



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월24일

(11) 등록번호 10-1476482

(24) 등록일자 2014년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

D01F 6/76 (2006.01) *D01F 6/80* (2006.01)

D02G 3/04 (2006.01) *D03D 15/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7006026

(22) 출원일자(국제) 2008년08월22일

심사청구일자 2013년08월22일

(85) 번역문제출일자 2010년03월19일

(65) 공개번호 10-2010-0057862

(43) 공개일자 2010년06월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/073940

(87) 국제공개번호 WO 2009/026480

국제공개일자 2009년02월26일

(30) 우선권주장

11/894,944 2007년08월22일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

CN100389604 A

US3621646 A

EP0007631 B

EP2657273 A

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최중환

(54) 발명의 명칭 **다이아미노 다이페닐 설펜으로부터 유도된 섬유, 저 열수축 섬유, 난연성 섬유 및 정전기 방지성 섬유의 블렌드로부터 제조된 난연성 방직 스테이플 얀 및 그로부터 제조된 천과 의복 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 난연성 방직 스테이플 얀 및 이러한 얀을 포함하는 천과 의복 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 얀은 얀 중의 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유 및 난연성 섬유 총 100 중량부를 기준으로, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부; 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부; 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부; 및 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지를 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

안 중의 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유 및 난연성 섬유 총 100 중량부를 기준으로,
4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부;
저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부;
정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부; 및
한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지를 포함하는 난연성 방직 안.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체 스테이플 섬유는 50 내지 75 중량부의 양으로 존재하는 난연성 방직 안.

청구항 3

제2항에 있어서, 중합체 스테이플 섬유는 60 내지 70 중량부의 양으로 존재하는 난연성 방직 안.

청구항 4

제1항에 있어서, 중합체 스테이플 섬유에 사용되는 중합체 또는 공중합체의 적어도 80 몰%는 설편 아민 단량체 또는 설편 아민 단량체들의 혼합물로부터 유도되는 난연성 방직 안.

청구항 5

제1항에 있어서, 중합체성 중합체는 테레프탈로일 클로라이드, 아이소프탈로일 클로라이드, 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 추가로 포함하는 난연성 방직 안.

청구항 6

제1항의 안을 포함하는 직조 천.

청구항 7

제1항의 안을 포함하는 보호 의복.

청구항 8

- a) 안 중의 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유, 및 난연성 섬유 총 100 중량부를 기준으로, 4,4'다이아미노다이페닐 설편, 3,3'다이아미노다이페닐 설편, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부, 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부, 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부, 및 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지의 섬유 혼합물을 형성하는 단계; 및
- b) 섬유 혼합물을 방직 스테이플 안으로 방직하는 단계를 포함하는, 난연성 방직 안의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 중합체 스테이플 섬유는 50 내지 75 중량부의 양으로 존재하는, 난연성 방직 안의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 중합체 스테이플 섬유는 60 내지 70 중량부의 양으로 존재하는, 난연성 방직 안의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 중합체 스테이플 섬유에 사용되는 중합체 또는 공중합체의 적어도 80 몰%는 셀론 아민 단량체 또는 셀론 아민 단량체들의 혼합물로부터 유도되는, 난연성 방직 양의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 중합체성 중합체는 테레프탈로일 클로라이드, 아이소프탈로일 클로라이드, 및 이들의 혼합물의 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 추가로 포함하는, 난연성 방직 양의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 난연성 방직 스테이플 양(flame-resistant spun staple yarn), 및 이러한 양을 포함하는 천(fabric)과 의복, 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 양은 4,4'다이아미노다이페닐 셀론, 3,3'다이아미노다이페닐 셀론, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유, 저 열수축(low thermal shrinkage)을 갖는 스테이플 섬유, 정전기 방지성 스테이플 섬유, 및 한계 산소 지수(limiting oxygen index)가 21 이상인 난연성 섬유의 블렌드를 포함한다.

배경기술

[0002] 화염, 고온, 및/또는 전기 아크 등에 노출될 수 있는 작업자는 내열성 천으로 제조된 보호 의류 및 용품을 필요로 한다. 보호 성능을 유지하면서 이러한 보호 용품의 편안함 또는 내구성에서의 임의의 증가 또는 이러한 용품의 유효성에서의 임의의 증가가 환영받는다.

[0003] 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company)는 양, 천 및 보호 의류에 사용하기 위한 몇몇 섬유 블렌드를 제공한다. 이들은 현재, 93%의 노멕스(Nomex)(등록상표) 메타-아라미드 섬유, 5%의 케블라(Kevlar)(등록상표) 파라-아라미드 섬유, 및 2%의 정전기 방지성 탄소 코어 나일론 섬유의 스테이플 블렌드인 상표명 노멕스(등록상표) T-462로 제공되는 블렌드; 및 93%의 생산자-착색형 노멕스(등록상표) 메타-아라미드 섬유, 5%의 생산자-착색형 케블라(등록상표) 파라-아라미드 섬유, 및 2%의 정전기 방지성 탄소 코어 나일론 섬유의 스테이플 블렌드인 상표명 노멕스(등록상표) N302로 제공되는 블렌드를 포함한 몇몇 형태로 입수가 가능하다.

[0004] 폴리셀론아미드 섬유(PSA)로 알려진 섬유는 폴리(셀론-아미드) 중합체로부터 제조되며, 방향족 함량으로 인해 양호한 내열성을 가지고, 또한 이 섬유로 제조된 천에 더 큰 가요성을 부여하는 낮은 모듈러스(modulus)를 갖지만, 이 섬유는 낮은 인장 파단 강도를 갖는다. 섬유의 이러한 낮은 인장 강도는 이러한 섬유로 제조된 천의 기계적 특성에 주된 영향을 미치며, 가장 두드러진 결과는 천 및 천으로 제조된 용품의 내구성의 감소이다. 이러한 낮은 내구성은 이러한 편안한 섬유를 보호 의류에서 이용할 수 있는 능력을 제한한다. 그러므로, 필요한 것은 섬유의 제한을 보상하면서 PSA 섬유의 이점을 이용하는, 보호 의류에 사용하기 위한 양에 PSA를 혼입시키는 방법이다.

발명의 내용

[0005] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 양 중의 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유 및 난연성 섬유 총 100 중량부를 기준으로, 4,4'다이아미노다이페닐 셀론, 3,3'다이아미노다이페닐 셀론, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부; 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부; 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부; 및 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지를 포함하는, 난연성 방직 양, 직조 천(woven fabric) 및 보호 의복에 관한 것이다.

[0006] 일부 다른 실시 형태에서, 본 발명은 양 중의 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유 및 난연성 섬유 총 100 중량부를 기준으로, 4,4'다이아미노다이페닐 셀론, 3,3'다이아미노다이페닐 셀론, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부, 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부, 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부, 및 한계 산

소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지의 섬유 혼합물을 형성하는 단계; 및 섬유 혼합물을 방적 스테이플 양으로 방적하는 단계를 포함하는, 난연성 방적 양의 제조 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 본 발명은, 다이아미노 다이페닐 설펜 단량체로부터 유도된 중합체 스테이플 섬유, 저 열수축을 갖는 스테이플 섬유, 및 정전기 방지성 스테이플 섬유를 포함하고, 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유가 나머진 혼합물로부터 제조된 난연성 방적 스테이플 양에 관한 것이다. "난연성"은 방적 스테이플 양 또는 이 양으로부터 제조된 천이 공기 중에서 화염을 지원하지 않을 것임을 의미한다. 바람직한 실시 형태에서, 천은 한계 산소 지수 (LOI)가 26 이상이다.
- [0008] 본 명세서에서, 용어 "섬유"는 그 길이에 수직인 단면 영역의 폭에 대한 길이의 비가 큰, 상대적으로 가요성이며 거시적으로 균질한 몸체로서 정의된다. 섬유 단면은 임의의 형상일 수 있지만, 전형적으로 원형이다. 본 명세서에서, 용어 "필라멘트" 또는 "연속 필라멘트"는 용어 "섬유"와 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.
- [0009] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "스테이플 섬유"는 원하는 길이로 절단되거나 신장 파단된 섬유이거나, 또는 필라멘트와 비교할 때, 그 길이에 수직인 단면 영역의 폭에 대한 길이의 비가 작은, 자연적으로 발생하거나 제조된 섬유를 말한다. 인조 스테이플 섬유는 면사(cotton yarn), 방모사(woolen yarn), 또는 소모사(worsted yarn) 방적 장비에서 처리하기에 적합한 길이로 절단되거나 제조된다. 스테이플 섬유는 (a) 실질적으로 균일한 길이를 가질 수 있거나, (b) 가변적 또는 무작위적 길이를 가질 수 있거나, 또는 (c) 스테이플 섬유의 서브세트(subset)가 실질적으로 균일한 길이를 갖고 다른 서브세트 내의 스테이플 섬유가 상이한 길이를 가지며, 이때 서브세트들 내의 스테이플 섬유들이 함께 혼합되어 실질적으로 균일한 분포를 형성한다.
- [0010] 일부 실시 형태에서, 적합한 스테이플 섬유는 길이가 0.25 센티미터 (0.1 인치) 내지 30 센티미터 (12 인치)이다. 일부 실시 형태에서, 스테이플 섬유의 길이는 1 cm (0.39 in) 내지 약 20 cm (8 in)이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 짧은 스테이플 공정에 의해 제조된 스테이플 섬유는 스테이플 섬유 길이가 1 cm (0.39 in) 내지 6 cm (2.4 in)이다.
- [0011] 스테이플 섬유는 임의의 공정으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 스테이플 섬유는 회전식 절단기 또는 길로틴 절단기를 사용하여 직선형 연속 섬유로부터 절단되어 직선형(즉, 크림핑(crimping)되지 않은) 스테이플 섬유를 얻을 수 있거나, 또는 크립프 (또는 반복적인 굴곡) 빈도가 바람직하게는 센티미터당 8개 크립프 이하인, 스테이플 섬유의 길이를 따라 톱니형 크립프를 갖는 크림핑된 연속 섬유로부터 또한 절단될 수 있다.
- [0012] 스테이플 섬유는 또한 연속 섬유를 신장 파단시켜 크립프로써 작용하는 변형부를 갖는 스테이플 섬유를 얻음으로써 형성될 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는, 파단 구역 조절에 의해 제어되는 평균 절단 길이를 갖는 무작위 가변 질량의 섬유들을 생성하는, 소정 거리로 있는 하나 이상의 파단 구역을 갖는 신장 파단 작업 동안에, 연속 필라멘트의 토우(tow) 또는 다발(bundle)을 파단시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0013] 방적 스테이플 양은 당업계에 잘 알려져 있는 전통적인 긴 스테이플 및 짧은 스테이플 링 방적 공정을 사용하여 스테이플 섬유로부터 제조될 수 있다. 짧은 스테이플의 경우, 1.9 내지 5.7 cm (0.75 in 내지 2.25 in)의 면 시스템 방적 섬유 길이가 전형적으로 사용된다. 긴 스테이플의 경우, 최대 16.5 cm (6.5 in)의 소모 또는 방모 시스템 방적 섬유가 전형적으로 사용된다. 그러나, 이는 링 방적으로 제한하고자 하는 것은 아닌데, 그 이유는 양은 또한 에어 제트 방적, 오픈-엔드(open end) 방적, 및 스테이플 섬유를 사용가능한 양으로 변환시키는 많은 다른 유형의 방적을 사용하여 방적될 수 있기 때문이다.
- [0014] 방적 스테이플 양은 또한 신장 파단 토우 투 탑 스테이플 공정(stretch-broken tow to top staple process)을 사용하는 신장 파단에 의해서 직접 제조될 수 있다. 전통적인 신장 파단 공정에 의해 형성된 양 내의 스테이플 섬유는 전형적으로 길이가 최대 18 cm (7 in)이다. 그러나, 신장 파단에 의해 제조되는 방적 스테이플 양은 또한 국제특허공개 WO 0077283호의 실시예에 기재된 바와 같은 공정을 통해, 최대 길이가 최대 50 cm (20 in.)인 스테이플 섬유를 가질 수 있다. 신장 파단 스테이플 섬유는 통상적으로 크립프를 필요로 하지 않는데, 그 이유는 신장 파단 공정이 섬유에 소정 정도의 크립프를 부여하기 때문이다.
- [0015] 연속 필라멘트라는 용어는 비교적 작은 직경을 가지며 그 길이가 스테이플 섬유에 대해 언급된 것보다 더 긴 가요성 섬유를 말한다. 연속 필라멘트 섬유 및 연속 필라멘트의 다중필라멘트 양은 당업자에게 잘 알려진 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0016] 4,4'다이아미노다이페닐 설펜, 3,3'다이아미노다이페닐 설펜, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되

는 아민 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 섬유는, 중합체 섬유가 일반적으로 하기 구조를 갖는 단량체로부터 제조되었음을 의미한다:



[0018] (여기서, Ar_1 및 Ar_2 는 임의의 비치환되거나 치환된 탄소 원자의 6원 방향족 기이고 Ar_1 및 Ar_2 는 동일하거나 상이할 수 있음). 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar_1 및 Ar_2 는 동일하다. 훨씬 더 바람직하게는, 탄소 원자의 6원 방향족 기는 SO_2 기에 대해 메타- 또는 파라-배향된 결합을 갖는다. 이러한 일반 구조를 갖는 이러한 단량체 또는 다중 단량체들은 상용성 용매 중에서 산 단량체와 반응하여 중합체를 생성한다. 유용한 산 단량체는 일반적으로 하기 구조를 갖는다:



[0020] (여기서, Ar_3 은 임의의 비치환되거나 치환된 방향족 고리 구조이고 Ar_1 및/또는 Ar_2 와 동일하거나 상이할 수 있음). 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar_3 은 탄소 원자의 6원 방향족 기이다. 훨씬 더 바람직하게는, 탄소 원자의 6원 방향족 기는 메타- 또는 파라-배향된 결합을 갖는다. 일부 바람직한 실시 형태에서, Ar_1 및 Ar_2 는 동일하며 Ar_3 은 Ar_1 및 Ar_2 둘 모두와 상이하다. 예를 들어, Ar_1 및 Ar_2 둘 모두가 메타-배향된 결합을 갖는 벤젠 고리일 수 있는 반면에, Ar_3 은 파라-배향된 결합을 갖는 벤젠 고리일 수 있다. 유용한 단량체의 예에는 테레프탈로일 클로라이드, 아이소프탈로일 클로라이드 등이 포함된다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 산은 테레프탈로일 클로라이드이거나, 또는 아이소프탈로일 클로라이드와의 그의 혼합물이고, 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜이다. 일부 다른 바람직한 실시 형태에서, 아민 단량체는 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜과 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜의 약 3:1 중량비의 혼합물이며, 이는 두 가지 설펜 단량체를 모두 갖는 공중합체로부터 제조되는 섬유를 생성한다.

[0021] 또 다른 바람직한 실시 형태에서, 중합체 섬유는 공중합체를 포함하며, 공중합체는 설펜 아민 단량체로부터 유도되는 반복 단위, 및 파라페닐렌 다이아민 및/또는 메타페닐렌 다이아민으로부터 유도되는 아민 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 둘 모두 갖는다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 설펜 아미드 반복 단위는 다른 아미드 반복 단위에 대해 약 3:1의 중량비로 존재한다. 일부 실시 형태에서, 아민 단량체의 적어도 80 몰%가 설펜 아민 단량체 또는 설펜 아민 단량체들의 혼합물이다. 편의를 위해, 본 명세서에서는 약어 "PSA"를 사용하여, 앞서 기술된 바와 같은 설펜 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체로 제조된 섬유들의 전체 부류를 모두 나타낼 것이다.

[0022] 일 실시 형태에서, 설펜 단량체로부터 유도된 중합체 및 공중합체는 바람직하게는 N-메틸 피롤리돈, 다이메틸 아세트아미드 또는 이들의 혼합물과 같은 다이알킬 아미드 용매 중에서 하나 이상의 유형의 다이아민 단량체와 하나 이상의 유형의 클로라이드 단량체의 중축합을 통해 제조될 수 있다. 이러한 유형의 중합의 일부 실시 형태에서는, 염화리튬 또는 염화칼슘과 같은 무기 염이 또한 존재한다. 원한다면, 물과 같은 비-용매를 사용한 침전에 의해 단리되고, 중화되고, 세척되고, 건조될 수 있다. 중합체는 또한 중합체 분말을 직접 생성하는 계면 중합을 통해 제조될 수 있으며, 중합체 분말은 이어서 섬유 제조를 위한 용매 중에 용해될 수 있다.

[0023] 중합체 또는 공중합체는, 중합 용매, 또는 중합체 또는 공중합체를 위한 다른 용매 중의 중합체 또는 공중합체의 용액을 사용하는 용액 방사를 통해 섬유로 방사될 수 있다. 섬유 방사는 건식 방사, 습식 방사, 또는 건조-제트 습식 방사 (에어-겍 방사로 또한 공지됨)에 의해 다중-홀 방사구(spinneret)를 통해 당업계에 공지된 바와 같은 다중 필라멘트 얇 또는 토우를 생성함으로써 달성될 수 있다. 방사 후에 다중 필라멘트 얇 또는 토우 내의 섬유는 이어서 통상의 기술을 사용하여 필요에 따라 섬유를 중화, 세척, 건조, 또는 열처리하도록 처리되어 안정하고 유용한 섬유를 제조할 수 있다. 예시적인 건식, 습식, 및 건조-제트 습식 방사 공정이 미국 특허 제 3,063,966호; 미국 특허 제 3,227,793호; 미국 특허 제 3,287,324호; 미국 특허 제 3,414,645호; 미국 특허 제 3,869,430호; 미국 특허 제 3,869,429호; 미국 특허 제 3,767,756호; 및 미국 특허 제 5,667,743호에 개시되어 있다.

[0024] 설펜 아민 단량체를 포함하는 PSA 섬유 또는 공중합체를 제조하는 특정 방법이 왕(Wang) 등의 중국 특허 공개 제 1389604A호에 개시되어 있다. 이 참고문헌은 50 내지 95 중량%의 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜과 5 내지 50 중량%의 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜의 혼합물을 다이메틸아세트아미드 중에서 등몰량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 형성되는 공중합체 용액을 방사하여 제조되는 폴리설펜아미드 섬유(PSA)로 알려진 섬유를 개

시하고 있다. 첸(Chen) 등의 중국 특허 공개 제1631941A호는 또한 4,4'-다이아미노다이페닐 설편과 3,3'-다이아미노다이페닐 설편의 10:90 내지 90:10 질량비의 혼합물을 다이메틸아세트아미드 중에서 등몰량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 형성되는 PSA 공중합체 방사 용액을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 공중합체를 제조하는 또 다른 방법이 소콜로브(Sokolov) 등의 미국 특허 제4,169,932호에 개시되어 있다. 이 참고문헌은 중축합 속도를 증가시키기 위하여 3차 아민을 사용하는 폴리(파라페닐렌) 테레프탈아미드 (PPD-T) 공중합체의 제조를 개시하고 있다. 이 특허는 또한 PPD-T 공중합체가 5 내지 50 몰%의 파라페닐렌 다이아민(PPD)을 다른 방향족 다이아민, 예를 들어, 4,4'-다이아미노다이페닐 설편으로 대체함으로써 제조될 수 있음을 개시하고 있다.

[0025] 방적 스테이플 얇은 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부를 가진다. "저 열수축"은 화염에 노출될 때 섬유가 과도하게 수축하지 않음을, 즉 섬유의 길이가 공기 중에서 화염에 노출될 때 5% 초과로 짧아지지 않을 것임을 의미한다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 섬유는 높은 열 유속(heat flux)에 노출될 때 실제로는 길어진다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 섬유는 20℃/분의 속도로 500℃까지 공기 중에서 가열될 때 그 섬유 중량의 90%를 보유한다. 일부 실시 형태에서, 섬유는 난연성 유기 섬유인데, 이때 난연성은 섬유 또는 섬유로부터 제조된 천이 공기 중에서 화염을 지원하지 않도록 하는 한계 산소 지수(LOI), 바람직하게는 26 이상의 LOI를 가짐을 의미한다. 다른 난연성 섬유와 조합될 때 그러한 저 열수축 섬유를 적어도 2 중량% 포함하는 천은 침범하는 화염에 의해 연소될 때 제한된 양의 균열 및 개구를 갖거나 파열 개방된다. 보다 많은 양의 저 열수축 섬유는 최대 약 15 중량%의 실제적인 한계까지 파열 개방되도록 보다 큰 보호를 제공한다. 이 양을 초과해서는, 수축에 대한 영향이 한계 효용점(point of diminishing return)에 도달한다.

[0026] 유용한 저 열수축 스테이플 섬유에는 파라-아라미드, 폴리벤즈아졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리피리다졸, 및/또는 폴리이미드 중합체로부터 제조된 섬유가 포함된다. 바람직한 저 열수축 섬유는 파라-아라미드 중합체로부터 제조된다.

[0027] 아라미드는 아미드 (-CONH-) 결합들 중 적어도 85%가 2개의 방향족 고리에 직접 부착되는 폴리아미드를 의미한다. 첨가제가 아라미드와 함께 사용될 수 있으며, 사실상, 최대 10 중량%만큼의 다른 중합체 재료가 아라미드와 함께 블렌딩될 수 있거나, 또는 아라미드의 다이아민 대신에 10%만큼의 다른 다이아민 또는 아라미드의 이산 클로라이드 대신에 10%만큼의 다른 이산 클로라이드를 갖는 공중합체가 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 일부 실시 형태에서, 바람직한 파라-아라미드는 폴리(파라페닐렌 테레프탈아미드)이다. 파라-아라미드 섬유의 제조 방법은 일반적으로, 예를 들어 미국 특허 제3,869,430호; 미국 특허 제3,869,429호; 및 미국 특허 제3,767,756호에 개시되어 있다. 그러한 방향족 폴리아미드 유기 섬유의 다양한 형태가 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니 및 일본 소재의 테이진, 리미티드(Teijin, Ltd)에 의해 각각 케블라(등록상표) 및 트와론(Twaron)(등록상표)의 상표명으로 판매된다. 또한, 코폴리(p-페닐렌/3,4'-다이페닐 에테르 테레프탈아미드)를 기재로 하는 섬유가 본 명세서에 사용되는 파라-아라미드 섬유로서 정의된다. 이들 섬유의 하나의 구매가능한 버전은 테이진, 리미티드로부터 또한 입수가 가능한 테크노라(Technora)(등록상표) 섬유로서 알려져 있다.

[0028] 본 발명에 유용한 구매가능한 폴리벤즈아졸 섬유에는 일본 소재의 도요보(Toyobo)로부터 입수가 가능한, 자일론(Zylon)(등록상표) PBO-AS (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸) 섬유, 자일론(등록상표) PBO-HM (폴리(p-페닐렌-2,6-벤조비스옥사졸)) 섬유가 포함된다. 본 발명에 유용한 구매가능한 폴리벤즈이미다졸 섬유에는 셀라네즈 어세테이트 엘엘씨(Celanese Acetate LLC)로부터 입수가 가능한 PBI(등록상표) 섬유가 포함된다. 본 발명에 유용한 구매가능한 폴리이미드 섬유에는 라플레이스 케미칼(LaPlace Chemical)로부터 입수가 가능한 P-84(등록상표) 섬유가 포함된다.

[0029] 방적 스테이플 얇은 또한 천 상에서의 정전기 축적의 경향을 감소시키는 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부를 갖는다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 이러한 정전기 방지 특성을 부여하는 섬유는 나일론 외피(sheath) 및 탄소 코어를 갖는 외피-코어 섬유이다. 정전기 방지 특성을 공급하는 적합한 재료가 미국 특허 제3,803,453호 및 미국 특허 제4,612,150호에 기술되어 있다.

[0030] 설편 단량체로부터 유도된 중합체 스테이플 섬유는 저 열수축 섬유 및 정전기 방지성 섬유와 조합되는데, 이때 나머지는 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 난연성 섬유는 얇은 25 내지 50 중량부의 양으로 존재하며, 일부 다른 바람직한 실시 형태에서, 난연성 섬유는 방적 얇은 중에서 설편 단량체로부터 유도된 중합체 스테이플 섬유의 양과 실질적으로 동일한 양으로 존재한다.

[0031] 적합한 난연성 섬유에는 폴리이미드-아미드 섬유, 멜라민 섬유, 및 페놀계 섬유와 같은 섬유가 포함된다. 다른 가능한 난연성 섬유에는 폴리옥사다이아졸, 외피 중합체가 높은 LOI를 갖는 외피-코어 섬유, 폴리페닐렌 설파이드

드, 액정 폴리에스테르, 용융-처리가능한 플루오로중합체, 폴리설펜, 예를 들어 폴리페닐 설펜, 폴리에테르이미드, 폴리이미드, 및 폴리아졸, 예를 들어 폴리바이벤즈이미다졸 및 폴리벤조비스옥사졸로부터 제조된 것들이 포함된다.

[0032] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 얇은 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유 및 난연성 섬유의 총량 (총 100 부)을 기준으로, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부; 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부; 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부; 및 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지를 포함하는, 난연성 방적 얇은, 직조 천 및 보호 의복에 관한 것이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합체 스테이플 섬유는 50 내지 75 중량부의 양으로 존재한다. 일부 다른 바람직한 실시 형태에서, 중합체 스테이플 섬유는 60 내지 70 중량부의 양으로 존재한다.

[0033] 일부 바람직한 실시 형태에서, 다양한 유형의 스테이플 섬유가 스테이플 섬유 블렌드로서 존재한다. 섬유 블렌드는 임의의 방식의 둘 이상의 스테이플 섬유 유형의 조합을 의미한다. 바람직하게는, 스테이플 섬유 블렌드는 "친밀한 블렌드(intimate blend)"이며, 이는 블렌드 중의 다양한 스테이플 섬유들이 비교적 균일한 섬유 혼합물을 형성한다는 것을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 얇은 방적되기 전에 또는 방적되는 동안에 둘 이상의 스테이플 섬유 유형을 블렌딩하여 다양한 스테이플 섬유가 스테이플 얇은 다발에 균질하게 분포되게 한다.

[0034] 천은 방적 스테이플 얇은으로부터 제조될 수 있으며, 직조 천 또는 편직 천을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 일반적인 천 디자인 및 구성은 당업자에게 잘 알려져 있다. "직조" 천은 일반적으로 직조기에서 경사 또는 길이방향 얇은과 위사 또는 횡방향 얇은을 서로 섞어 짜서 임의의 천의 짜임(weave), 예를 들어, 평직, 크로우풋 짜임(crowfoot weave), 바스켓 짜임(basket weave), 수자직, 능직 등을 생성함으로써 형성되는 천을 의미한다. 평직 및 능직이 상업적으로 사용되는 가장 통상적인 짜임인 것으로 여겨지며 많은 실시 형태에서 바람직하다.

[0035] "편직" 천은 일반적으로 바늘을 사용하여 얇은 루프(loop)들을 서로 연환(interlooping)함으로써 형성되는 천을 의미한다. 많은 경우에, 편직 천을 제조하기 위해서는, 방적 스테이플 얇은을 천으로 변환시키는 편직기에 얇은이 공급된다. 원한다면, 합사(plied)되거나 합사되지 않은 다수의 경사(end) 또는 얇은이 편직기에 공급될 수 있다; 즉, 얇은의 다발 또는 합사된 얇은의 다발이 편직기에 함께 공급되고 통상의 기술을 사용하여, 천으로 편직하거나, 또는 장갑과 같은 의류 용품으로 직접 편직될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 친밀한 블렌드를 갖는 하나 이상의 방적 스테이플 얇은과 함께 하나 이상의 다른 스테이플 또는 연속 필라멘트 얇은을 함께 공급함으로써 편직 천에 기능성을 추가하는 것이 바람직하다. 편물의 조밀성(tightness)은 임의의 특정 요구를 충족시키도록 조절될 수 있다. 보호 의류를 위한 특성들의 매우 효과적인 조합이 예를 들어 싱글 저지 니트(single jersey knit) 및 테리 니트(terry knit) 패턴에서 확인되었다.

[0036] 일부 특히 유용한 실시 형태에서, 난연성 의복을 제조하는 데 방적 스테이플 얇은이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 의복은 본질적으로 방적 스테이플 얇은으로부터 제조된 하나의 층의 보호 천을 가질 수 있다. 이러한 유형의 예시적인 의복에는 소방관 또는 군인을 위한 낙하복(jumpsuit) 및 전신작업복(coverall)이 포함된다. 그러한 슈트(suit)는 전형적으로 소방관 의류 전반에 사용되며 산불을 진화하기 위한 지역으로 들어가는 낙하산에 사용될 수 있다. 다른 의복에는 극한의 열적 사건이 발생할 수 있는 화학 처리 산업 또는 산업 전기/설비와 같은 상황에서 착용될 수 있는 바지, 셔츠, 장갑, 슬리브(sleeve) 등이 포함될 수 있다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 천은 내아크성(arc resistance)이 적어도 $0.03 \text{ cal/cm}^2/\text{g/m}^2$ (온스/제곱야드 당 적어도 0.8 칼로리/제곱센티미터)이다.

[0037] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 얇은 중합체 섬유, 저 열수축 섬유, 정전기 방지성 섬유 및 난연성 섬유의 총량 (총 100 부)을 기준으로, 4,4'-다이아미노다이페닐 설펜, 3,3'-다이아미노다이페닐 설펜, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 단량체로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 중합체 스테이플 섬유 적어도 25 중량부; 저 열수축을 갖는 섬유 2 내지 15 중량부; 정전기 방지성 섬유 1 내지 5 중량부; 및 한계 산소 지수가 21 이상인 난연성 섬유인 나머지의 섬유 혼합물을 형성하는 단계; 및 섬유 혼합물을 방적 스테이플 얇은으로 방적하는 단계를 포함하는, 난연성 방적 얇은의 제조 방법에 관한 것이다. 일부 바람직한 실시 형태에서, 중합체 스테이플 섬유는 50 내지 75 중량부의 양으로 존재한다. 일부 다른 실시 형태에서, 중합체 스테이플 섬유는 60 내지 70 중량부의 양으로 존재한다.

[0038] 일 실시 형태에서, 섬유 혼합물은 섬유들의 친밀한 블렌드를 제조함으로써 형성된다. 원한다면, 다른 스테이플 섬유가 스테이플 섬유의 이러한 비교적 균일한 혼합물에 조합될 수 있다. 블렌딩은 연속 필라멘트의 다수의

보빈(bobbin)을 크릴(cree1)하고 동시에 둘 이상의 유형의 필라멘트를 절단하여 절단된 스테이플 섬유들의 블렌드를 형성하는 공정; 또는 상이한 스테이플 섬유의 베일(bale)을 개방한 다음 오프너(opener), 블랜더 및 카드(card)에서 다양한 섬유를 개방 및 블렌딩하는 것을 포함하는 공정; 또는 섬유 혼합물의 슬라이버를 형성하는 카드에서처럼, 다양한 스테이플 섬유의 슬라이버(s1iver)를 형성 - 슬라이버는 이어서 혼합물을 형성하도록 추가로 처리된 - 하는 공정을 포함한, 당업계에 알려진 많은 방식들에 의해 달성될 수 있다. 다양한 유형의 상이한 섬유가 블렌드 전반에 걸쳐 비교적 균일하게 분포되는 한, 친밀한 섬유 블렌드를 제조하는 다른 공정이 가능하다. 블렌드로부터 안이 형성되면, 안은 또한 스테이플 섬유들의 비교적 균일한 혼합물을 갖는다. 일반적으로, 가장 바람직한 실시 형태에서는, 유용한 천을 제조하는 섬유 처리에서 통상적인 소정 정도로 개별 스테이플 섬유가 개방되거나 분리되어, 스테이플 섬유의 불량한 개방으로 인한 섬유 노트(knot) 또는 슬러브(s1ub) 및 다른 주요 결함이 최종 천 품질을 떨어뜨리는 양으로 존재하지 않게 한다.

[0039] 바람직한 공정에서, 추가적인 기능성이 요구된다면, 개방된 베일로부터 얻어진 스테이플 섬유를 임의의 다른 스테이플 섬유와 함께 다같이 먼저 혼합함으로써 친밀한 스테이플 섬유 블렌드가 제조된다. 이어서, 카딩기(carding machine)를 사용하여 섬유 블렌드가 슬라이버로 형성된다. 카딩기는 통상적으로 섬유 산업에서, 섬유들을 분리하고 정렬시키며 실질적인 꼬임이 없는 느슨하게 합쳐진 섬유들의 연속 스트랜드(strand) - 통상적으로 카딩된 슬라이버로서 알려진 - 로 산출하는 데 사용된다. 카딩된 슬라이버는 전형적으로, 이로 제한되지는 않는, 2단계 연신(drawing) 공정에 의해 연신된 슬라이버로 처리된다.

[0040] 이어서, 통상의 면 시스템 또는 짧은 스테이플 방적 공정, 예를 들어, 오픈-엔드 방적 및 링 방적을 포함한 기술; 또는 고속 에어 방적 기술, 예를 들어, 공기를 사용하여 스테이플 섬유를 앞으로 끄는 무라타(Murata) 에어-제트 방적을 사용하여, 연신된 슬라이버로부터 방적 스테이플 안이 형성된다. 방적 안의 형성은 또한, 통상의 방모 시스템 또는 긴 스테이플 공정, 예를 들어, 소모 또는 반-소모(semi-worsted) 링 방적 또는 신장 파단 방적을 사용하여 달성될 수 있다. 처리 시스템과 무관하게, 링 방적은 방적 스테이플 안을 제조하기 위한 일반적으로 바람직한 방법이다.

[0041] 시험 방법

[0042] FTMS 191A; 5041에 따라 평량 값을 얻었다.

[0043] 마모 시험. ASTM D-3884-01 "모드아크릴 천의 내마모성에 대한 표준 가이드 (회전식 플랫폼, 이중 헤드 방법)"(Standard Guide for Abrasion Resistance of Modacrylic Fabrics (Rotary Platform, Double Head Method))에 따라 천의 마모 성능을 결정한다.

[0044] 장비설치된 열 마네킹 시험(Instrumented Thermal Manikin Test). 시험 천으로 제조된 표준 패턴의 전신작업복을 지닌 장비설치된 열 마네킹을 사용하여, ASTM F 1930 방법 (1999)에 따른 "특정 세기의 시뮬레이션된 돌발적 화재에서 특정 의복 또는 시스템을 착용한 사람에 대해 예측되는 화상"(Predicted Burn Injuries for a Person Wearing a Specific Garment or System in a Simulated Flash Fire of Specific Intensity)을 사용하여 화상 보호 성능을 결정한다.

[0045] 내아크성 시험. ASTM F-1959-99 "의류용 재료의 아크 열 성능 값을 결정하기 위한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Determining the Arc Thermal Performance Value of Materials for Clothing)에 따라 천의 내아크성을 결정한다. 각각의 천을 착용한 사람이 노출될 수 있는 에너지의 양의 척도인 그 천의 아크 열 성능 값(ATPV)은 50%의 시간에 그러한 노출에 의한 2도 화상에 상당할 것이다.

[0046] 그랩(Grab) 시험. ASTM D-5034-95 "천의 파단 강도 및 연신율에 대한 표준 시험 방법 (그랩 시험)"(Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics (Grab Test))에 따라 천의 그랩 저항성 (파단 인장 강도)을 결정한다.

[0047] 인열 시험. ASTM D-5587-03 "사다리꼴 절차에 의한 천의 인열에 대한 표준 시험 방법"(Standard Test Method for Tearing of Fabrics by Trapezoid Procedure)에 따라 천의 내인열성을 결정한다.

[0048] 열 보호 성능(TPP) 시험. NFPA 2112 "돌발적 화재에 대해 산업 요원을 보호하기 위한 난연성 의복에 대한 표준"(Standard on Flame Resistant Garments for Protection of Industrial Personnel Against Flash Fire)에 따라 천의 열보호 성능을 결정한다. 열 보호 성능은 천이 직접적인 화염 또는 복사열에 노출될 때 천 아래의 착용자의 피부에 연속적이며 신뢰할 수 있는 보호를 제공하는 천의 능력에 관한 것이다.

[0049] 수직 화염 시험. ASTM D-6413-99 "방직물의 난연성에 대한 표준 시험 방법 (수직 방법)"(Standard Test Method

for Flame Resistance of Textiles (Vertical Method))"에 따라 천의 탄화 길이(char length)를 결정한다.

[0050] 한계 산소 지수(LOI)는 실온에서 ASTM G125 / D2863의 조건 하에 초기에 재료의 화염 연소를 단지 지원할, 산소와 질소의 혼합물 중 산소의 최소 농도 - 부피%로 표현됨 - 이다.

[0051] 실시예

[0052] 본 발명을 하기 실시예에 의해서 예시하지만 이에 의해 제한되도록 하고자 하는 것은 아니다. 달리 표시되지 않는다면 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0053] 실시예 1

[0054] 본 실시예는 PSA 스테이플 섬유, m-아라미드 스테이플 섬유, p-아라미드 스테이플 섬유, 및 정전기 방지성 폴리아미드 스테이플 섬유의 친밀한 블렌드의 난연성 방적 안 및 천을 예시한다. PSA 스테이플 섬유는 4,4'다이아미노다이페닐 설편 및 3,3'다이아미노다이페닐 설편을 다이메틸아세트아미드 중에서 등물량의 테레프탈로일 클로라이드와 공중합하여 제조된 중합체로부터 제조되며, 보통명칭 탄론(Tanlon)(등록상표)으로 알려져 있다. m-아라미드 섬유는 폴리(메타페닐렌 아이소프탈아미드) 중합체로부터 제조되며, 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니에 의해 상표명 노멕스(등록상표) 섬유로 시판된다. p-아라미드 섬유는 폴리(페닐렌 테레프탈아미드) 중합체로부터 제조되며, 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니에 의해 케블라(등록상표) 29의 상표명으로 시판된다. 정전기 방지성 폴리아미드 스테이플 섬유는 나일론 외피 및 탄소 코어를 가지며, (인비스타(Invista)로부터 입수가능한) P-140 나일론 섬유로서 알려져 있다.

[0055] 33 중량%의 m-아라미드 섬유, 5 중량%의 p-아라미드 섬유, 2 중량%의 정전기 방지성 섬유, 및 60%의 PSA 섬유의 피커 블렌드 슬라이버(picker blend sliver)를 제조하고 통상적인 면 시스템 장비로 처리한 다음, 링 방적 프레임을 사용하여 꼬임 계수(twist multiplier)가 4.0이고 단사(single yarn) 크기가 약 21 텍스 (28 면 번수(cotton count))인 방적 스테이플 안으로 방적한다. 이어서, 2개의 그러한 단사를 합사기(plying machine)에서 합사하여 천의 경사로서 사용하기 위한 난연성 안을 제조한다. 유사한 공정 및 동일한 꼬임 및 블렌드 비를 사용하여, 24 텍스 (24 면 번수) 단사를 제조하고 이 단사들 중 2개를 합사하여 천의 위사용 2합사를 형성한다.

[0056] 이어서, 친밀한 블렌드의 링 방적 안을 경사 및 위사로 사용하여 복직기(shuttle loom)에서 천으로 직조하여, 2 × 1 능직 및 cm 당 26 경사 × 17 위사 (인치당 72 경사 × 52 위사)의 구성, 그리고 약 215 g/m² (6.5 oz/yd²)의 평량을 갖는 생지(greige fabric)를 제조한다. 이어서, 능직 생지를 고온수에 스카우팅(scouring)하고 낮은 장력 하에서 건조시킨다. 이어서, 스카우팅된 천을 염기성 염료를 사용하여 제트 염색한다. 생성된 천은 평량이 약 231 g/m² (7 oz/yd²)이고 LOI가 28 초과이다. 표 1은 생성된 천의 특성을 나타낸다. "+"는 대조군 천의 특성에 비해 우수한 특성을 나타내는 한편, 표기 "0"은 대조군 천의 성능을 나타내거나 대조군 천과 동등한 성능을 나타낸다. "0/+"는 성능이 대조군 천보다 약간 더 양호하다는 것을 나타낸다.

표 1

특성	100%PSA	실시예 1
공칭 평량 (opsy)	7	7
그랩 시험 파단 강도 (N (lbf)) W/F	0 (0)	+
트랩 인열 (Trap Tear) (N(lbf)) W/F	0 (0)	+
테이버(Taber) 마모 (사이클) CS-10/1000 g	0	+
TPP (cal/cm ²)	0	0/+
수직 화염 (cm(in)) W/F	0 (0)	+
장비설치된 열 마네징 시험 (% 신체 화상)	0	+
ARC 등급 (cal/cm ²)	0	+

[0057]

[0058]

실시예 2

[0059]

천을 패턴에 따라 천 형상체로 재단하고 형상체들을 함께 재봉하여 산업 분야에서 보호 의류로서 사용하기 위한 보호 전신작업복을 형성함으로써, 실시예 1의 천을 의복을 포함한 보호 용품으로 제조한다. 마찬가지로, 천을 천 형상체로 재단하고 형상체들을 함께 재봉하여 보호 셔츠 및 보호 바지를 포함하는 보호 의류 조합을 형성한다. 원한다면, 천을 재단하고 재봉하여 다른 보호 의류 구성요소, 예를 들어, 전신작업복, 후드, 슬리브, 및 에이프런을 형성한다.