8$ °C, nonionic emulsifying system, Manufacturer: Rohm and Haas, Midland, MI, USA) were slowly dispensed besides the tape. Then the emulsion was drawn down by using a 14 Meyer rod to apply a thin coating on the fabric. Then another 2-3 ml of Rhoplex® E-358 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.-%. During said heat consolidation the Rhoplex® E-358 diffused into the woven fabric, so that the Rhoplex® E-358 resin bonds the fibers within a single woven fabric.

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 5.

Example 4

Example 4 was conducted as comparative example 5 with the only difference that in step a) a mixture of 90 wt.-% Rhoplex[®] E-358 and 10 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 compo-

sites 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 5.

Example 5

Example 5 was conducted as example 4 with the only difference that in step a) a mixture of 80 wt.-% Rhoplex[®] E-358 and 20 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 5.

The results shown in table 5 can be summarized as follows.

Comparison of comparative example 5 with examples 4 and 5 shows that after 5 days at 20 °C in air at normal pressure the adhesion between the woven fabrics of the two-ply composites increases, if 10 wt.-% of the self-crosslinking acrylic resin Rhoplex[®] E-358 are substituted by 10 wt.-% of the tackifier Aquatac[®] 6025. This adhesion increase is achieved both with composites stored 5 day at 20 °C in air at normal pressure and with composites stored 5 days in 99.7 % O₂ at 20.7 bar. Example 5 shows that a further increase of the tackifier content to 20 wt.-% does not further increase the adhesion between the woven fabrics of the two-ply composites.

Table 5

	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]
Compa- rative example 5	100 wt. % Rhoplex [®] E-358	3593 ± 912	3287 ± 822
Example	90 wt. %		

96

4	Rhoplex [®] E-358 10 wt.-% Aquatac [®] 6025	3873 ± 1073	3853 ± 397
Example 5	80 wt.-% Rhoplex [®] E-358 20 wt.-% Aquatac [®] 6025	3713 ± 345	3137 ± 745

96

Ballistic resistant article comprising a self-crosslinking acrylic resin and/or a crosslinkable acrylic resin and process to manufacture said article

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 self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic resin,
 - and at least one tackifier.
2. The ballistic resistant article according to claim 1, wherein the tackifier is selected from the group consisting of rosin resins or terpene resins or hydrocarbon resins.
3. The ballistic resistant article according to claim 1 or 2, 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.%.
4. The ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 3, wherein the network of fibers is a unidirectional alignment of the fibers.
5. The ballistic resistant article according to one or more of claims 1 or 4, wherein the fibers are aramid fibers.
6. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 5, 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.%.

7. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 6, wherein the areal density of the fibers in a single fibrous layer ranges from 10 g/m² to 250 g/m².
8. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 7, wherein the total areal density of a single fibrous layer ranges from 11 g/m² to 350 g/m².
9. The ballistic resistant article according article to one or more of claims 1 to 8, wherein the plurality of fibrous layers is formed into a panel and the panel is joined to a plate of metal or ceramic.
10. Ballistic resistant article according to one or more of claims 1 to 9, wherein a scrim comprising a thermoplastic material is situated between the fibrous layers.
11. A process to manufacture a ballistic resistant article of one or more of claims 1 to 10 comprising the steps:
 - (1) Manufacture of a single unidirectional fibrous layer comprising a matrix material, which comprises a mixture comprising
 - at least one self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic 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-plyes 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.
12. The process according to claim 11, wherein a cross-linking reaction of the at least one self-crosslinking acrylic resin and/or of the at least one crosslinkable acrylic resin is comprised in at least one of the steps (1), (2) and (3).

Ballistic resistant article comprising a self-crosslinking acrylic resin and/or a crosslinkable acrylic resin and process to manufacture said article

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 D 7269-07 and a matrix material, wherein the matrix material comprises a mixture comprising

- at least one self-crosslinking acrylic resin and/or at least one crosslinkable acrylic resin,
- and at least one tackifier.

Compared with an article of the same construction but with a matrix material without 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 and the article passes the gasoline soak test. The article additionally comprising a plate of metal or ceramic exhibits minimal or even no delamination of the fibrous layers after ballistic attack, whereas an article of the same construction but with a matrix material without tackifier exhibits interior delamination of the fibrous layers.

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. 13-195850- -00000-0000

Fecha: 2013-08-16 15:31:27 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 99

PI02-F03 (2009-11-18)