

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 305**

21 Número de solicitud: 202031217

51 Int. Cl.:

F41H 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

04.12.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.10.2021

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

15.11.2021

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

18.07.2022

Fecha de concesión:

23.09.2022

45 Fecha de publicación de la concesión:

30.09.2022

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)
AVENIDA DE SÉNECA, 2
28040 MADRID (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PÉREZ TRUJILLO, Francisco Javier;
LASANTA CARRASCO, M^a Isabel;
DE MIGUEL GAMO, M^a Teresa;
GARCÍA MARTÍN, Gustavo y
ILLANA SÁNCHEZ, Andrea**

54 Título: **Método para evaluación de envejecimiento, vida remanente y propiedades de chalecos de protección balística**

57 Resumen:

Método para evaluación de envejecimiento, vida remanente y propiedades de chalecos de protección balística.

Los chalecos antibalas constituidos por blindajes poliméricos modifican sus propiedades a lo largo del tiempo, ya que están sometidos a condiciones de humedad, temperatura, luz, calor corporal, entre otras. Esto afecta a la resistencia al impacto de bala y, por tanto, a su fiabilidad como sistema de protección. Para conocer el deterioro con el paso del tiempo, se suelen realizar ensayos de envejecimiento bajo condiciones artificiales controladas: pero la correlación entre el envejecimiento natural y el envejecimiento acelerado es un tema de gran controversia por lo que sería deseable un método que permitiera una información fiable y objetiva en tiempo real del estado de un chaleco de protección para calcular su fiabilidad y su vida remanente en servicio.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 870 305 B2

DESCRIPCIÓN

Método no destructivo de evaluación de envejecimiento, vida remanente y propiedades de chalecos de protección balística

5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se encuadra en el sector de equipos de protección balística. De forma más concreta, se refiere a la prevención de fallo de chalecos de protección balística por envejecimiento y pérdida de propiedades.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los chalecos antibalas usan capas de fibra resistente para capturar y deformar la bala, esparciendo su fuerza sobre una gran superficie del chaleco. También pueden incluir
15 capas de metal (como acero o titanio), cerámica o polietileno, que proveen protección extra a las áreas vitales.

Las fibras utilizadas son fibras Aramid basadas en aramida que es una poliamida donde se unen al menos el 85% de los enlaces amida a anillos aromáticos (como, por
20 ejemplo, Kevlar® y Nomex®) y fibras UHMWPE, que son telas de polietileno que han sido mejoradas y ahora ofrecen una reducción significativa del peso y una resistencia balística mejorada en comparación con Aramid (como Dyneema® y Spectra®, por ejemplo). Aunque las fibras UHMWPE son más jóvenes, Kevlar® sigue siendo uno de los materiales más fuertes del mundo y todavía se utiliza hoy para muchos propósitos
25 diferentes.

Además de las fibras, los chalecos pueden incluir capas de metal (como acero o titanio), cerámica y otros componentes (grafeno y otros compuestos de carbono, por ejemplo) que proveen protección extra a las áreas vitales. Estas capas adicionales son
30 efectivas contra todas las pistolas y contra algunos fusiles.

Existen varios tipos de normativas referentes a chalecos antibalas o placa balística, siendo la más conocida la normativa americana NIJ (*National Institute of Justice*) que es aceptada a nivel mundial. El estándar NIJ proporciona el nivel de rendimiento para
35 la mayoría de los chalecos antibalas. El estándar NIJ especifica cuáles son los

requisitos mínimos para blindaje que han sido probados bajo sus protocolos de rendimiento, y evalúa y clasifica los diferentes tipos de chalecos de acuerdo con los niveles de amenaza.

- 5 En Europa, la norma EN ISO 13688:2013 establece los “Requisitos generales y protección balística frente a impactos de arma blanca” y en España, la norma UNE 108132 “Blindajes opacos. Ensayo y clasificación de la resistencia al ataque por impactos de bala derivados del disparo de armas de fuego (armas cortas, rifles y escopetas)” especifica los requisitos de funcionamiento y métodos de ensayos para la
10 clasificación de blindajes opacos resistentes al ataque por impactos de bala derivados de disparos con armas de fuego. Estos ensayos se realizan a temperatura constante de $18^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

15 Por otra parte, está comprobado que los chalecos antibalas constituidos por blindajes poliméricos modifican sus propiedades ante ambientes húmedos debido a la presencia de humedad (no necesariamente absorbida) que lubrica los nodos y las mechas de las fibras y, por tanto, reduce la transferencia de carga entre los hilos. Esto no reduce la resistencia de las fibras, pero sí la resistencia a la penetración del tejido debido a que ofrecen menor resistencia al paso de un proyectil.

20

Así, existen algunos estudios que reflejan cómo un tejido de fibra puede perder resistencia al ser expuesto a condiciones de humedad y/o temperatura, como el que exponen Chin et al. (J. Chin et al. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1234 – 1246) que sometieron a condiciones de humedad de hasta el 60% y temperatura de
25 60°C a chalecos antibalas de PBO, poli(fenilen-2-6 benzobisoxazol), demostrando que la fibra pierde un 30% de su resistencia después de 84 días de exposición. Este deterioro de las propiedades fue atribuido a la temperatura del anillo de benzoxazol, creando grupos funcionales con la posterior hidrólisis de la amida. Las aramidas son ligeramente afectadas por la humedad; se ha reportado que, ante ambientes
30 cálidos/húmedos, pierden un 20% de sus propiedades mecánicas (H. H. Yang. *Aramid Fibers*. In: Anthony K; Carl Z, editors. *Comprehensive Composite Materials*, Oxford: Pergamon; (2000) 199-229; H. Hansmann, *Aramid fibers*, Hochschule Wismar Du Pont de Nemours & Company, Inc. (2003) p. 26). Sin embargo, este efecto es más perceptible en materiales compuestos de aramida, tal como demuestra el estudio
35 realizado por Imielinska y Guillaumat (K. Imielinska; L. Guillaumat, *The effect of water*

immersion ageing on lowvelocity impact behaviour of woven aramid-glass fibre/epoxy composites, Composites Science and Technology, 64 (2004) 2271-2278).

5 Por ello, a los chalecos antibalas existentes en el mercado, además de someterse a las normas exigidas por los compradores en relación al nivel de protección, suele exigírseles también que las fibras que lo componen sean resistentes al frío y al calor, debiendo mantener sus propiedades en rangos amplios de temperatura (desde -30°C hasta 100°C, por ejemplo) y resistentes a la humedad. Y una vez adquiridos, suelen someterse a pruebas de confirmación de resistencia en condiciones normales (21°C ± 10 2°C), en condiciones de bajas y altas temperaturas y diferentes grados de humedad. Pero además, durante el uso posterior, los blindajes personales siempre están expuestos a condiciones de humedad, temperatura, calor corporal o soluciones ácidas (como el sudor), entre otras.

15 Por tanto, es necesario conocer el comportamiento que tienen estos materiales ante ambientes de humedad y temperatura, no sólo en el momento de su compra (sin uso) sino también conocer el posible cambio de propiedades que tienen como consecuencia de su almacenamiento o su uso en función del tiempo, de forma que se asegure su fiabilidad de protección frente al impacto balístico.

20

Los ensayos para determinar el comportamiento del material que compone los chalecos ante los efectos de factores naturales la temperatura, humedad y espectro de luz visible, suelen realizarse en laboratorio de forma acelerada dentro de cámaras bajo condiciones artificiales controladas, siendo el fin principal establecer una relación 25 entre un corto lapso a nivel laboratorio y el comportamiento del material en condiciones naturales.

Este tipo de ensayos acelerados se practican en cámaras especiales llamadas cámaras de envejecimiento acelerado. Estos aparatos son capaces de manipular 30 parámetros en su interior, tales como la temperatura, el porcentaje de humedad relativa y la longitud de onda en la luz irradiada (siendo el espectro UV el más utilizado para estas pruebas). Estas condiciones son aplicadas a muestras de materiales bajo ciclos determinados por el usuario con base en estándares establecidos. En el envejecimiento natural, sin embargo, el material está expuesto a condiciones reales: 35 temperatura ambiente, espectro de luz visible, ciclos de humedad normales.

Lograr esta correlación ha generado mucha controversia en el ámbito científico ya que las condiciones tan contrastantes que se tienen con el envejecimiento natural y el acelerado (longitudes de onda menor que la luz visible, temperaturas por encima de la temperatura ambiente y porcentajes de humedad relativa de hasta el 100%) complican establecer una correlación con cierto grado de precisión.

Se han realizado muchos estudios para correlacionar el envejecimiento acelerado y el envejecimiento natural, como el realizado por Robert (J. H. Robert, *Durability Testing of Nonmetallic Material*, In: 1294 S, editor.: Center For Library Initiatives pursuant; **1996**). Se estudiaron a la par 13 polímeros por medio de pruebas mecánicas y químicas intentando establecer una relación entre el envejecimiento en una cámara de envejecimiento y su exposición a envejecimiento natural. Se llegó a una relación, en algunos casos, de 3:24 (tres meses en envejecimiento acelerado representan 24 meses de envejecimiento natural). En otro estudio (Ricardo Alberto Gamboa Castellanos "Estudio y caracterización de un blindaje termoplástico a base de fibras de aramida", Tesis Doctoral, **2011**) las pruebas de envejecimiento acelerado se realizan suprimiendo la radiación UV de la cámara, ya que es conocido que la aramida reduce su resistencia casi en un 49% después de 5 semanas de exposición a la luz visible (D. Poynter, *The Parachute Manual: A Technical Treatise on Aerodynamic Decelerators*. Para Pub; 4 Rev Sub edition, **1991**, 64), y se trata solamente de determinar cómo la humedad absorbida por el material compuesto afecta a la resistencia al impacto y, por tanto, el límite balístico de los laminados; en la práctica, sin embargo, los materiales sí pueden estar expuestos a luz y sufrir foto-degradación.

Por todo lo anterior, sería deseable un método que permitiera conocer las propiedades, el grado de degradación y la vida remanente de chalecos de protección personal aplicable a cualquier material base (cerámico, compuesto y/o polimérico) con cualquier adición para aumentar sus propiedades (grafeno, por ejemplo) o con cualquier otro refuerzo de naturaleza orgánica, inorgánica o híbrida, de forma que proporcione una información fiable y objetiva a tiempo real sin necesidad de realizar extrapolaciones basadas en suposiciones, y que suponga un método no destructivo, que permita determinar el grado de degradación de un chaleco de protección balística, de forma que si puede tener vida remanente, pueda seguir en servicio, una vez contrastado ese grado de envejecimiento.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

En la presente invención se presenta un nuevo método no destructivo para el cálculo
5 de la vida remanente de chalecos de protección personal que permite evaluar la
fiabilidad de protección frente al impacto balístico. El método se basa en una curva de
calibración con respecto al envejecimiento de las fibras y materiales compuestos que
lo componen. Se analizan el estado de las propiedades estructurales, de enlace
químico y deterioro para poder evaluar si el chaleco de protección personal puede
10 tener todavía remanente en servicio.

El método incluye las siguientes etapas:

1.- Etapa de definición de una curva de calibración en donde se determine la pérdida
15 de propiedades de un elemento de protección balística con respecto a ciclos de
envejecimiento acelerado en cámara climática de chalecos de protección balística.

En esta etapa se introduce un elemento de protección balística sin usar, en estado de
nueva fabricación, en una cámara de envejecimiento donde se le somete a ciclos de
20 envejecimiento. Al final de cada ciclo de envejecimiento se determinan sus
propiedades físicas, químicas y de resistencia al impacto. Los ciclos se pueden
prolongar hasta que se alcanza el punto de envejecimiento total, de deterioro-fallo en
servicio.

25 Cada ciclo de envejecimiento se realiza variando las condiciones **temperatura y
humedad**, que no alteran la estructura química esencial de ninguna fibra, sino que
solo hay una rotura porcentual de enlaces N-H y C-N, manteniendo el espectro base
inalterado. Esta disminución de intensidad en algunos enlaces N-H y N-C en el
espectro es lo que permite, precisamente, determinar el grado de envejecimiento.

30 Después de cada ciclo, las propiedades físicas y químicas del elemento envejecido se
determinan mediante ensayos estructurales, destructivos (extrayendo fibras que
componen el elemento) o no destructivos, para analizar en toda la extensión del
elemento: FTIR (Spectro infrarrojo de enlaces químicos), SEM (Microscopía
35 electrónica de barrido) y DRX (Difracción de rayos-X)); así mismo, se realizan pruebas

balísticas para determinar cuándo atraviesan balas de distinto calibre el chaleco

2.- Etapa de aplicación de ensayo no destructivo a chalecos balísticos en uso para determinar su grado de envejecimiento.

5

Para conocer el grado de envejecimiento de un chaleco en uso y su vida remanente, sin modificar sus propiedades para poder seguir utilizándolo, se determinan sus propiedades químicas, físicas utilizando la técnica FTIR mediante sonda no destructiva para conocer el estado de sus enlaces N-H y C-N. Así, ubicando la posición de cada propiedad en la curva de calibración previamente definida, se puede calcular el grado de envejecimiento y la vida remanente en función de los estándares de calidad requeridos para continuar en servicio (un 25% por debajo del envejecimiento a penetración balística).

10

15

Por tanto, para obtener la curva de calibración es necesario destruir un elemento nuevo para conocer su envejecimiento a lo largo del tiempo de uso, sometiéndolo a diferentes condiciones ambientales de temperatura, humedad o salinidad. Pero, una vez obtenida la curva, se puede determinar el estado de envejecimiento de cualquier elemento sin necesidad de destruirlo pudiendo seguir siendo utilizado si su grado de envejecimiento lo permite.

20

El método es aplicable tanto a chalecos convencionales con fibras de aramida como a nuevos diseños que incorporan grafeno, nuevas fibras o compuestos de polietileno con carbono.

25

Como se ha indicado anteriormente, no es posible correlacionar directamente ciclos de envejecimiento simulados con durabilidad de materiales constituyentes de los chalecos de protección personal ya que las condiciones de envejecimiento no son comunes a todos los chalecos pues, dependiendo del lugar de almacenamiento, grado de humedad, radiación ultravioleta de la luz que le ha incidido, contacto con sudor personal, etc., tendrán un grado de deterioro distinto.

30

35

En la presente invención se propone realizar ciclos de envejecimiento en chalecos balísticos nuevos y, en base a ellos, referenciar el envejecimiento de materiales y el límite de seguridad de durabilidad de los chalecos. Los ciclos se realizan hasta llegar

al límite de propiedades de los chalecos, cuando fallan catastróficamente en el momento que son atravesados por proyectiles. Se programa un número de ciclos, cada uno de ellos con una duración establecida de días. Cada cierto tiempo se extraen chalecos y se analizan sus propiedades, de forma destructiva para determinación de la curva de calibración de envejecimiento. Los ciclos se prolongan hasta llegar al punto de deterioro-fallo en servicio.

Cada uno de los chalecos nuevos envejecidos, para determinación de curva de calibración, es extraído y se somete a técnicas de análisis estructural para determinar propiedades químicas y físicas que indiquen grado de rotura de los enlaces las fibras y el grado de cristalinidad, determinando así el grado de envejecimiento estructural de los materiales que componen el chaleco. Estas técnicas son:

- Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que permite analizar la rotura de enlaces de la fibra por envejecimiento. Si fuera necesario, también se puede realizar un análisis adicional por espectroscopia RAMAN.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) que permite conocer la integridad estructural.
- Difracción de Rayos X (DRX), para caracterización de fases cristalinas.
- Análisis de impacto balístico para determinación del punto crítico de rechazo.

También se pueden emplear técnicas adicionales de caracterización estructural. Así, si los chalecos tienen placas cerámicas de protección balística se caracteriza su estado de integridad mediante radiografía en el estado inicial y en diferentes grados de impacto balístico.

El análisis de impacto balístico puede realizarse siguiendo la norma de calidad requerida en cada caso, por ejemplo, según la norma UNE108132.

De este modo, para cada uno de los chalecos nuevos extraídos de la cámara de envejecimiento climática se obtienen tres propiedades estructurales que caracterizan su estado: la "huella dactilar" de las fibras que componen dichos chalecos que permite determinar el grado de rotura de los enlaces más importantes entre las fibras, su integridad estructural o fractura y sus nivel de protección balística. Teniendo en cuenta el momento en el que fueron extraídos, se define la curva de calibración de propiedades de chalecos de protección balística como variación de estas tres

propiedades en función del tiempo de envejecimiento simulado.

Una vez obtenida la curva de calibración, por ensayos destructivos, (Figura 4), para cualquier chaleco en diferentes condiciones de almacenamiento, uso temporal, tiempo desde garantía, etc. Se puede establecer el punto en esta curva de calibración para cada propiedad y estimar su vida remanente en servicio, mediante FTIR de forma NO destructiva, lo que permite su uso, si así lo determinan los análisis.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

15

Fig. 1: representa un ejemplo de ciclo de envejecimiento de 7 días de duración, donde se mantiene una humedad relativa del 90% y se varía la temperatura entre -20 y 55°C.

20

Fig. 2: representación de la curva de calibración por método destructivo de propiedades de un chaleco en función del envejecimiento simulado: balísticas (propiedades frente a impacto balístico), fractura (grado de fractura de las fibras) y FTIR (el grado de rotura de los enlaces de la fibra).

25

Fig. 3: muestra un espectro FTIR de las fibras que componen un chaleco muestra.

Fig. 4: muestra un análisis micro-estructural (SEM) de fibras sin deterioro (a) y de fibras deterioradas (b).

30

Fig. 5: ubicación del valor de cada propiedad determinada en la curva de calibración y cálculo del grado de envejecimiento y la vida remanente.

Fig. 6: seguimiento mediante la técnica FTIR durante el envejecimiento de fibras de aramida que componen un chaleco comparando la absorbancia en el espectro con respecto al tiempo, mediante ensayo no destructivo.

35

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos de su alcance.

5

Ejemplo 1.

Este ejemplo se refiere a ciclos de envejecimiento de chalecos de protección balística.

Los ciclos se establecen siguiendo el modelo francés. De este modo, se establecen 24
10 ciclos de 7 días (Figura 1). En cada uno de los ciclos, se extrae un chaleco al finalizar el día 3 y otro chaleco al finalizar el día 7. Si después de 24 ciclos no se ha alcanzado el punto de deterioro-fallo en servicio, se prolongan los ciclos hasta alcanzar dicho punto.

15 Los ciclos se realizan en las siguientes condiciones:

- Duración: desde 7 días en adelante hasta que se envejezca lo suficiente como para que en pruebas balísticas el chaleco sea atravesado al impacto.
- Temperatura superior: desde 35 a 70°C; puede variarse para acelerar el envejecimiento
- Temperatura inferior: desde 0°C a -20°C, pudiendo variar también para acelerar más o menos el ciclo.
- Grado de humedad: Hasta un máximo de 100% de humedad, y desde 30% de humedad, variándose también para hacer la atmósfera más agresiva.
- Cloruro (NaCl) desde 0% hasta saturación en la disolución líquida, para simular atmósferas marinas, industriales y también tropicales y cerca de la costa.

Ejemplo 2.

Este ejemplo se refiere a la técnica FTIR empleada (no destructiva) para determinar el grado de rotura de los enlaces de la fibra que forman los chalecos.

Para diferentes chalecos de aramida, mediante la técnica FTIR, se establece una
35 "huella dactilar" de la fibra de aramida (Figura 3). La variación de la intensidad de los picos en los enlaces más importantes se utiliza para determinar el grado de rotura de

enlaces y la subsecuente pérdida de propiedades frente al impacto balístico.

Se realiza también un seguimiento mediante la técnica FTIR para conocer la evolución de los enlaces más críticos de la fibra frente al envejecimiento, observando la variación del pico de absorbanza correspondiente frente al tiempo (Figura 5).

Ejemplo 3

El estado microestructural de las fibras que componen los chalecos se observa mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de fibra extraída de un chaleco de protección balística (técnica destructiva).

Así, en la Figura 4 se observa la diferencia entre una fibra de aramida no deteriorada (a) y una fibra con deterioro (b).

REIVINDICACIONES

1. Método de evaluación del grado de envejecimiento, vida remanente y propiedades de elementos de protección balística caracterizado porque se basa en una curva de calibración previamente determinada de propiedades químicas, físicas y de resistencia al impacto de un elemento de protección balística en función del grado de envejecimiento, y que comprende:
- 5
- 10
- 15
- a) Determinar mediante técnicas no destructivas de análisis estructural las propiedades químicas, físicas y de resistencia al impacto de otro elemento de protección balística usado, de grado de envejecimiento desconocido, de la misma naturaleza del empleado para determinar la curva de calibración.
 - b) Ubicar el valor de cada propiedad determinada del segundo elemento en la curva de calibración.
 - c) Calcular el grado de envejecimiento y la vida remanente del elemento usado de acuerdo a la ubicación anterior

donde la determinación previa de la curva de calibración se realiza mediante las siguientes etapas:

- 20
- 25
- 30
- 35
- Introducir un elemento de protección balística nuevo (sin uso) en una cámara de envejecimiento
 - Someter al elemento a ciclos de temperatura y humedad en las siguientes condiciones:
 - Duración de 7 días.
 - Temperatura superior: desde 35 a 70°C
 - Temperatura inferior: desde 0°C a -20°C
 - Grado de humedad: entre un 30 y un 100%.
 - Presencia de cloruros (NaCl) desde 0% hasta saturación en la disolución líquida
 - Determinar, después de cada ciclo, las propiedades químicas (grado de rotura de los enlaces), físicas (grado de cristalinidad) y de resistencia al impacto del elemento en función del envejecimiento alcanzado.
2. Método, según reivindicación 1, donde la curva de calibración se determina sometiendo el elemento nuevo de protección balística a ciclos de envejecimiento

hasta llegar al límite de propiedades de los chalecos, cuando fallan catastróficamente en el momento que son atravesados por proyectiles.

- 5 3. Método, según reivindicación 1, donde en la etapa de definición de la curva de calibración la medida de las propiedades se realiza extrayendo fibras que componen el elemento de protección y se someten a técnicas de análisis estructural como espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia RAMAN, microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), o combinación de ellas y análisis de impacto balístico para 10 determinación del punto crítico de rechazo.
4. Método, según reivindicaciones 1 y 3, donde en la etapa de determinación del grado de envejecimiento de un elemento de protección balística usado el análisis estructural se realiza mediante técnica FTIR no destructiva. 15
5. Método, según reivindicaciones anteriores, donde los elementos de protección balística son chalecos convencionales compuestos de fibras de aramida, o nuevas fibras, como grafeno o compuestos de carbono.

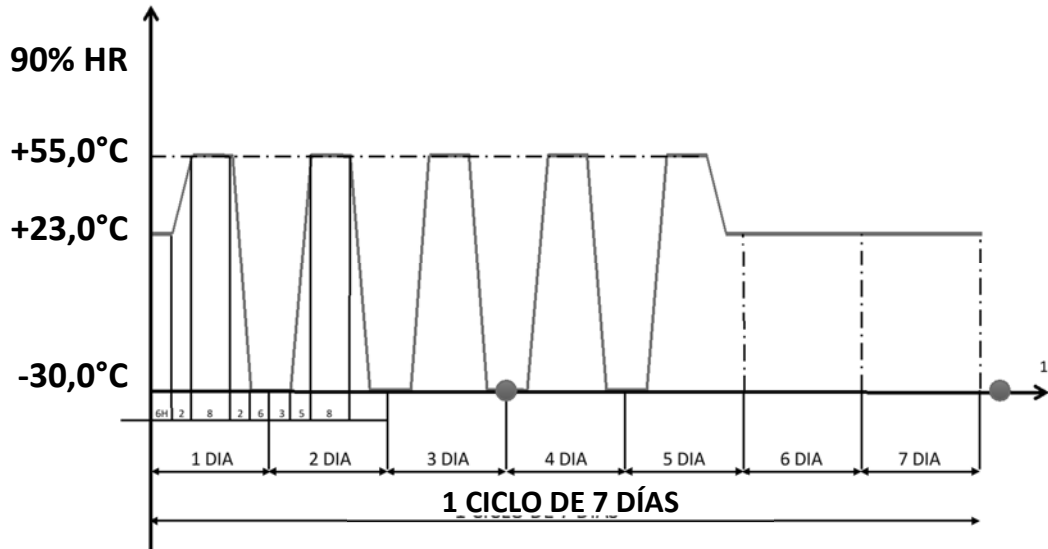


Fig. 1

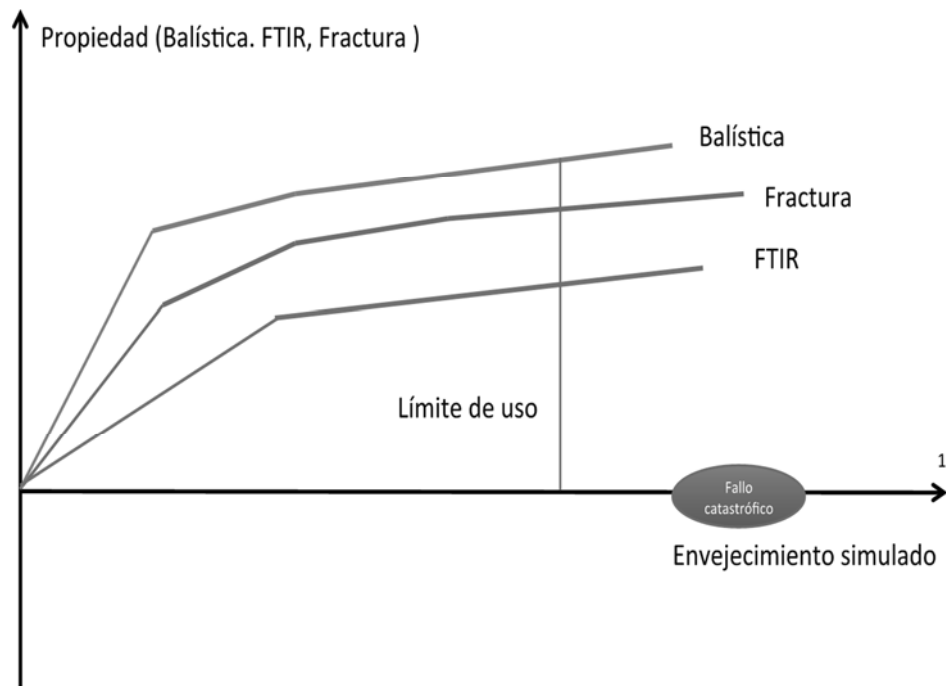


Fig. 2

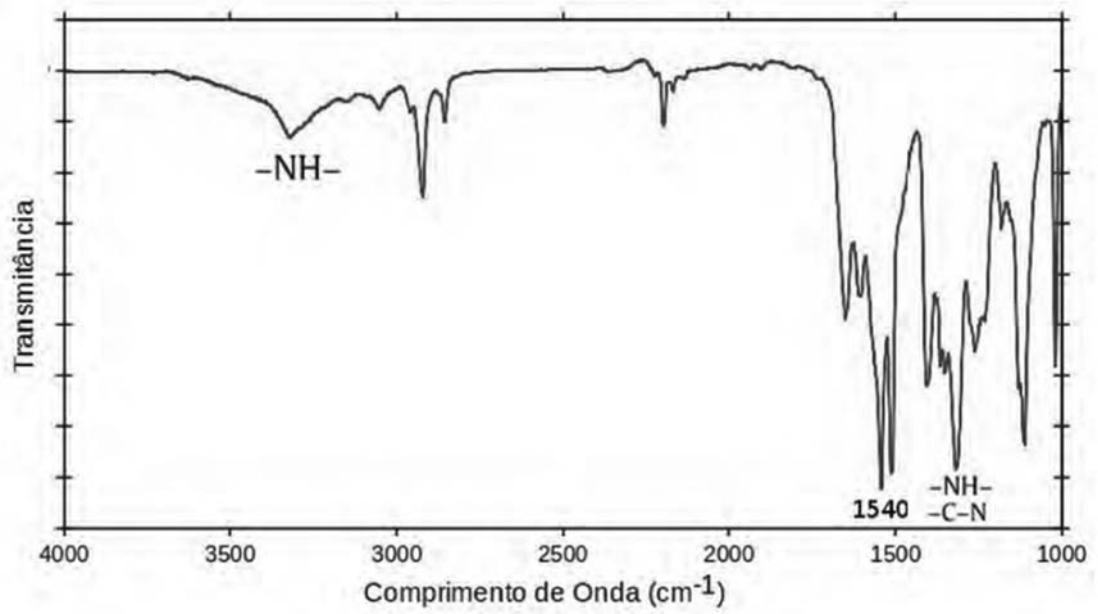


Fig.3

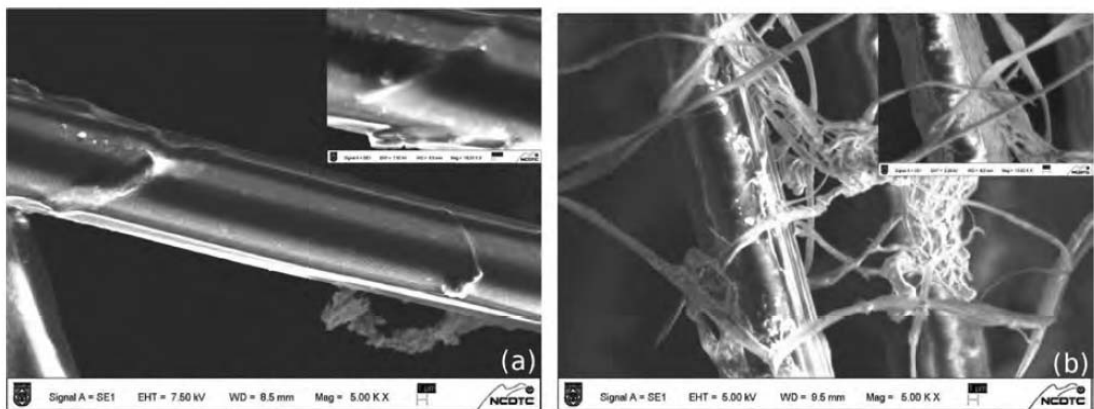


Fig.4

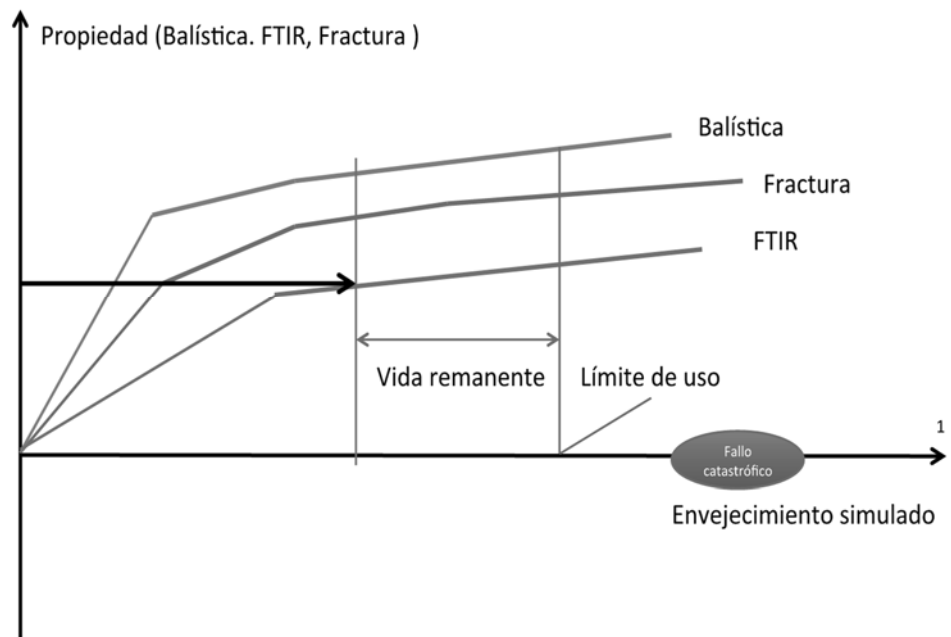


Fig.5

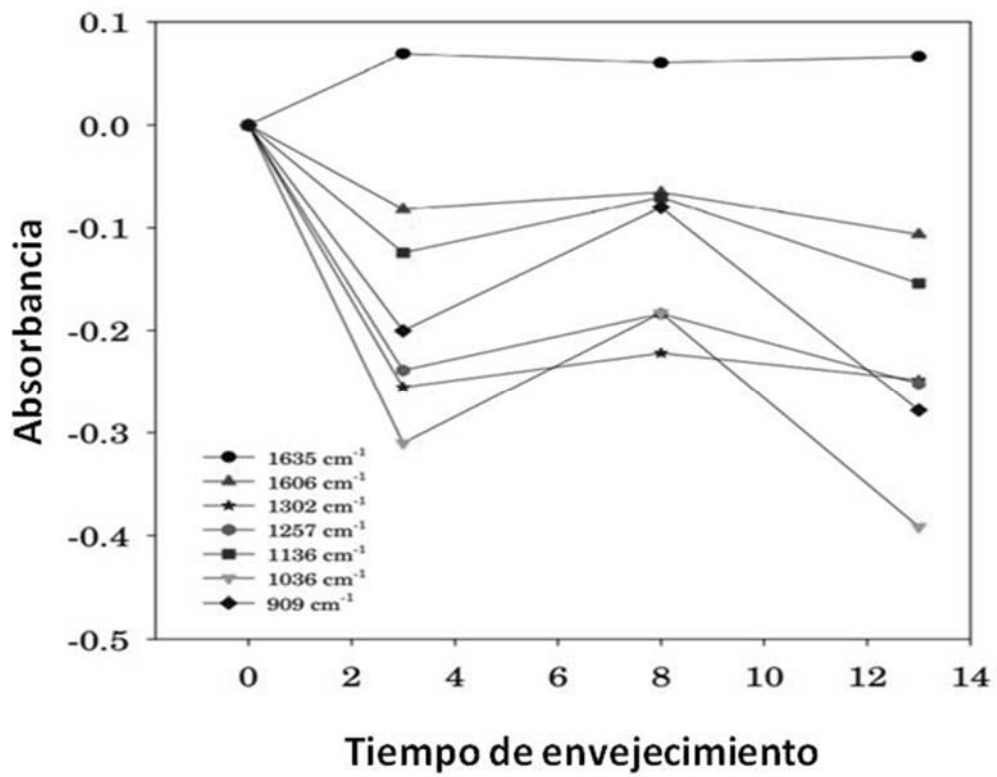


Fig.6