



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449214 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201080024341. 2

(22) 申请日 2010. 06. 02

(30) 优先权数据

12/476584 2009. 06. 02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/037023 2010. 06. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/141549 EN 2010. 12. 09

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 R·朱

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

D02G 3/04(2006. 01)

D02G 3/44(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101326315 A, 2008. 12. 17,

US 2005/0204487 A1, 2005. 09. 22,

US 2005/0204718 A1, 2005. 09. 22,

GB 2236772 A, 1991. 04. 17,

审查员 李典英

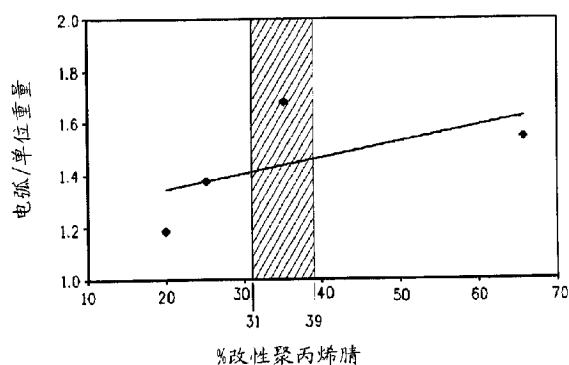
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

用于改善的防暴燃和优异的耐电弧性的晶形
间位芳族聚酰胺共混物

(57) 摘要

本发明公开了适用于防电弧和火焰并具有改善的防暴燃的纱线、织物和衣服,其基本上由(a)50-60重量%的具有至少20%结晶度的间位芳族聚酰胺纤维;(b)31-39重量%的改性聚丙烯腈纤维;和(c)5-15重量%的对位芳族聚酰胺纤维组成的织物组成;所述百分比基于组分(a)、(b)和(c)计。在一些实施方案中,1-3重量%的间位芳族聚酰胺纤维被包含碳或金属的防静电纤维替换,前提条件是保持至少50重量%的间位芳族聚酰胺纤维。由所述纱线制成的衣服提供热保护使得穿着者根据ASTM F1930暴露于暴燃4秒钟时将经历小于65%的预测身体烧伤,同时根据ASTM F1959和NFPA 70E保持2类电弧等级。



1. 用于防电弧和火焰的纱线,所述纱线基本上由以下组成:

(a) 50-60 重量%的间位芳族聚酰胺纤维,所述间位芳族聚酰胺纤维具有至少 20%的结晶度;

(b) 31-39 重量%的改性聚丙烯腈纤维;和

(c) 5-15 重量%的对位芳族聚酰胺纤维;

所述百分比基于组分 (a)、(b) 和 (c) 计,

其中 1-3 重量%的所述间位芳族聚酰胺纤维任选地被防静电纤维替换,前提条件是存在至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维。

2. 权利要求 1 的纱线,其中 1-3 重量%的所述间位芳族聚酰胺纤维被包含碳或金属的防静电纤维替换,其中前提条件是保持至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维。

3. 权利要求 1 的纱线,其中所述间位芳族聚酰胺纤维具有在 20%至 50%范围内的结晶度。

4. 权利要求 1 的纱线,其中所述改性聚丙烯腈纤维具有小于 8%的腈。

5. 权利要求 1 的纱线,其中不存在防静电纤维。

6. 适用于防电弧和火焰的织物,所述织物包含纱线,所述纱线基本上由以下组成:

(a) 50-60 重量%的间位芳族聚酰胺纤维,所述间位芳族聚酰胺纤维具有至少 20%的结晶度;

(b) 31-39 重量%的改性聚丙烯腈纤维;和

(c) 5-15 重量%的对位芳族聚酰胺纤维;

所述百分比基于组分 (a)、(b) 和 (c) 计;

其中 1-3 重量%的所述间位芳族聚酰胺纤维任选地被防静电纤维替换,前提条件是存在至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维,

所述织物具有在 135-407 克 / 平方米范围内的基重。

7. 权利要求 6 的织物,其中 1-3 重量%的所述间位芳族聚酰胺纤维被包含碳或金属的防静电纤维替换,其中前提条件是保持至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维。

8. 权利要求 6 的织物,其中所述改性聚丙烯腈纤维具有小于 8%的腈。

9. 权利要求 6 的织物,所述织物根据 ASTM D-6413-99 具有小于 6 英寸的炭化长度。

10. 权利要求 6 的织物,所述织物根据 ASTM F-1959-99 具有大于 1.5 卡路里 / 平方厘米 / 盎司 / 平方码织物的耐电弧性。

11. 权利要求 6 的织物,其中所述间位芳族聚酰胺纤维具有在 20%至 50%范围内的结晶度。

12. 权利要求 6 的织物,其中不存在防静电纤维。

13. 适用于防电弧和火焰的衣服,所述衣服包括织物,所述织物基本上由以下组成:

(a) 50-60 重量%的间位芳族聚酰胺纤维,所述间位芳族聚酰胺纤维具有至少 20%的结晶度;

(b) 31-39 重量%的改性聚丙烯腈纤维;和

(c) 5-15 重量%的对位芳族聚酰胺纤维;

所述百分比基于组分 (a)、(b) 和 (c) 计,

其中 1-3 重量%的所述间位芳族聚酰胺纤维任选地被防静电纤维替换,前提条件是存

在至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维，

所述织物具有在 150-290 克 / 平方米范围内的基重。

14. 权利要求 13 的衣服，其中 1-3 重量%的所述间位芳族聚酰胺纤维被包含碳或金属的防静电纤维替换，其中前提条件是保持至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维。

15. 权利要求 13 的衣服，其中所述改性聚丙烯腈纤维具有小于 8%的锑。

16. 权利要求 13 的衣服，所述衣服提供的热保护等同于根据 ASTM F1930 在曝火 4 秒钟时小于 65%的身体烧伤，同时根据 ASTM F1959 和 NFPA 70E 保持 2 类电弧等级。

17. 权利要求 13 的衣服，其中所述织物根据 ASTM F-1959-99 具有大于 1.5 卡路里 / 平方厘米 / 盎司 / 平方米织物的耐电弧性。

18. 权利要求 13 的衣服，其中不存在防静电纤维。

用于改善的防暴燃和优异的耐电弧性的晶形间位芳族聚酰胺共混物

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本发明涉及用于织物生产的混纺纱,所述织物不仅具有防电弧和火焰特性,而且还具有暴露于暴燃时改善的性能。本发明还涉及用此类织物生产的衣服。

[0003] 2. 相关技术的描述

[0004] 当用防护服装保护工作者免受可能的暴燃时,暴露于实际火焰的时间为重要的考虑因素。一般来讲,使用术语“暴燃”是由于暴露于火焰的持续时间极短,大约几秒钟。此外,尽管一秒钟的差值看似很小,但是当暴露于火灾时,多暴露于火焰一秒钟就意味着烧伤的重大差别。

[0005] 暴燃中的材料性能利用装有仪器的人体模型通过 ASTM F1930 测试方案进行测量。人体模型穿有拟测量的材料,然后暴露于来自喷焰器的火焰;遍布于人体模型的温度传感器测量人体模型经受的局部温度,该温度将是人体在经受相同的火焰量时经历的温度。在给定的标准火焰强度下,能根据人体模型温度数据测定人将经受的烧伤程度(即一度烧伤、二度烧伤等)和人体烧伤百分比。

[0006] 授予 Zhu 等人的美国专利 7,348,059 公开了用于防电弧和火焰的织物及衣服的变性聚丙烯腈/芳族聚酰胺纤维共混物。此类共混物具有高含量(40-70 重量%)的改性聚丙烯腈纤维和低含量(10-40 重量%)的具有至少 20% 结晶度的间位芳族聚酰胺纤维、以及对位芳族聚酰胺纤维(5-20 重量%)。由此类共混物制成的织物和衣服提供了对电弧及暴露于暴燃至多 3 秒钟的防护。授予 Zhu 的美国专利申请公布 US2005/0025963 公开了由具有以下组成的共混物制成的改善的防火共混物、纱线、织物及衣物制品:10-75 份的至少一种芳族聚酰胺短纤维、15-80 重量份的至少一种改性聚丙烯腈短纤维、以及 5-30 重量份的至少一种脂族聚酰胺短纤维。该共混物将不会提供 186.5-237 克/平方米(5.5-7 盎司/平方码)范围内的用于织物的 2 类电弧等级,这是由于该共混物中易燃的脂族聚酰胺纤维的高比例。授予 Lovasic 等人的美国专利 7,156,883 公开了包含非晶形间位芳族聚酰胺纤维、晶形间位芳族聚酰胺纤维和阻燃纤维素纤维的纤维共混物、织物和防护服,间位芳族聚酰胺纤维占 50-85 重量%,其中三分之一至三分之二的间位芳族聚酰胺纤维为非晶形的且三分之二至三分之一的间位芳族聚酰胺纤维为晶形的。此外,由这些共混物制备的织物将不会提供 186.5-237 克/平方米(5.5-7 盎司/平方码)范围内的用于织物的 2 类电弧等级。

[0007] 根据 NFPA 2112 标准,暴燃防护服装所需的最低性能为曝火 3 秒钟下小于 50% 的身体烧伤。由于暴燃对于一些工业中的工作者为非常现实的威胁,并且不可能完全预料个人将吞没在火焰中多长时间,因此防护服装织物和衣服的暴燃性能的任何改善有可能挽救生命。具体地讲,如果防护服装可提供对于超过 3 秒钟,例如 4 秒钟或更多的曝火的增强保护,则其代表多达 33% 或更多的潜在暴露时间的增加。暴燃代表其中一种工作者可能经受

的最极端的热威胁类型；此类威胁比简单的暴露于火焰要严重的多。

[0008] 提交于 2008 年 7 月 11 日, 授予 Zhu 的美国专利申请 12/218215 涉及用于防电弧和火焰中的纱线、以及由该纱线制成的织物和衣服, 所述纱线基本上由 (a) 50-80 重量% 的具有至少 20% 结晶度的间位芳族聚酰胺纤维、(b) 10-30 重量% 的改性聚丙烯腈纤维、(c) 5-20 重量% 的对位芳族聚酰胺纤维、以及 (d) 1-3 重量% 的防静电纤维组成, 所述重量百分数基于组分 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量计。织物和衣服的基重在 186.5-237 克 / 平方米 (5.5-7 盎司 / 平方码) 的范围内。在一个实施方案中, 由所述纱线制成的衣服提供热保护使得穿着者根据 ASTM F1930 暴露于暴燃 4 秒钟时将经历小于 65% 的预测身体烧伤, 同时保持 2 类电弧等级。

[0009] 防护电弧和火焰涉及拯救人类生命, 因此期望以低基重提供改善的暴燃性能和高水平电弧防护的组合的任何改善。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及用于防电弧和火焰中的纱线、织物和衣服, 所述纱线基本上由 (a) 50-60 重量% 的具有至少 20% 结晶度的间位芳族聚酰胺纤维、(b) 31-39 重量% 的改性聚丙烯腈纤维、和 (c) 5-15 重量% 的对位芳族聚酰胺纤维组成, 所述重量百分数基于组分 (a)、(b) 和 (c) 的总重量计。在一些实施方案中, 1-3 重量% 的间位芳族聚酰胺纤维被防静电纤维替换, 前提条件是保持至少 50 重量% 的间位芳族聚酰胺纤维。在这个实施方案中, 所述纱线按重量百分数计由 (a) 最少 50% 和最多 59% 的间位芳族聚酰胺纤维、(b) 31-39% 的改性聚丙烯腈纤维、(c) 5-15% 的对位芳族聚酰胺纤维、以及 (d) 1-3% 的防静电纤维组成, 所述重量百分数基于组分 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的总重量计。在一些实施方案中, 具有这种纱线的织物的基重为 135-407 克 / 平方米 (4-12 盎司 / 平方码)。在一些实施方案中, 具有这些纤维的衣服的基重在 150-290 克 / 平方米 (4.5-8.5 盎司 / 平方码) 的范围内。在一个实施方案中, 所述衣服提供热保护使得穿着者根据 ASTM F1930 暴露于暴燃 4 秒钟时将经历小于 65% 的预测身体烧伤, 同时根据 ASTM F1959 和 NFPA 70E 保持 2 类电弧等级。

[0012] 附图简述

[0013] 该图示出在受权利要求书保护的范围内的织物组合物令人惊讶的优异耐电弧性能。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明涉及提供纱线, 由该纱线制成的织物和衣服提供令人惊讶的优异耐电弧性 (超过 1.5 卡路里 / 平方厘米 / 盎司 / 平方码纤维) 和优异的防暴燃性能。电弧通常涉及数千伏的电压和数千安培的电流, 使衣服或织物暴露于强烈的入射能量。为了提供对穿着者的保护, 衣服或织物必须抵抗该能量透过至穿着者的转移。据信这种抵抗通过织物吸收入射能量的一部分和通过织物抗裂开以及织物与穿着者身体之间的间隙来实现。裂开期间在织物中形成的洞使表面或穿着者直接暴露于入射能量。

[0016] 除了抵抗来自电弧的强烈的入射能量之外, 衣服和织物还抵抗由于长期暴露于大于 3 秒钟的暴燃的能量的热转移。据信本发明通过吸收入射能量的一部分并且通过使得传递的热能减少的改善炭化而减少能量传递。

[0017] 纱线基本上由间位芳族聚酰胺纤维、改性聚丙烯腈纤维、对位芳族聚酰胺纤维和任选的防静电纤维的共混物组成。通常, 纱线基本上由 50-60 重量% 的具有至少 20% 结

晶度的间位芳族聚酰胺纤维、31-39 重量%的改性聚丙烯腈纤维、5-15 重量%的对位芳族聚酰胺纤维组成。如果需要的话,任选地 1-3 重量%的间位芳族聚酰胺纤维被防静电纤维替换,前提条件是保持至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维。在这种情况下,所述纱线按重量百分比计由最少 50%和最多 59%的间位芳族聚酰胺纤维、31-39%的改性聚丙烯腈纤维、5-15%的对位芳族聚酰胺纤维、以及 1-3%的防静电纤维组成。优选地,纱线由 55 重量%的具有至少 20%结晶度的间位芳族聚酰胺纤维、35 重量%的改性聚丙烯腈纤维、10 重量%的对位芳族聚酰胺纤维组成,并且任选地 2 重量%的间位芳族聚酰胺纤维用防静电纤维替换。如果存在三个组分的话,所有上述百分比基于三个所述组分,或者如果存在四个组分的话,所有上述百分比基于四个所述组分。

[0018] 所谓的“纱线”是指纺丝或加捻在一起以形成连续股线的纤维集合,所述股线可用于编织、针织、编结、或编辫、或换句话说讲制备成纺织材料或织物。如本文所用,“基本上由组成”涵盖在用于该纤维的聚合物中使用多种化学添加剂,其量至多约 25%。

[0019] 如本文所用,“芳族聚酰胺”是指聚酰胺,其中至少 85%的酰胺(-CONH-)连接基直接连接到两个芳族环。可将添加剂与芳族聚酰胺一起使用,并且实际上已发现,可将多达 10 重量%的其他聚合材料与芳族聚酰胺共混,或者可使用共聚物,所述共聚物具有多达 10%的替代芳族聚酰胺二胺的其他二胺,或多达 10%的替代芳族聚酰胺二酰氯的其他二酰氯。合适的芳族聚酰胺纤维描述于 Man-Made Fibers—Science and Technology,第 2 卷,名称为 Fiber-Forming Aromatic Polyamides 的章节中,第 297 页,W.Black 等人,Interscience Publishers,1968。芳族聚酰胺纤维也在美国专利 4,172,938、3,869,429、3,819,587、3,673,143、3,354,127;和 3,094,511 中有所公开。间位芳族聚酰胺为其中酰胺键相对于彼此处于间位的那些酰胺,而对位芳族聚酰胺为其中酰胺键相对于彼此位于对位的那些酰胺。最常用的酰胺为聚(间苯二甲酰间苯二胺)和聚对苯二甲酰对苯二胺。

[0020] 当在纱线中使用时,间位芳族聚酰胺纤维提供极限氧指数(LOI)为约 26 的阻燃炭化纤维。间位芳族聚酰胺纤维还阻止由于暴露于火焰而对纱线的损伤传播。由于间位芳族聚酰胺纤维在模量和伸长物理特性之间的平衡,其还提供用于单层织物衣服的舒适织物,所述单层织物衣服旨在作为常规衬衫、裤子和连衣工作服形式的工作服穿用。关键的是纱线具有至少 50 重量%的间位芳族聚酰胺纤维以向轻型织物和衣服提供改善的炭化,从而阻止长期暴露于暴燃期间的能量热转移。

[0021] 所谓改性聚丙烯腈纤维是指由主要包含丙烯腈的聚合物制成的丙烯酸类合成纤维。优选地,聚合物为包含 30-70 重量%的丙烯腈和 70-30 重量%的含卤素乙烯基单体的共聚物。所述含卤素乙烯基单体为至少一种选自例如氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯、偏二溴乙烯等的单体。可共聚乙烯基单体的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、此类酸的盐或酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯等等。

[0022] 优选的改性聚丙烯腈纤维为与偏二氯乙烯组合的丙烯腈共聚物,所述共聚物还具有用于改善阻燃性的氧化铈或铈氧化物。此类可用的改性聚丙烯腈纤维包括但不限于如美国专利公开 3,193,602 中所公开的具有 2 重量%三氧化铈的纤维,如美国专利公开 3,748,302 中所公开的由含量为至少 2 重量%并且优选不大于 8 重量%的各种氧化铈制得的纤维,以及如美国专利公开 5,208,105 和 5,506,042 中所公开的具有 8-40 重量%铈化合物的纤维。

[0023] 在一些实施方案中,改性聚丙烯腈纤维具有小于 8 重量%的锑含量。虽然传统上已经使用锑作为改性聚丙烯腈纤维中附加的防火添加剂,据信由该纤维共混物制成的纱线、织物和衣服具有令人惊讶的优异电弧性能,甚至在不提高锑含量的情况下仍然如此。在一个实施方案中,改性聚丙烯腈纤维具有小于 2.0%的锑含量,并且在一个优选的实施方案中改性聚丙烯腈纤维具有小于 1.0%的锑含量。在一个最优选的实施方案中,改性聚丙烯腈纤维不含锑,这意味着制备该纤维时不特意加入任何基于锑的化合物,所述化合物向该纤维提供附加的锑含量,其高于聚合物中可能存在的任何痕量锑。使用这些低锑含量或不含锑的纤维仍然提供防护性能,同时具有较小的环境污染。

[0024] 取决于掺杂锑衍生物的含量,纱线内的改性聚丙烯腈纤维提供具有通常至少 28 的极限氧指数的阻燃炭化纤维。改性聚丙烯腈纤维还阻止由于暴露于火焰而对纱线的损伤传播。尽管高度阻燃,但是改性聚丙烯腈纤维本身向纱线或由纱线制成的织物提供的拉伸强度不足以在暴露于电弧时提供期望的抗裂开程度。该纱线具有至少 30 重量%的改性聚丙烯腈纤维。在一些实施方案中,改性聚丙烯腈纤维优选的最大量为 40 重量%或更小。

[0025] 间位芳族聚酰胺纤维向纱线或由纱线制成的织物提供附加拉伸强度。改性聚丙烯腈纤维与间位芳族聚酰胺纤维的组合高度阻燃,但是向纱线或由纱线制成的织物提供的拉伸强度不足以在暴露于电弧时提供期望的抗裂开程度。

[0026] 关键的是间位芳族聚酰胺纤维具有某一最小结晶度以实现防电弧方面的改善。间位芳族聚酰胺纤维的结晶度为至少 20%且最优选至少 25%。为了便于形成最终纤维而例证起见,结晶度的实际上限为 50% (尽管认为较高的百分比是合适的)。一般来讲,结晶度将在 25%至 40%的范围内。具有该结晶度的商业间位芳族聚酰胺纤维的一个实例为 Nomex®T-450 或 T-300,购自 E. I. du Pont de Nemours & Company of Wilmington, Delaware。

[0027] 间位芳族聚酰胺纤维的结晶度通过两种方法中的一种来确定。第一种方法用于无空隙纤维而第二种方法用于并非完全不含空隙的纤维。

[0028] 间位芳族聚酰胺的结晶度百分数在第一种方法中通过首先利用优良的、基本上无空隙的样本产生用于结晶度的线性校准曲线来确定。就此类无空隙样本而言,比体积 (1/密度) 可利用两相模型与结晶度直接相关。样本的密度在密度梯度柱中测量。测量通过 x-射线散射方法测定无结晶的间位芳族聚酰胺膜并发现其具有 1.3356g/cm³的平均密度。然后根据 x-射线晶胞的尺寸测得的完全结晶间位芳族聚酰胺样品的密度为 1.4699g/cm³。一旦建立了这些 0%和 100%的结晶度端点,任何已知密度的非空白实验样品的结晶度可根据这一线性关系进行测定:

[0029]

$$\text{结晶度} = \frac{(1/\text{非结晶密度}) - (1/\text{实验密度})}{(1/\text{非结晶密度}) - (1/\text{完全结晶密度})}$$

[0030] 由于许多纤维样本并非完全不含空隙,因此拉曼光谱为测定结晶度的优选方法。由于拉曼测量对空隙度不敏感,因此 1650cm⁻¹ 处的羰基伸缩相对强度可用于确定任何形式的间位芳族聚酰胺的结晶度,而与是否存在空隙无关。为了实现该目的,结晶度与 1650cm⁻¹ 处的羰基伸缩强度 (归一化为 1002cm⁻¹ 处的环拉伸模式强度) 之间的线性关系

利用最小空隙样本形成,所述样本的结晶度由如上所述的密度测量预先确定并已知。建立取决于密度校准曲线的以下经验关系,以便利用 Nicolet 型 910FT- 拉曼光谱确定结晶度百分数:

[0031]

$$\% \text{结晶度} = 100.0 \times \frac{(I(1650\text{cm}^{-1}) - 0.2601)}{0.1247}$$

[0032] 其中 $I(1650\text{cm}^{-1})$ 为间位芳族聚酰胺样本在该点处的拉曼强度。利用该强度由以上公式计算实验样本的结晶度百分数。

[0033] 当由溶液纺丝、骤冷并利用低于玻璃化转变温度的温度干燥而无附加热量或化学处理时,间位芳族聚酰胺纤维仅仅形成较小的结晶度含量。当利用拉曼散射技术测量纤维的结晶度时,此类纤维具有小于 15% 的结晶度百分数。这些具有低结晶度的纤维被认为是可通过利用热或化学手段结晶的非晶形间位芳族聚酰胺纤维。结晶度含量可通过在聚合物的玻璃化转变温度或该温度之上进行热处理而增加。此类加热通常通过用处于张力下的加热辊接触纤维而施加,所述接触的时间足以向纤维赋予期望的结晶度含量。

[0034] 间位芳族聚酰胺纤维的结晶度含量可通过化学处理增加,在一些实施方案中,这包括在纤维掺入到织物中之前对其着色、染色或假染色的方法。一些方法在例如美国专利 4,668,234 ;4,755,335 ;4,883,496 ;和 5,096,459 中公开。也已知用作染料载体的染料助剂可用于帮助提高芳族聚酰胺纤维的染料着色。有用的染料载体包括芳基醚、苄醇或苯乙酮。

[0035] 对位芳族聚酰胺纤维提供高拉伸强度纤维,其足量添加到纱线中时改善由纱线形成的织物在曝火后的抗裂开。纱线中的大量对位芳族聚酰胺纤维使得包含该纱线的衣服令穿着者不舒适。纱线含有至少 5 重量%的对位芳族聚酰胺纤维。在一些实施方案中,优选对位芳族聚酰胺纤维的最大量为 15 重量%或更少。

[0036] 术语拉伸强度是指可在材料破裂或失效之前施加到材料上的最大应力值。撕裂强度是指撕裂织物所需的力值。一般来讲,织物的拉伸强度涉及织物将如何容易地被撕裂或撕破。拉伸强度也可涉及织物避免永久性拉伸或变形的能力。织物的拉伸和撕裂强度应足够高,以便防止衣服以显著危害衣服的预期防护程度的方式撕破、撕裂或永久性变形。

[0037] 因为静电放电对使用敏感电力设备或靠近易燃蒸汽的工作者来说可能是危险的,所述纱线、织物、或衣服任选地具有包含金属或碳的防静电组分。例证性的实例为钢纤维、碳纤维或与现有纤维组合的碳。当使用时,防静电组分的量为总纱线、织物、或衣服的 1-3 重量%,并且当使用时,其替换纱线、织物、或衣服中同等重量的间位芳族聚酰胺纤维,前提条件是保持纱线、织物、或衣服中最小量的间位芳族聚酰胺纤维。在一些优选实施方案中,防静电组分以仅仅 2-3 重量%的量存在。美国专利公开 4,612,150 (授予 De Howitt) 和美国专利公开 3,803,453 (授予 Hu11) 描述了尤其有用的导电纤维,其中炭黑分散在热塑性纤维内,向纤维提供防静电的电导系数。优选的防静电纤维为碳芯尼龙外皮纤维。防静电纤维的使用提供具有减少的静电倾向、并因此具有减少的表观电场强度和令人讨厌的静电的纱线、织物和衣服。

[0038] 纱线可通过纺纱技术制备,所述技术例如但不限于环锭纺纱、包芯纺纱和喷气纺纱,所述喷气纺纱包括诸如村田喷气纺纱的气流纺纱技术,其中空气用于将短纤维合股成

纱线,前提条件是所需的结晶度存在于最终纱线中。如果制备的是单股纱,则优选随后将它们合股在一起以在转化为织物之前形成包括至少两股单股纱的合股加捻纱。

[0039] 为了提供对由电弧造成的高强度热应力的保护,希望由该织物制成的防电弧织物和衣服拥有诸如以下的特征:用于阻燃性的超过空气中氧浓度的极限氧指数(即,大于 21 并优选大于 25),指示对织物的缓慢损伤传播的短炭化长度,以及良好的抗裂开性以阻止入射能量直接冲击保护层之下的表面。

[0040] 如说明书和所附权利要求中所用,术语织物是指已利用一种或多种不同类型的上述纱线织造、针织或换句话说讲集合的期望保护层。优选的实施方案为织造织物,并且优选的编织物为斜纹织。在一些优选的实施方案中,织物具有用基重归一化的大于 1.5 卡路里/平方厘米/盎司/平方码(0.185 焦耳/平方厘米/克/平方米)的耐电弧性。在一些优选的实施方案中,耐电弧性大于 1.6 卡路里/平方厘米/盎司/平方码(0.198 焦耳/平方厘米/克/平方米)。

[0041] 具有如上所述比例的间位芳族聚酰胺纤维、改性聚丙烯腈纤维、对位芳族聚酰胺纤维和任选的防静电纤维的纱线优选排他地存在于织物中。在织造织物的情况下,所述纱线既用于织物的经纱中,也用于纬纱中。如果需要,纱线中的间位芳族聚酰胺纤维、改性聚丙烯腈纤维、对位芳族聚酰胺纤维和防静电纤维的相对含量可改变,只要纱线组成落在上述范围内。

[0042] 用于制备织物的纱线基本上由如上所述的间位芳族聚酰胺纤维、改性聚丙烯腈纤维、对位芳族聚酰胺纤维和任选的防静电纤维以所述比例组成,而不包含任何其他附加热塑性或可燃性纤维或材料。诸如聚酰胺或聚酯纤维的其他材料和纤维向纱线、织物和衣服提供可燃性材料,并且据信影响衣服的暴燃性能。

[0043] 由具有如上所述比例的间位芳族聚酰胺纤维、改性聚丙烯腈纤维、对位芳族聚酰胺纤维和任选的防静电纤维的纱线制成的衣服向穿着者提供热保护,所述热保护等同于暴露于暴燃 4 秒钟时小于 65% 的预测身体烧伤同时保持 2 类电弧等级。这对穿着者暴露 3 秒钟时小于 50% 的预测人体烧伤的最低标准是一个显著改善;一些其他阻燃性织物针对曝火的烧伤基本上为指数性质。由衣服提供的保护万一多一秒钟的曝火时间,则很可能意味着生死之别。

[0044] 对于电弧等级有两种常见的分类体系。全国消防协会(NFPA)具有 4 种不同的类别,其中 1 类具有最低性能而 4 类具有最高性能。在 NFPA 70E 体系下,类别 1、2、3 和 4 分别对应于 4、8、25 和 40 卡路里/平方厘米的通过织物的热流量。全国用电安全规程(NESC)也具有含有 3 种不同类别的等级体系,其中 1 类具有最低性能而 3 类具有最高性能。在 NESC 体系下,类别 1、2 和 3 分别对应于 4、8 和 12 卡路里/平方厘米的通过织物的热流量。因此,如根据标准测试方法 ASTM F1959 所测量的,具有 2 类电弧等级的织物或衣服可抵挡 8 卡路里/平方厘米的热流量。

[0045] 暴燃中的衣服性能利用装有仪器的人体模型通过 ASTM F1930 测试方案进行测量。人体模型穿有衣服并暴露于来自喷焰器的火焰,并且用传感器测量人体在经受相同的火焰量时经历的局部皮肤温度。在给定的标准火焰强度下,能根据人体模型温度数据测定人将经受的烧伤程度(即一度烧伤、二度烧伤等)和人体烧伤百分比。较低的预测身体烧伤为暴燃危险中的较佳衣服保护的指示。

[0046] 据信在如上所述的纱线、织物和衣服中使用晶形间位芳族聚酰胺纤维不仅可提供暴燃中的改善性能,而且还导致显著降低的衣物收缩率。这种降低的收缩率基于相同的织物计,其中唯一的区别是利用具有如上所示结晶度的间位芳族聚酰胺纤维,其与未被处理来增加结晶度的间位芳族聚酰胺纤维形成对比。就本文的目的而言,在用具有 140 °F 的水温进行 20 分钟的洗涤循环后测量收缩率。优选的织物在 10 次洗涤循环后且优选 20 次循环后显示出 5% 或更小的收缩率。随着每单位面积的织物量增加,介于潜在危险与受保护对象之间的材料量增加。织物基重的提高导致抗裂开提高、热保护因数提高、以及防电弧提高;然而如何能够用较轻织物获得改善的性能是不清楚的。具有期望的电弧和暴燃性能的织物基重为 $135\text{g}/\text{m}^2$ (4 盎司 / 平方米) 或更高,并且在一些实施方案中基重为 $186.5\text{g}/\text{m}^2$ (5.5 盎司 / 平方米) 或更高。在一些优选的实施方案中,基重为 $200\text{g}/\text{m}^2$ (6.0 盎司 / 平方米) 或更高。在一些实施方案中,优选的最大基重为 $237\text{g}/\text{m}^2$ (7.0 盎司 / 平方米);在一些其他实施方案中,最大基重为 $407\text{g}/\text{m}^2$ (12 盎司 / 平方米) 高于这一最大值时据信单一织物衣服中的较轻织物的舒适有益效果将降低,因为据信较高基重的织物将显示提高的硬度。

[0047] 炭化长度为纺织物的阻燃性量度。炭化定义为由于高温分解或不完全燃烧形成的碳质残渣。在如本说明书所报导的 ASTM 6413-99 测试条件下的织物炭化长度定义为直接暴露于火焰的织物边缘距已施加具体的扯开力之后的可见织物损伤的最远点之间的距离。根据暴燃标准 NFPA 2112, 织物应具有小于 4 英寸 (10.2cm) 的炭化长度。根据耐电弧性标准 ASTM F1506, 织物应具有小于 6 英寸的炭化长度。因此在一个实施方案中,根据 ASTM6413-99 测得的织物炭化长度为小于 6 英寸 (15.2cm)。在另一个实施方案中,根据 ASTM 6413-99 测得的织物炭化长度为小于 4 英寸 (10.2cm)。

[0048] 在一些优选的实施方案中,织物用作防护服中的单层。在本说明书内,织物的防护值是针对织物的单层进行报导。在一些实施方案中,本发明还包括由织物制成的多层衣服。

[0049] 在一些尤其有用的实施方案中,具有如上所述比例的间位芳族聚酰胺纤维、改性聚丙烯腈纤维、对位芳族聚酰胺纤维和任选的防静电纤维的短纤纱可用于制作阻燃服装。具体地讲,此类衣服适用于防电弧和火焰并且包括基本上由 (a) 50-80 重量% 的具有至少 20% 结晶度的间位芳族聚酰胺纤维; (b) 31-39 重量% 的改性聚丙烯腈纤维; 和 (d) 5-15 重量% 的对位芳族聚酰胺纤维组成的织物; 所述百分比基于组分 (a)、(b) 和 (c) 计。如果需要的话, 1-3 重量% 的间位芳族聚酰胺纤维可被包含碳或金属的防静电纤维替换, 前提条件是保持至少 50 重量% 的间位芳族聚酰胺纤维。在这些衣服中纤维的优选基重是 $150\text{g}/\text{m}^2$ (4.5 盎司 / 平方米) 或更高。在一些实施方案中, 优选的最大基重为 $290\text{g}/\text{m}^2$ (8.5 盎司 / 平方米)。

[0050] 在一些实施方案中, 所述服装具有基本上一层由短纤纱制得的防护织物。示例性的此类衣服包括消防人员或军事人员的跳伞服和连衣工作服。此类套装通常用于罩在消防人员衣服之外, 并且用于跳伞进入到某个区域以扑灭森林火灾。其他服装可包括在可能发生极度热事件的诸如化学处理工业或工业电气 / 电力环境下可穿着的裤子、衬衫、手套、袖套等。

[0051] 测试方法

[0052] 根据 ASTM D-3884-01 “纺织物耐磨性的标准指南 (转台, 双头法)” 来测定织物的磨损性能。

[0053] 根据 ASTM F-1959-99 “测定服装材料电弧热性能值的标准试验方法”来测定织物的耐电弧性。

[0054] 测定织物样品上的改性聚丙烯腈纤维中的锑含量,因为根据它们的化学品安全技术说明书 (Material Safety Data Sheet) 公开的内容无其他纤维具有锑。从该织物中获得 0.1 克的样品。首先将该样品与四毫升环境级硫酸混合,然后加入附加的两毫升环境级硝酸。将酸中的样品在 200-220°C 下微波加热大约 2 分钟以煮解非金属材料。将酸煮解的溶液用 Milli-Q 水在 A 级容量瓶中稀释至 100 毫升。然后通过电感耦合等离子体射线光谱法 (ICPEmission Spectrometry),使用三个射线波长 206.836nm、217.582nm 和 231.146nm 分析酸性溶液以测定锑含量。

[0055] 根据 ASTM D-5034-95 “织物断裂强度及伸长的标准试验方法 (抓样试验)”来测定织物的断裂强度。

[0056] 根据 ASTM G-125-00 “测量气体氧化剂中液体和固体材料着火极限的标准试验方法”来测定织物的限氧指数 (LOI)。

[0057] 根据 ASTM D-5587-03 “用梯形法测定织物撕裂的标准试验方法”来测定织物的抗撕裂性。

[0058] 根据 NFPA 2112 “工业人员阻暴燃型防火服标准”来测定织物的热保护性能。术语热保护性能 (或 TPP) 涉及在织物暴露于直接火焰或热辐射时,织物向织物下的穿着者皮肤提供连续且可靠保护的能力。

[0059] 根据 ASTM F-1930 利用装有仪器的热人体模型进行暴燃防护程度测试,所述热人体模型穿有由测试织物制成的标准图案连衣工作服。

[0060] 根据 ASTM D-6413-99 “纺织物阻燃性标准试验方法 (垂直法)”来测定织物的炭化长度。

[0061] 以体积百分数表示的氧和氮混合物中的最低氧浓度在 ASTM G125/D2863 条件下测定,所述混合物刚好可维持初始室温下的织物的有焰燃烧。

[0062] 通过物理测量织物在一次或多次洗涤循环后的单位面积来确定收缩率。一次循环是指在具有 140 °F 水温的工业洗涤剂中洗涤织物 20 分钟。

[0063] 为了示出本发明,提供了以下实施例。除非另外指明,所有份数和百分比均按重量计且度数以摄氏度计。

[0064] 实施例 1

[0065] 该实施例示出了含有与改性聚丙烯腈纤维和对位芳族聚酰胺纤维组合的间位芳族聚酰胺纤维的纱线、织物和衣服,所述间位芳族聚酰胺纤维具有至少 20% 的结晶度。这种材料既具有期望的电弧等级 2,且装有仪器的热人体模型预测的暴露 4 秒钟时的身体烧伤为 < 65%。

[0066] 制备耐用的电弧和热保护织物,其具有 Nomex® 型 300 纤维、Kevlar® 29 纤维和改性聚丙烯腈纤维 Nomex® 型 300 的紧密共混物的经纱和纬纱喷气短纤纱,所述改性聚丙烯腈纤维是结晶度为 33-37% 的聚间苯二甲酰间苯二胺 (MPD-I)。改性聚丙烯腈纤维是 ACN/聚偏 1,1-二氯乙烯共聚物纤维,其具有 6.8% 的锑 (已知商品名为 Protex® C)。Kevlar® 29 纤维是聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPD-T) 纤维。

[0067] 制备具有 55 重量% 的 Nomex® 型 300 纤维、10 重量% 的 Kevlar® 29 纤维和 35 重

量%的改性聚丙烯腈纤维的清棉混纺条,并且利用棉纺系统加工和喷气纺丝机架制成短纤维。所得纱线为 21 特(28 棉纱支数)的单股纱。随后在合股机上将两股单股纱合股在一起以制备具有 10 转/英寸合股的双股纱线。

[0068] 纱线随后用作织物的纱线和纬线,所述织物以 3×1 的斜纹构造在有梭织机上制造。本色的斜纹织物具有约 203g/m²(6 盎司/平方码)的基重。本色的斜纹织物随后在热水中洗涤并利用碱性染料喷射染色并干燥。成品的斜纹织物具有 31 根经纱×16 根纬纱/厘米(77 根经纱×47 根纬纱/英寸)的构造和 220g/m²(6.5 盎司/平方码)的基重。随后测试该织物的一部分以得到其电弧特性、热特性及机械特性,并将一部分转化为单层防护性连衣工作服用于暴燃测试。电弧测试性能如表 1 所示。这种性能等同于根据 ASTM F1930 暴露于暴燃 4 秒钟时小于 65%的预测身体烧伤,同时根据 ASTM F1959 和 NFPA 70E 保持 2 类电弧等级。

[0069] 实施例 2

[0070] 重复实施例 1 的方法,不同的是具有不同组成的三个织物由相同纤维制成。第一织物 A 由 25 重量%的 Nomex®纤维、10 重量%的 Kevlar®纤维和 65 重量%的改性聚丙烯腈纤维的共混物组成。第二织物 B 由 65 重量%的 Nomex®纤维、10 重量%的 Kevlar®纤维和 25 重量%的改性聚丙烯腈纤维的共混物组成。第三织物 C 由 70 重量%的 Nomex®纤维、10 重量%的 Kevlar®纤维和 20 重量%的改性聚丙烯腈纤维的共混物组成。随后测试这些织物的一部分以得到其电弧特性、热特性及机械特性,并将一部分转化为单层防护性连衣工作服用于暴燃测试。

[0071] 这些织物的电弧测试如表 1 所示并且在图中示出。实施例 1 的织物显示耐电弧性(也称为每单位重量电弧等级)对四个组合物的线性拟合令人惊讶的提高,说明实施例 1 的组合物出乎意料的优异。

[0072] 表

[0073]

织物	间位 芳族聚酰胺 (重量%)	对位 芳族聚酰胺 (重量%)	改性聚丙烯 腈 (重量%)	基 重 (盎司/平方码)	电弧 等级 (cal/cm ²)	耐电弧性 (cal/cm ² /盎司 /平方码)
A	25	10	65	8.0	12.3	1.5
1	55	10	35	6.3	10.6	1.7
B	65	10	25	6.6	9.1	1.4
C	70	10	20	6.0	7.1	1.2

[0074] 实施例 3

[0075] 重复实施例 1,不同的是 2 重量%的 Nomex®纤维被防静电纤维替换,该纤维是碳芯尼龙外皮纤维,已知商品名为 P140。将所得织物转化成单层防护性连衣工作服,其具有类似于实施例 1 的预测性能。

[0076] 实施例 4

[0077] 重复实施例 1,不同的是包含 6.8%的锑的改性聚丙烯腈纤维被不含锑的改性聚丙烯腈纤维替换。将所得织物转化成单层防护性连衣工作服。

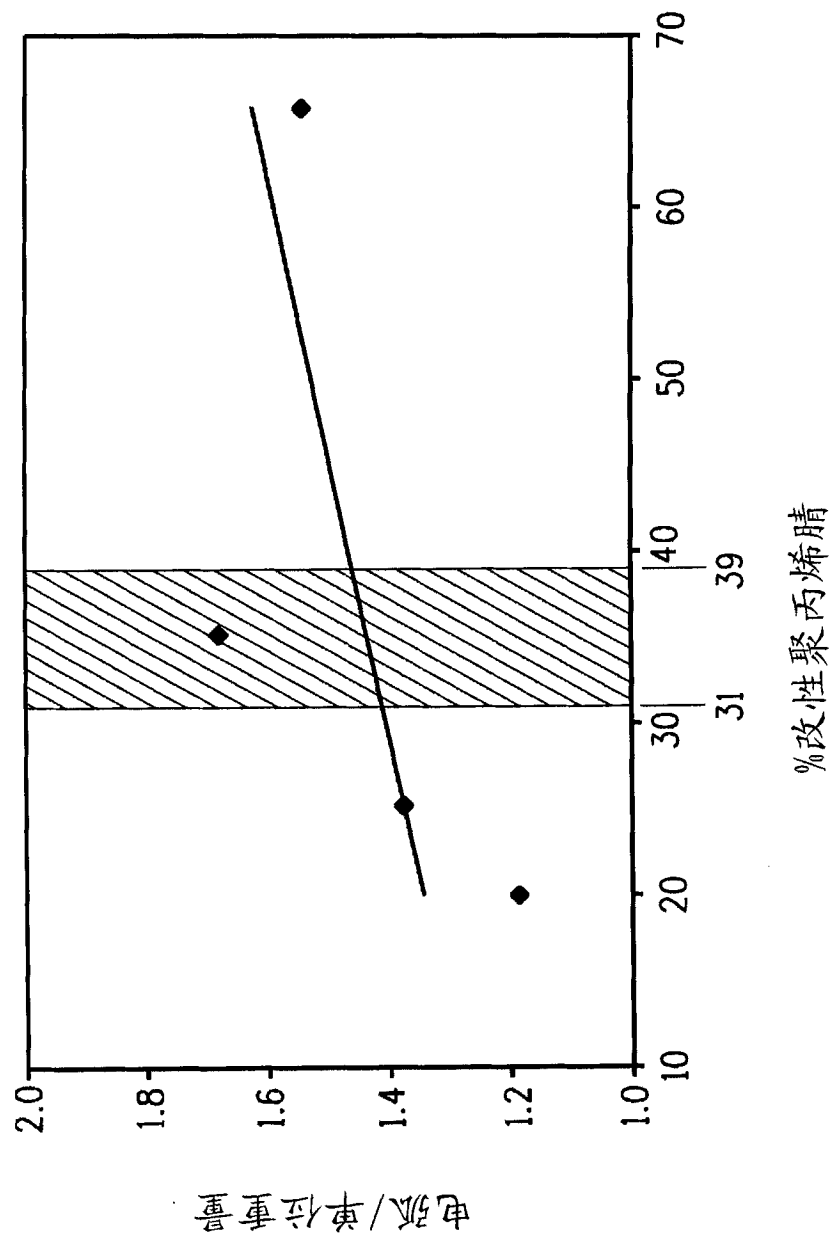


图 1