



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1007670-0 B1



(22) Data do Depósito: 02/06/2010

(45) Data de Concessão: 10/03/2020

(54) Título: FIO PARA USAR NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA, TECIDO ADEQUADO PARA USAR NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA, E VESTIMENTAS

(51) Int.Cl.: D02G 3/44.

(30) Prioridade Unionista: 02/06/2009 US 12/476,595.

(73) Titular(es): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

(72) Inventor(es): REIYAO ZHU.

(86) Pedido PCT: PCT US2010037028 de 02/06/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/141554 de 09/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 07/11/2011

(57) Resumo: FIO PARA USO EM PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA, TECIDO ADEQUADO AO USO NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA E PEÇA DE VESTUÁRIO QUE COMPREENDE O TECIDO Trata-se de um fio, tecido e peça de vestuário adequado ao uso na proteção contra arco e chama que compreende fibra de aramida e fibra modacrílica, em que a fibra modacrílica tem menos que 1,5 por cento de antimônio e é preferencialmente isenta de antimônio. Em uma modalidade, o fio, tecido, e/ou peças de vestuário consistem basicamente em (a) 50 a 80 por cento, em peso, de fibra de meta-aramida que tem um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, (b) 10 a 40 por cento, em peso, de fibra modacrílica que é isenta de antimônio, (c) 5 a 20 por cento, em peso, de fibra de para-aramida, e (d) 1 a 3 por cento, em peso, de fibra antiestática, com base no peso total dos componentes (a), (b), (c) e (d). Em algumas modalidades, as peças de vestuário produzidas a partir dos fios proporcionam proteção térmica, de modo que um usuário possa sentir menos que 65 por cento de queimadura corporal prevista quando exposto a uma exposição de fogo repentino de 4 segundos por ASTM F1930, enquanto mantém uma classificação (...).

**“FIO PARA USAR NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA, TECIDO
ADEQUADO PARA USAR NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA, E
VESTIMENTAS”**

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] Esta invenção refere-se a um fio útil para produzir tecidos e vestimentas protetores, e tecidos e vestimentas que possuem não apenas propriedades protetoras contra arco e chama, mas, também, desempenho aprimorado quando expostos a fogos repentinos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Ao proteger os trabalhadores contra fogos repentinos potenciais com vestimentas protetoras, o tempo de exposição à chama real é uma consideração importante. Geralmente, o termo fogo "repentino" é usado para a exposição à chama possui duração muito curta, na ordem de segundos. Ademais, embora a diferença em um único segundo pareça pequena, quando exposto ao fogo, um segundo adicional de exposição a uma chama pode significar uma tremenda diferença na queimadura.

[003] O desempenho de um material em um fogo repentino pode ser medido usando um manequim instrumentado que usa o protocolo de teste ASTM F1930. O manequim é vestido no material a ser medido e, então, exposto a chamas de queimadores; os sensores de temperatura distribuídos ao longo do manequim medem a temperatura local sentida pelo manequim que podem ser as temperaturas sentidas por um corpo humano se submetido à mesma quantidade de chamas. Determinada uma intensidade de chama padrão, a extensão das queimaduras que podem ser sentidas por um humano, (isto é, primeiro grau, segundo grau, etc.) e a porcentagem do corpo queimado pode ser determinada a partir dos dados de temperatura do manequim.

[004] A patente U.S. número 7.348.059 de Zhu et al. descreve mesclas de fibra modacrílica/de aramida para uso em tecidos e vestimentas

protetores contra arco e chama. Tais mesclas possuem em média um alto teor de fibra modacrílica (40 a 70%, em peso) e teor mais baixo de fibra de meta-aramida (10 a 40%, em peso) que possui um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, e fibra de para-aramida (5 a 20%, em peso). Os tecidos e vestimentas produzidos a partir de tais mesclas proporcionam proteção contra arcos elétricos e exposições a fogos repentinos de até 3 segundos. A publicação de pedido de patente norte-americana US2005/0025963 de Zhu, descreve uma mescla, fio, fio e artigo de vestuário retardadores de chama aprimorados produzidos a partir de uma mescla de 10 a 75 partes de pelo menos uma fibra têxtil de aramida, 15 a 80 partes em peso de pelo menos uma fibra têxtil modacrílica, e 5 a 30 partes, em peso de pelo menos uma fibra têxtil de poliamida alifática. Esta mescla não irá proporcionar uma classificação de arco de Categoria 2 para tecidos na faixa de 186,5 a 237 gramas por metro quadrado (5,5 a 7 onças por jarda quadrada) devido à alta proporção de fibra de poliamida alifática inflamável nesta mescla. A patente U.S. 7.156.883 de Lovasic et al. descreve uma mescla de fibra, tecidos e vestimentas protetoras que compreendem fibra de meta-aramida amorfa, fibra de meta-aramida cristalizada e fibra celulósica retardadora de chama, em que a fibra de meta-aramida possui 50 a 85% em peso sendo um a dois terços da fibra de meta-aramida é amorfa e dois a um terço da fibra de meta-aramida é cristalina. Novamente, os tecidos produzidos a partir destas mesclas pode não proporcionar uma classificação de arco de Categoria 2 para tecidos na faixa de 186,5 a 237 gramas por metro quadrado (5,5 a 7 onças por jarda quadrada).

[005] O desempenho mínimo requerido para vestimentas protetoras contra fogo repentino, por padrão NFPA 2112, apresenta menos de 50% de queimadura corporal a partir de uma exposição à chama de 3 segundos. Uma vez que o fogo repentino é um risco muito real para os trabalhadores em algumas indústrias, e não é possível antecipar totalmente

quanto tempo o indivíduo será engolfado em chamas, qualquer aprimoramento no desempenho ao fogo repentino de tecidos de vestuários e vestimentas protetoras possui o potencial de salvar vidas. Em particular, se as vestimentas protetoras puderem proporcionar proteção aumentada à exposição a fogo acima de 3 segundos, por exemplo, 4 segundos ou mais, isto representa um aumento no tempo de exposição potencial de tanto quanto 33% ou mais. Os fogos repentinos representam um dos tipos mais extremos de risco térmico que um trabalhador pode sentir; tais riscos são muito mais severos que a simples exposição a uma chama.

[006] O pedido de patente norte-americana número de série 12/218215, depositado em 11 de julho de 2008, de Zhu se refere ao fio para uso na proteção contra arco e chama, e tecidos e vestimentas produzidos a partir deste fio, o fio que consiste essencialmente em (a) 50 a 80% em peso de fibra de meta-aramida que possui um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, (b) 10 a 30% em peso de fibra modacrílica, (c) 5 a 20% em peso de fibra de para-aramida, e (d) 1 a 3% em peso de fibra antiestática com base no peso total dos componentes (a), (b), (c) e (d). Os tecidos e vestimentas possuem uma gramatura na faixa de 186,5 a 237 gramas por metro quadrado (5,5 a 7 onças por jarda quadrada) Em uma modalidade, as vestimentas produzidas a partir do fio proporcionam proteção térmica, de modo que um usuário possa sentir menos de 65% de queimadura corporal prevista quando exposto a uma exposição de fogo repentino de 4 segundos por ASTM F1930, enquanto mantém uma classificação de arco de Categoria 2. As fibras modacrílicas incluem fibras que possuem 2 a 40% em peso de compostos de antimônio; o antimônio é um metal pesado conhecido com o potencial para considerações de descarte seguras.

[007] A proteção contra arco e chama lida com a proteção da vida humana, portanto, qualquer aprimoramento que proporcione a

combinação de desempenho ao fogo repentino aprimorado com um alto nível de proteção contra arco em uma gramatura baixa é desejado. Qualquer aprimoramento que também proporcione um impacto ambiental potencialmente reduzido é especialmente desejado.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[008] Esta invenção se refere a fios, tecidos e vestimentas para uso em proteção contra arco e chama que compreende fibra de aramida e fibra modacrílica, em que a fibra modacrílica possui menos de 1,5% de antimônio e, em algumas modalidades é livre de antimônio. Em uma modalidade preferida, o fio, tecido e/ou vestimenta consiste essencialmente em (a) 50 a 80% em peso de fibra de meta-aramida que possui um grau de unidade de cristal de pelo menos 20%, (b) 10 a 40% em peso de fibra modacrílica que é livre de antimônio, (c) 5 a 20% em peso de fibra de para-aramida, e (d) 1 a 3% em peso de fibra antiestática, com base no peso total dos componentes (a), (b), (c) e (d).

[009] Esta invenção também se refere a um tecido adequado ao uso na proteção contra arco e chama e vestimentas produzidas a partir deste tecido, o tecido que compreende fibra de aramida e fibra modacrílica, em que a fibra modacrílica possui menos de 1,5% de antimônio e, em algumas modalidades, é livre de antimônio, o tecido que possui uma gramatura na faixa de 135 a 407 gramas por metro quadrado (4,0 a 12 onças por jarda quadrada). Em uma modalidade, as vestimentas mencionadas acima proporcionam proteção térmica equivalente a menos de 65% de queimadura corporal em uma exposição à chama de 4 segundos por ASTM F1930, enquanto mantém uma classificação de arco de Categoria 2 por ASTM F1959 e NFPA 70E.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0010] Em uma modalidade, esta invenção se refere ao fornecimento de um fio que compreende uma mescla de fibras de aramida e

modacrílicas a partir da qual os tecidos e vestimentas podem ser produzidos, que proporcionam proteção contra arco surpreendentemente superior. Embora o antimônio tenha sido tradicionalmente usado como um aditivo retardador de chama adicional na fibra modacrílica, acredita-se que o fio, tecido e vestimentas produzidos a partir desta mescla de fibras tenha desempenho de arco surpreendentemente superior mesmo sem quantidades aumentadas de antimônio. Em uma modalidade, as fibras modacrílicas possuem menos de 1,5% de teor de antimônio e, em uma modalidade preferida, as fibras modacrílicas possuem menos de 1,0% de teor de antimônio. Em uma modalidade mais preferida, as fibras modacrílicas são livres de antimônio, o que significa que as fibras são produzidas sem a adição intencional de quaisquer compostos à base de antimônio que proporcionam teor de antimônio adicional à fibra ao longo de quaisquer quantidades-traço de antimônio que podem se encontrar no polímero. O uso destas fibras de baixo teor de antimônio ou livres de antimônio proporciona tecidos que ainda proporcionam proteção enquanto apresenta o potencial para menos impacto de descarte ambiental.

[0011] Em uma modalidade, os tecidos e vestimentas que podem ser produzidos proporcionam surpreendentemente superior proteção contra arco acima de 1,5 calorias por centímetro quadrado por onça por jarda quadrada de tecido junto com proteção contra fogo repentino superior. Os arcos elétricos envolvem tipicamente milhares de volts e milhares de ampères de corrente elétrica, que expõem a vestimenta ou tecido à energia incidente intensa. Para oferecer proteção para um usuário uma vestimenta ou tecido deve resistir à transferência desta energia através do usuário. Acredita-se que isto ocorra através do tecido que absorve uma parte da energia incidente e através do tecido que resiste à ruptura, assim como a folga entre o tecido e o corpo do usuário. Durante a ruptura um furo se forma no tecido expondo

diretamente a superfície ou usuário à energia incidente.

[0012] Além de resistirem à energia incidente intensa a partir de um arco elétrico, as vestimentas e tecidos também resistem à transferência térmica de energia a partir de uma longa exposição a um fogo repentino que é maior que 3 segundos. Acredita-se que esta invenção reduza uma transferência de energia ao absorver uma parte da energia incidente e através da carbonização aprimorada que permite uma redução na energia térmica transmitida.

[0013] Em algumas modalidades, o fio, tecido ou vestimenta pode consistir essencialmente em uma mescla de fibra de meta-aramida, fibra modacrílica, fibra de para-aramida e, opcionalmente, fibra antiestática. Tipicamente, em uma modalidade, os fios consistem em 50 a 80% em peso de fibra de meta-aramida com um grau de cristalinidade de pelo menos 20%, 10 a 40% em peso de fibra modacrílica, e 5 a 20% em peso de fibra de para-aramida. Se desejado, a mescla pode conter opcionalmente 1 a 3% em peso de fibra antiestática que, em algumas modalidades, pode substituir a fibra de meta-aramida, com a condição de que pelo menos 50% em peso de fibra de meta-aramida seja mantida nesta modalidade da mescla. Portanto em algumas modalidades preferidas, os fios podem consistir em porcentagens em peso com um mínimo de 50% e um máximo de 80% de fibra de meta-aramida, 10 a 40% de fibra modacrílica que é livre de antimônio, 5 a 20% de fibra de para-aramida, e 1 a 3% de fibra antiestática. De preferência, os fios consistem essencialmente em pelo menos 55% e um máximo de 70% de fibra de meta-aramida, 20 a 35% de fibra modacrílica que é livre de antimônio, 5 a 15% de fibra de para-aramida, e 1 a 3% de fibra antiestática. Todas as porcentagens acima são em uma base de três componentes denominados, se três estiverem presentes; ou de quatro componentes denominados, se quatro estiverem presentes. Por "fio" entende-se um conjunto de fibras fiadas ou

torcidas entre si para formarem um filamento contínuo que pode ser usado em tecelagem, tricotagem, entrelaçamento ou franzimento ou, de outro modo, produzido em um material ou tecido têxtil. Em algumas modalidades, a mescla consiste essencialmente nas quantidades previamente referidas. Conforme usado no presente documento "consiste essencialmente em" abrange o uso de diversos aditivos químicos no polímero usado nas fibras em quantidades até cerca de 25%.

[0014] Conforme usado no presente documento, "aramida" significa uma poliamida, em que pelo menos 85% das ligações de amida (-CONH-) são diretamente ligadas a dois anéis aromáticos. Os aditivos podem ser usados com a aramida e, na realidade, descobriu-se que até tanto quanto 10% em peso de outro material polimérico podem ser mesclados com a aramida ou que copolímeros que possuem tanto quanto 10% de outra diamina substituída pela diamina da aramida ou tanto quanto 10% de outro cloreto de diácido substituído pelo cloreto de diácido da aramida podem ser usados. As fibras de aramida adequadas são descritas em Man-Made Fibers--Science and Technology, Volume 2, Seção intitulada Fiber-Forming Aromatic Polyamides, página 297, W. Black et al., Interscience Publishers, 1968. As fibras de aramida também são descritas nas patentes U.S. números 4.172.938; 3.869.429; 3.819.587; 3.673.143; 3.354.127; e 3.094.511. As meta-aramidas são aquelas aramidas onde as ligações de amida se encontram em meta-posição em relação umas às outras, e as para-aramidas são aquelas aramidas onde as ligações de amida se encontram na para-posição em relação umas às outras. As aramidas mais frequentemente usadas são poli(metafenileno isoftalamida) e poli(parafenileno tereftalamida).

[0015] Quando usada em fios, a fibra de meta-aramida proporciona uma fibra de formação de resíduo de carbono (char) resistente à chama com um Índice Limite de Oxigênio (LOI) de cerca de 26. A fibra de

meta-aramida também é resistente à propagação de dano no fio devido à exposição à chama. Devido ao seu equilíbrio de propriedades físicas de módulo e alongamento, a fibra de meta-aramida também proporciona um tecido confortável útil em vestimentas de tecido de camada única destinada a ser usada como vestimenta industrial sob a forma de camisas, calças e macacões convencionais. É fundamental que o fio tenha pelo menos 50% em peso de fibra de meta-aramida para proporcionar resíduo de carbono aprimorado para tecidos e vestimentas leves que resistem à transferência térmica de energia durante a exposição prolongada a fogos repentinos. Em algumas modalidades preferidas, o fio possui pelo menos 55% em peso de fibras de meta-aramida. Em algumas modalidades, a quantidade máxima preferida de fibras de meta-aramida é de 70% em peso ou menos; entretanto, quantidades tão elevadas quanto 80% em peso podem ser usadas.

[0016] Por fibra modacrílica entende-se fibra sintética acrílica produzida a partir de um polímero que compreende principalmente acrilonitrila. De preferência, o polímero é um copolímero que compreende 30 a 70% em peso de acrilonitrila e 70 a 30% em peso de monômero de vinila contendo halogênio. O monômero de vinila contendo halogênio é pelo menos um monômero selecionado, por exemplo, a partir de cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, brometo de vinila, brometo de vinilideno, etc. Os exemplos de monômeros de vinila copolimerizáveis são ácido acrílico, ácido metacrílico, sais ou ésteres de tais ácidos, acrilamida, metil acrilamida, acetato de vinila, etc.

[0017] As fibras modacrílicas preferidas são produzidas a partir de copolímeros de acrilonitrila combinados com cloreto de vinilideno, o copolímero que possui, além disso, menos de 1,5% em peso de óxido de antimônio oxide ou óxidos de antimônio, ou em que o copolímero é totalmente livre de antimônio. Tais fibras modacrílicas úteis podem ser produzidas por processos que incluem, porém,

não se limitam a, processos de fabricação de fibra similares aqueles que descrevem a adição de compostos de antimônio com uma porcentagem mais alta durante a fabricação. Em tais casos, fibras com teor de antimônio muito baixo e fibras livres de antimônio podem ser produzidas ao limitar a quantidade ou eliminar totalmente, quaisquer compostos de antimônio adicionados ao copolímero durante a fabricação. Os processos representativos que podem ser modificados desta maneira são descritos na patente norte-americana número 3.193.602 que possui 2% em peso de trióxido de antimônio, fibras descritas na patente norte-americana número 3.748.302 produzidas com diversos óxidos de antimônio que estão presentes em uma quantidade de pelo menos 2%, em peso e, de preferência, não mais que 8% em peso e fibras descritas nas patentes norte-americanas números 5.208.105 & 5.506.042 que possuem 8 a 40% em peso de um composto de antimônio.

[0018] Em algumas modalidades, dentro dos fios a fibra modacrílica proporciona uma fibra de formação de carbono resistente à chama com um LOI de pelo menos tipicamente 26. Em uma modalidade preferida, a fibra modacrílica possui um LOI de pelo menos 26 enquanto também é livre de antimônio. A fibra modacrílica também é resistente à propagação de dano no fio devido à exposição à chama. A fibra modacrílica, embora altamente resistente à chama não proporcione resistência à tração em um fio, ou tecido produzido a partir do fio, para oferecer o nível desejado de resistência à ruptura quando exposto a um arco elétrico. O fio possui pelo menos 10% em peso de fibra modacrílica e, em algumas modalidades preferidas, o fio possui pelo menos 15% em peso de fibra modacrílica. Em algumas modalidades, a quantidade máxima preferida de fibra modacrílica é de 40% em peso ou menos.

[0019] Em algumas modalidades, a fibra de meta-aramida possui um determinado grau mínimo de cristalinidade para realizar o aprimoramento na proteção contra arco. O grau de cristalinidade da fibra de meta-aramida é

de pelo menos 20% e, mais preferencialmente, de pelo menos 25%. Para propósitos de ilustração devido à facilidade de formação da fibra final, um limite superior prático de cristalinidade é de 50% (embora porcentagens mais altas sejam consideradas adequadas). Geralmente, a cristalinidade ficará em uma faixa de 25 a 40%. Um exemplo de uma fibra de meta-aramida comercial que possui este grau de cristalinidade é Nomex[®] T-450 ou T-300, disponível junto a E. I. du Pont de Nemours & Company de Wilimington, Delaware.

[0020] O grau de cristalinidade de uma fibra de meta-aramida é determinado por um dos dois métodos. O primeiro método é empregado em uma fibra não oca enquanto o segundo é empregado em uma fibra que não é totalmente livre de espaços vazios.

[0021] A cristalinidade percentual de meta-aramidas no primeiro método é determinada ao gerar primeiro uma curva de calibração linear para a cristalinidade usando boas amostras essencialmente não oca. Para tais amostras não ocas, o volume específico (1/densidade) pode ser diretamente relacionado à cristalinidade que usa um modelo bifásico. A densidade da amostra é medida em uma coluna de gradiente de densidade. Um filme de meta-aramida, determinado como não cristalino por métodos de dispersão de raios x, foi medido e descobriu-se que possui uma densidade média de 1 v.3356 g/cm³. A densidade de uma amostra de meta-aramida completamente cristalina foi, então, determinada a partir das dimensões da célula unitária de raios x como 1.4699 g/cm³. Uma vez que estes pontos de pontos de extremidade de cristalinidade de 0% e 100% são estabelecidos, a cristalinidade de qualquer amostra experimental não oca para a qual a densidade é conhecida pode ser determinada a partir desta relação linear:

$$\text{Cristalinidade} = \frac{(1/\text{densidade não cristalina}) - (1/\text{densidade experimental})}{(1/\text{densidade não cristalina}) - (1/\text{densidade totalmente cristalina})}$$

[0022] Uma vez que muitas amostras de fibra não são totalmente

livres de espaços vazios, a espectroscopia Raman é o método preferido para determinar a cristalinidade. Uma vez que a medição Raman não é sensível ao teor de espaços vazios, a intensidade relativa do estiramento da carbonila em 1650-1 cm pode ser usada para determinar a cristalinidade de uma meta-aramida em qualquer forma, quer oca ou não. Para realizar isto, uma relação linear entre a cristalinidade e a intensidade do estiramento da carbonila em 1650 cm⁻¹, normalizada na intensidade do modo de estiramento de anel em 1002 cm⁻¹, foi desenvolvida usando amostras minimamente ocas cuja cristalinidade foi previamente determinada e conhecida a partir das médias de densidade, conforme descrito acima. A seguinte relação empírica, que é dependente da curva de calibração de densidade, foi desenvolvida para a cristalinidade percentual usando um Espectrômetro Raman FT Nicolet Modelo 910:

$$\% \text{ de cristalinidade} = 100,0 \quad \times \quad \frac{(I(1650 \text{ cm}^{-1}) - 0,2601)}{0,1247}$$

onde I(1650 cm⁻¹) é a intensidade Raman da amostra de meta-aramida neste ponto. Ao usar esta intensidade a cristalinidade percentual da amostra experimental é calculada a partir da equação.

[0023]As fibras de meta-aramida, quando fiadas a partir da solução, arrefecidas e secas usando temperaturas abaixo da temperatura de transição do vidro, sem tratamento térmico ou químico adicional, desenvolvem apenas níveis menores de cristalinidade. Tais fibras possuem uma cristalinidade percentual menor que 15% quando a cristalinidade da fibra for medida usando técnicas de dispersão Raman. Estas fibras com um baixo grau de cristalinidade são consideradas fibras de meta-aramida amorfas que podem ser cristalizadas através do uso de meios térmicos ou químicos. O nível de cristalinidade pode ser aumentado por tratamento térmico na ou acima da temperatura de transição de vidro do polímero. Tal calor é tipicamente aplicado

ao entrar em contato a fibra com cilindros aquecidos sob tensão por um tempo suficiente para conferir a quantidade desejada de cristalinidade à fibra.

[0024] O nível de cristalinidade de fibras de m-aramida pode ser aumentado por um tratamento químico e, em algumas modalidades, isto inclui métodos de coloração, tingimento ou imitação de corante das fibras antes de serem incorporadas em um tecido. Alguns métodos são descritos, por exemplo, nas patentes norte-americanas 4.668.234; 4.755.335; 4.883.496; e 5.096.459. Um agente auxiliar de corante, também conhecido como um veículo para corante pode ser usado para ajudar a aumentar a captação de corante das fibras de aramida. Os veículos para corante úteis incluem aril éter, álcool benzílico ou acetofenona.

[0025] As fibras de para-aramida proporcionam uma fibra de alta resistência à tração, que quando adicionada em quantidades adequadas no fio aprimora a resistência à ruptura dos tecidos formados a partir do fio após a exposição à chama. Em algumas modalidades, o fio possui pelo menos 5% em peso de fibras de para-aramida. Grandes quantidades de fibras de para-aramida nos fios podem produzir vestimentas que compreendem fios desconfortáveis para o usuário. Em algumas modalidades, a quantidade máxima preferida de fibras de para-aramida é de 15% em peso ou menos; entretanto, quantidades tão altas quanto 20% em peso podem ser usadas.

[0026] O termo resistência à tração se refere à quantidade máxima de tensão que pode ser aplicada a um material antes da ruptura ou falha. A resistência à ruptura consiste na quantidade de força requerida para rasgar um tecido. Em geral, a resistência à tração de um tecido se refere à quão facilmente o tecido irá rasgar ou romper. A resistência à tração também pode se referir à capacidade de o tecido evitar se tornar permanentemente estirado ou deformado. As resistências à tração e ruptura de um tecido devem ser altas o bastante a fim de evitar rasgamento, ruptura ou deformação

permanente da vestimenta de uma maneira que pode comprometer significativamente o nível pretendido de proteção da vestimenta.

[0027] Devido às descargas elétricas estáticas pode ser perigoso para os trabalhadores que trabalham com equipamentos elétricos sensíveis ou próximos a vapores inflamáveis, o fio, tecido ou vestimenta contém opcionalmente um componente antiestático que compreende um metal ou carbono. Os exemplos ilustrativos são fibra de aço, fibra de carbono ou um carbono combinado com uma fibra existente. Quando usado, o componente antiestático está presente em uma quantidade de 1 a 3% em peso do fio, tecido ou vestimenta total; e, se desejado, pode substituir um peso equivalente de fibra de meta-aramida no fio, tecido ou vestimenta. Em algumas modalidades preferidas, o componente antiestático está presente em uma quantidade de apenas 2 a 3%, em peso. A patente U.S. 4.612.150 (de De Howitt) e a patente U.S. 3.803.453 (de Hull) descrevem uma fibra condutora especialmente útil, em que o negro de fumo é disperso dentro de uma fibra termoplástica, que proporciona condutância antiestática à fibra. A fibra antiestática preferida é uma fibra de bainha de náilon de núcleo de carbono. O uso de fibras antiestáticas proporciona fios, tecidos e vestimentas que possuem propensão estática reduzida e, portanto, intensidade de campo elétrico aparente reduzida e estática inconveniente.

[0028] Os fios podem ser produzidos por técnicas de fiação de fio, tais como, porém, não limitadas a, fiação de anel, fiação de núcleo e fiação por jato de ar, que incluem técnicas de fiação de ar, tais como, fiação por jato de ar Murata, onde o ar é usado para torcer as fibras têxteis em um fio. Se fios únicos forem produzidos, eles são, então, preferencialmente dobrados entre si para formarem um fio torcido dobrado que compreende pelo menos dois fios únicos antes de serem convertidos em um tecido.

[0029] Para proporcionar proteção a partir das tensões térmicas

intensas causadas por arcos elétricos, é desejável que um tecido protetor contra arco e vestimentas formadas a partir deste tecido possua recursos, tal como, um LOI acima da concentração de oxigênio no ar (ou seja, maior que 21 e, de preferência, maior que 25) para resistência à chama, um comprimento de resíduo de carbono curto indicativo de propagação lenta de dano ao tecido, e boa resistência à ruptura para evitar que a energia incidente interfira diretamente nas superfícies abaixo da camada protetora.

[0030] O termo tecido, conforme usado no relatório descritivo e nas reivindicações em anexo, se refere a uma camada protetora desejada que foi tecida, tricotada ou, de outro modo, montada usando um ou mais tipos diferentes do fio previamente descrito. Uma modalidade preferida é um material tecido, e uma trama preferida é uma trama trançada em diagonal (twill). Em algumas modalidades preferidas, os tecidos possuem uma resistência a arco, normalizada para gramatura, maior que 1,5 calorias por centímetro quadrado por onça por jarda quadrada (0,185 joules por centímetro quadrado por gramas por metro quadrado). Em algumas modalidades, a resistência a arco normalizada para gramatura tem, de preferência, pelo menos 1,7 calorias por centímetro quadrado por onça por jarda quadrada (0,21 joules por centímetro quadrado por gramas por metro quadrado).

[0031] Em algumas modalidades de tecido, os fios que possuem as proporções de fibra de meta-aramida, de fibra modacrílica, fibra de para-aramida e, opcionalmente, fibra antiestática, conforme previamente descrito, são, de preferência, exclusivamente presentes no tecido. No caso de um material tecido, os fios são usados tanto na urdidura como preenchimento do tecido. Se desejado, as quantidades relativas de fibra de meta-aramida, fibra modacrílica, fibra de para-aramida e fibra antiestática podem variar nos fios, desde que a composição dos fios se encontre dentro das faixas previamente descritas.

[0032] Em algumas modalidades, o tecido pode ter, além disso, até tanto quanto 20% em peso de fibra de náilon para durabilidade aprimorada do tecido. Em algumas modalidades preferidas, o náilon está presente em uma quantidade de 10% ou menos, em que algumas modalidades preferidas, é de 5% ou menos. A fibra de náilon pode ser incorporada como um fio separado no tecido, tal como, um fio ripstop, ou como uma fibra têxtil adicional na mescla de fibra têxtil.

[0033] Em algumas modalidades tecido que incluem fibra de náilon, as proporções totais de fibra modacrílica no tecido podem ser aumentadas para assegurar que a resistência a arco seja obtida. Tais tecidos podem ter 50 a 70% em peso de fibra modacrílica, 25 a 40% de fibra de aramida, e 1 a 20% de fibra de náilon, com base nas quantidades totais destes três tipos gerais de fibras que estão presentes, em que a fibra de aramida é para-aramida e meta-aramida presentes em uma razão de aproximadamente 1:2 a 1:3. Nas modalidades mais preferidas, a fibra modacrílica é livre de antimônio.

[0034] Em algumas modalidades, as vestimentas produzidas a partir das fibras previamente descritas, especialmente aquelas com fibra modacrílica livre de antimônio, proporcionam proteção térmica ao usuário que é equivalente a menos de 65% de queimadura corporal prevista quando exposto a um fogo repentino de 4 segundos, enquanto mantém uma classificação de arco de Categoria 2. Isto é um aprimoramento significativo ao longo do padrão mínimo de menos de 50% de queimadura corporal prevista para o usuário em uma exposição de 3 segundos; a queimadura é basicamente exponencial em natureza em relação à exposição à chama para alguns outros tecidos resistentes à chama. A proteção proporcionada pela vestimenta deve ser de um segundo adicional do tempo de exposição à chama, o que pode significar potencialmente a diferença entre a vida e a

morte.

[0035] Existem dois sistemas de classificação de categoria comuns para classificações de arco. A Associação Nacional de Proteção Contra Incêndios (NFPA) possui 4 categorias diferentes, em que a Categoria 1 possui o desempenho mais baixo e a Categoria 4 possui o desempenho mais alto. Sob o sistema NFPA 70E, as Categorias 1, 2, 3 e 4 correspondem a um fluxo térmico através do tecido de 4, 8, 25 e 40 calorias por centímetro quadrado, respectivamente. O National Electric Safety Code (NESC) também possui um sistema de classificação com 3 categorias diferentes, em que a Categoria 1 possui o desempenho mais baixo e a Categoria 3 possui o desempenho mais alto. Sob o sistema NESC, as Categorias 1, 2 e 3 correspondem a um fluxo térmico através do tecido de 4, 8 e 12 calorias por centímetro quadrado, respectivamente.

[0036] Portanto, um tecido ou vestimenta que possui uma classificação de arco de Categoria 2 pode suportar um fluxo térmico de 8 calorias por centímetro quadrado, conforme medido pelo método estabelecido padrão ASTM F1959.

[0037] O desempenho das vestimentas em um fogo repentino é medido usando um manequim instrumentado que usa o protocolo de teste ASTM F1930. O manequim é vestido na vestimenta e exposto a chamas a partir de queimadores e sensores que medem as temperaturas de pele localizadas que podem ser sentidas por um corpo humano se submetido à mesma quantidade de chamas. Determinada uma intensidade de chama padrão, a extensão das queimaduras que podem ser sentidas por um humano, (isto é, primeiro grau, segundo grau, etc.) e a porcentagem da queimadura corporal podem ser determinadas a partir dos dados de temperatura do manequim. Uma queimadura corporal prevista baixa é uma indicação de melhor proteção da vestimenta em risco de fogo repentino.

[0038] Acredita-se que o uso de fibra de meta-aramida cristalina nos fios, tecidos e vestimentas, conforme previamente descritos, não apenas pode proporcionar desempenho aprimorado em fogos repentinos, mas, também, resultar em encolhimento de lavagem significativamente reduzido. Este encolhimento reduzido se baseia em um tecido idêntico, em que apenas a diferença é o uso de fibra de meta-aramida que possui o grau de cristalinidade previamente estabelecido comparada a uma fibra de meta-aramida que não foi tratada para aumentar a cristalinidade. Para os propósitos do presente documento, o encolhimento é medido após um ciclo de lavagem de 20 minutos com uma temperatura de água de 60 °C (140 °F). Os tecidos preferidos demonstram um encolhimento de 5% ou menos após 10 ciclos de lavagem e, de preferência, após 20 ciclos. À medida que a quantidade de tecido por área unitária aumenta, a quantidade de material entre um perigo potencial e indivíduo a ser protegido aumenta. Um aumento na gramatura de tecido resulta na resistência à ruptura aumentada, no fator de proteção térmica aumentado e na proteção contra arco aumentada; entretanto, não é evidente como o desempenho aprimorado pode ser obtido em tecidos mais leves. As combinações de fibra de meta-aramida, fibra modacrílica (de preferência, fibra modacrílica livre de antimônio), fibra de para-aramida e fibra antiestática usadas nos fios, conforme previamente descritos permitem o uso de tecidos mais leves nas vestimentas protetoras, particularmente, em vestimentas de tecido mais confortáveis, com desempenho aprimorado. Em algumas modalidades, a gramatura de tecidos que possui tanto desempenho contra arco como fogo repentino desejada é de 135 g/m² (4 oz/yd²) ou mais e, em algumas modalidades, a gramatura é de 186,5 g/m² (5,5 oz/yd²) ou mais. Em algumas modalidades preferidas, a gramatura é de 200 g/m² (6,0 oz/yd²) ou mais. Em algumas modalidades, a gramatura máxima preferida é de 237 g/m² (7,0 oz/yd²); em algumas outras modalidades, a gramatura máxima é de 407 g/m²

(12 oz/yd²). Acredita-se que acima deste máximo os benefícios de conforto do tecido mais leve em vestimentas de tecido único sejam reduzidos, porque se acredita que o tecido de gramatura mais alta pode mostrar rigidez aumentada.

[0039] O comprimento de resíduo de carbono é uma medida da resistência à chama de um produto têxtil. Um resíduo de carbono é definido como um resíduo carbonáceo formado como o resultado da pirólise ou combustão incompleta. O comprimento de resíduo de carbono de um tecido sob as condições de teste de ASTM 6413-99, conforme relatado neste relatório descritivo, é definido como a distância a partir da borda de tecido que é diretamente exposta à chama no ponto mais distante do dano de tecido visível após uma força de ruptura específica ter sido aplicada. Através do NFPA 2112, um padrão de fogo repentino, o tecido deve ter um comprimento de resíduo de carbono menor que 10,2 cm (4 polegadas). Através do ASTM F1506, um padrão de resistência a arco, o tecido deve ter um comprimento de resíduo de carbono menor que 15,2 cm (6 polegadas). Portanto, em uma modalidade, o tecido possui um comprimento de resíduo de carbono, conforme medido por ASTM 6413-99 menor que 15,2 cm (6 polegadas). Em outra modalidade, o tecido possui um comprimento de resíduo de carbono, conforme medido por ASTM 6413-99 menor que 10,2 cm (4 polegadas).

[0040] Em algumas modalidades preferidas, o tecido é usado como uma camada única em uma vestimenta protetora. Neste relatório descritivo o valor protetor de um tecido é relatado para uma única camada deste tecido. Em algumas modalidades, esta invenção também inclui uma vestimenta multicamadas produzida a partir do tecido.

[0041] Em algumas modalidades particularmente úteis, o tecido adequado ao uso na proteção contra arco e chama compreende a fibra de aramida e a fibra modacrílica, em que a fibra modacrílica possui menos de 1,5% de antimônio e, em algumas modalidades, possui menos de 1% de antimônio e,

em algumas modalidades, é livre de antimônio. Os fios têxteis fiados que contêm as fibras previamente descritas podem ser usados para produzir tecidos e vestimentas resistentes à chama e, em algumas modalidades, estes tecidos e vestimentas contêm fibras antiestáticas, conforme previamente descrito. Em algumas modalidades, a gramatura preferida de tecidos nestas vestimentas é de 150 g/m² (4,5 oz/yd²) ou mais. Em algumas modalidades, a gramatura máxima preferida é de 290 g/m² (8,5 oz/yd²).

[0042] Em algumas modalidades, as vestimentas podem ter essencialmente uma camada de tecido protetor produzido a partir do fio têxtil fiado. As vestimentas exemplificativas deste tipo incluem macacões para bombeiros ou equipes militares. Tais trajes são tipicamente usados ao longo do vestuário de bombeiros e podem ser usados em para-quedas em uma área para combater um fogo florestal. Outras vestimentas podem incluir calças, camisas, luvas, e similares, que podem ser usados em situações, tais como, indústrias de processamento químico ou instalação elétrica/industrial onde um evento térmico extremo pode ocorrer.

MÉTODOS DE TESTE

[0043] O desempenho de abrasão de tecidos é determinado de acordo com o ASTM D-3884-01 "Standard Guide for Abrasion Resistance of Textile fabrics (Rotary Platform, Double Head Method)".

[0044] A resistência a arco de tecidos é determinada de acordo com o ASTM F-1959-99 "Standard Test Method for Determining the Arc Thermal performance Value of Materials for Clothing".

[0045] O teor de antimônio na fibra modacrílica é determinado em uma amostra do tecido, uma vez que nenhuma das outras fibras é dotada de antimônio, conforme descrito em sua Ficha de Dados de Segurança de Material. Uma amostra de 0,1 grama é obtida a partir do tecido. A amostra é combinada primeiro com quatro mililitros de ácido sulfúrico de grau ambiental

e, então, dois mililitros adicionais de ácido nítrico de grau ambiental são adicionados. A amostra em ácido é aquecida em um microondas por aproximadamente 2 minutos em uma temperatura de 200-220 °C para digerir os materiais não metálicos. A solução de digestão de ácido é diluída em 100 mililitros em um frasco volumétrico de Classe A com Água Milli-Q. A solução ácida, então, é analisada por Espectrometria de Emissão ICP que usa três comprimentos de onda de emissão em 206.836 nm, 217.582 nm e 231.146 nm para determinar o teor de antimônio.

[0046] A resistência à ruptura de tecidos é determinada de acordo com o ASTM D-5034-95 "Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics (Grab Test)".

[0047] O Índice Limite de Oxigênio (LOI) de tecidos é determinado de acordo com o ASTM G-125-00 "Standard Test Method for Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants".

[0048] A resistência ao rasgamento de tecidos é determinada de acordo com o ASTM D-5587-03 "Standard Test Method for Tearing of Fabrics by Trapezoid Procedure".

[0049] O desempenho de proteção térmica de tecidos é determinado de acordo com o NFPA 2112 "Standard on Flame Resistant Garments for Protection of Industrial Personnel Against Flash Fire". O termo desempenho de proteção térmica (ou TPP) se refere a uma capacidade de um tecido proporcionar proteção contínua e confiável à pele de um usuário sob um tecido quando o tecido for exposto a uma chama direta ou calor radiante.

[0050] O teste de nível de proteção contra fogo repentino foi efetuado de acordo com ASTM F-1930 que usa um manequim térmico instrumentado com macacão padrão produzido com o tecido de teste.

[0051] O comprimento de resíduo de carbono de tecidos é

determinado de acordo com o ASTM D- 6413-99 "Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles (Vertical Method)".

[0052] A concentração mínima de oxigênio, expressa como uma porcentagem de volume em uma mistura de oxigênio e nitrogênio que irá suportar apenas a combustão flamejante de tecidos inicialmente em temperatura ambiente é determinada sob as condições de ASTM G125/D2863.

[0053] O encolhimento é determinado ao medir fisicamente a área unitária de um tecido após um ou mais ciclos de lavagem. Um ciclo denota a lavagem do tecido em uma máquina de lavar industrial durante 20 minutos com uma temperatura de água de 60 °C (140 °F).

[0054] Para ilustrar a presente invenção, os seguintes exemplos são proporcionados. Todas as partes e porcentagens são em peso e graus em Celsius exceto onde indicado em contrário.

EXEMPLO

EXEMPLO 1

[0055] Este exemplo ilustra o aumento surpreendente na classificação de arco de tecido com o uso de fibra modacrílica livre de antimônio. Um tecido protetor contra arco e térmico durável (Item 1) é preparado com fios fiados por jato de ar tanto de urdidura como preenchimento de mesclas próximas de fibra Nomex® tipo 300, fibra Kevlar® 29 e fibra modacrílica livre de antimônio. Nomex® tipo 300 é uma poli(m-fenileno isoftalamida)(MPD-I) que possui um grau de cristalinidade de 33-37%. A fibra modacrílica é uma fibra de copolímero de ACN/policloreto de vinilideno que não possui antimônio medido (comercialmente conhecida como SE Modacrílica produzida por Keneka). A fibra Kevlar® 29 é poli(p-fenileno tereftalamida) (PPD-T).

[0056] A cinta de mescla selecionadora de 65% em peso de fibra Nomex® tipo 300, 10% em peso de fibra Kevlar® 29 e 25% em peso de

fibra modacrílica é preparada e produzida em fio têxtil fiado que usa processamento de sistema de algodão e uma estrutura de fiação por jato de ar. O fio resultante é um fio único 21 tex (28 contagens de algodão). Dois fios únicos são, então, dobrados em uma máquina de dobragem para produzir duas dobras que possuem 10 voltas/torções por centímetro (polegada).

[0057]O fio, então, é usado como a urdidura e preenchimento de um tecido que é produzido em um tear de lançadeira em uma construção trançada em diagonal 3x1. O tecido trançado em diagonal cru possui uma gramatura de 224 g/m² (6,6 oz/yd²). O tecido trançado em diagonal cru, então, é limpo em água quente e é seco a jato usando corante básico e seco. O tecido trançado em diagonal acabado possui uma construção de 31 pontas de fio x 16 contagens de densidade de trama por cm (77 pontas de fio x 47 contagens de densidade de trama por polegada) e uma gramatura de 224 g/m² (6,6 oz/yd²).

[0058]Uma comparação de fio e tecido (Item A) é, então, efetuada com apenas uma diferença em que a fibra modacrílica possui 7% de antimônio nominal (comercialmente conhecida como Protex[®]C).

[0059]Uma porção de cada um dos dois tecidos é, então, testada para propriedades de arco, térmicas e mecânicas, e outra porção de cada um dos dois tecidos é convertida em macacões protetores de camada única para teste de fogo repentino. O desempenho de teste de arco é mostrado na Tabela 1. Ambos os tecidos possuem classificação de arco desejada de Categoria 2 por ASTM F1959 e NFPA 70E e um manequim térmico instrumentado previu a queimadura corporal em 4 segundos por exposição ASTM F1930 menor que 65%. Entretanto, de maneira surpreendente, o tecido contém fibra modacrílica livre de antimônio possui uma resistência a arco que era 14% maior que o tecido modacrílico que possui 7% de antimônio.

TABELA 1

Item	Meta-Aramida (% em peso)	Para-Aramida (% em peso)	Modacrílico (% em peso)	Teor de Antimônio (%)	Gramatura (oz/cm ²)	Classificação de Arco (cal/cm ²)	Resistência a Arco (cal/cm ² /oz/yd ²)
1	65	10	25	0	6,6	10,3	1,6
A	65	10	25	7	6,6	9,1	1,4

EXEMPLO 2

[0060] O procedimento geral do Exemplo 1 é repetido para produzir e testar três tecidos e vestimentas diferentes, exceto que aquelas três fibras modacrílicas diferentes foram usadas e a fibra de náilon também foi incluída na mescla de fio. O item 2 contém a fibra modacrílica que possui um baixo teor de antimônio de 1,2% (produzido por Fushun Rayva Fiber Company, Wanghua District, Fushun, China). O item B contém a fibra modacrílica que possui um teor de antimônio de 9,9% (comercialmente conhecido como Protex[®]C). O item C contém a fibra modacrílica que possui um teor de antimônio de 4,1% (comercialmente conhecido como Protex[®]M). O desempenho de teste de composições de fibra e arco é mostrado a Tabela 2.

TABELA 2

Item	Meta-Aramida (% em peso)	Para-Aramida (% em peso)	Náilon (% em peso)	Modacrílico (% em peso)	Teor de Antimônio (%)	Gramatura (oz/yd ²)	Classificação de Arco (cal/cm ²)	Resistência a Arco (cal/cm ² ;oz/yd ²)
	20	10	10	60	1,2	9,6	17,6	1,8
	25	10	5	60	4,1	8,7	11,4	1,3

Item	Meta-Aramida (% em peso)	Para-Aramida (% em peso)	Náilon (% em peso)	Modacrílico (% em peso)	Teor de Antimônio (%)	Gramatura (oz/yd ²)	Classificação de Arco (cal/cm ²)	Resistência a Arco (cal/cm ² ;oz/yd ²)
	25	10	5	60	9,9	8,7	9,8	1,1

EXEMPLO 3

[0061] Os Exemplos 1 e 2 são repetidos exceto que 2% em peso da fibra de meta-aramida Nomex[®] é substituída por uma fibra antiestática que é uma fibra de bainha de náilon de núcleo de carbono comercialmente conhecida como P140. O tecido resultante é convertido em macacões protetores de camada única com desempenho previsto similar aos Exemplos 1 & 2.

REIVINDICAÇÕES

1. FIO PARA USAR NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA, caracterizado por consistir em:

(a) 50 a 80% em peso de fibra de meta-aramida que possui um grau de cristalinidade de 20% a 50%;

(b) 10 a 40% em peso de fibra modacrílica;

(c) 5 a 20% em peso de fibra de para-aramida; e opcionalmente

(d) 1 a 3% em peso de fibra antiestática;

em que ditas porcentagens são com base nos componentes (a), (b) e (c), e se presente (d), em que a fibra modacrílica é isenta de antimônio.

2. TECIDO ADEQUADO PARA USAR NA PROTEÇÃO CONTRA ARCO E CHAMA caracterizado por compreender um fio, conforme definido na reivindicação 1; em que o tecido possui uma gramatura de 135 a 407 gramas por metro quadrado.

3. TECIDO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por possuir uma gramatura de 150 a 290 gramas por metro quadrado.

4. TECIDO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por possuir resistência a arco de acordo com ASTM F-1959-99 de 0,185, ou mais, joules por centímetro quadrado por gramas por metro quadrado de tecido.

5. TECIDO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por compreender adicionalmente uma fibra de náilon.

6. TECIDO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por possuir resistência a arco de acordo com ASTM F-1959-99 de 0,21, ou mais, joules por centímetro quadrado por gramas por metro quadrado de tecido.

7. VESTIMENTA, que compreende o tecido conforme definido na reivindicação 4, caracterizada por proporcionar proteção térmica equivalente a menos de 65% de queimadura corporal em uma exposição à

chama de 4 segundos pela ASTM F1930, enquanto mantém uma classificação de arco de Categoria 2 pela ASTM F1959 e NFPA 70E.

8. VESTIMENTA que compreende o tecido conforme definido na reivindicação 6, caracterizada por proporcionar proteção térmica equivalente a menos de 65% de queimadura corporal em uma exposição à chama de 4 segundos pela ASTM F1930, enquanto mantém uma classificação de arco de Categoria 2 pela ASTM F1959 e NFPA 70E.