



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109642347 B

(45) 授权公告日 2022.09.02

(21) 申请号 201780053836.X

A41D 31/00 (2019.01)

(22) 申请日 2017.08.11

D02G 3/44 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D03D 1/00 (2006.01)

申请公布号 CN 109642347 A

D03D 15/47 (2021.01)

(43) 申请公布日 2019.04.16

D03D 15/283 (2021.01)

(30) 优先权数据

D03D 15/513 (2021.01)

62/382,560 2016.09.01 US

D01F 6/60 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

A41D 13/008 (2006.01)

2019.03.01

A41D 31/26 (2019.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/US2017/046576 2017.08.11

CN 2633041 Y, 2004.08.18

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101929022 A, 2010.12.29

W02018/044530 EN 2018.03.08

CN 103046155 A, 2013.04.17

(73) 专利权人 纳慕尔杜邦公司

CN 103764885 A, 2014.04.30

地址 美国特拉华州

CN 103857837 A, 2014.06.11

(72) 发明人 R.朱

CN 104068517 A, 2014.10.01

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

CN 105483890 A, 2016.04.13

专利代理人 王伦伟 周齐宏

JP 2009263815 A, 2009.11.12

(51) Int.Cl.

WO 2016010659 A1, 2016.01.21

D01F 1/09 (2006.01)

CN 102449215 A, 2012.05.09

CN 103266499 A, 2013.08.28

CN 102449214 A, 2012.05.09

审查员 方浩

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

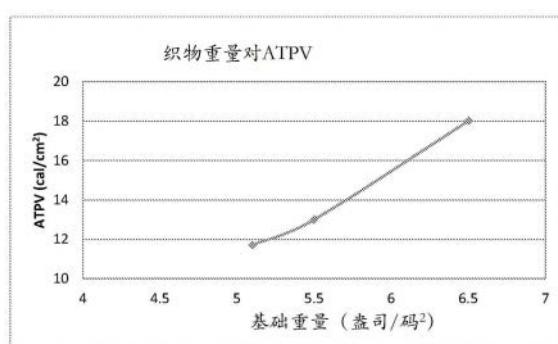
(54) 发明名称

含有包含改性聚丙烯腈纤维的含碳芳族聚酰胺纤维共混物的轻质织物

(57) 摘要

一种适用于电弧保护的热防护服制品，其包含织造织物，该织造织物包括包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线，其中25至100份的该芳族聚酰胺纤维含有0.5至20重量百分比的离散的均匀分散的碳颗粒，并且0至75份的该芳族聚酰胺纤维不含离散碳颗粒；该织物在6盎司/平方码(203克/平方米)或更小的基础重量下具有10cal/cm²或更大的ATPV、以及0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。

CN 109642347 B



1. 一种适用于电弧保护的热防护服制品,其包含织造织物,该织物包括包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线,其中,

a) 存在于这些纱线中的25至100重量份的该芳族聚酰胺纤维含有基于单根纤维中碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的离散碳颗粒,这些离散碳颗粒均匀地分散在该纤维中;并且

b) 存在于这些纱线中的0至75重量份的该芳族聚酰胺纤维不含离散碳颗粒;

该织物在6盎司/平方码(203克/平方米)或更小的基础重量下具有 10cal/cm^2 或更大的ATPV、以及0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。

2. 如权利要求1所述的制品,其中a) 中的芳族聚酰胺纤维以25至50份的量存在,并且b) 中的芳族聚酰胺纤维以50至75份的量存在。

3. 如权利要求1或2所述的制品,其中这些包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线包含基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的8至85重量份的芳族聚酰胺纤维。

4. 如权利要求3所述的制品,其中这些包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线包含基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的25至45重量份的芳族聚酰胺纤维。

5. 如权利要求1所述的制品,其中这些纱线中的该芳族聚酰胺纤维包含间位芳族聚酰胺纤维和对位芳族聚酰胺纤维的混合物。

6. 如权利要求5所述的制品,其中间位芳族聚酰胺纤维与对位芳族聚酰胺纤维的重量比范围是从95:5至1:1。

7. 如权利要求5或6所述的制品,其中该间位芳族聚酰胺是聚(间苯二甲酰间苯二胺)。

8. 如权利要求5或6所述的制品,其中该对位芳族聚酰胺是聚(对苯二甲酰对苯二胺)。

9. 如权利要求1或2所述的制品,其中这些包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线包含基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的15至75重量份的改性聚丙烯腈纤维。

10. 如权利要求9所述的制品,其中这些包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线包含基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的55至75重量份的改性聚丙烯腈纤维。

11. 如权利要求1或2所述的制品,其中该织物具有0.5至3重量百分比的碳颗粒的总含量。

12. 如权利要求1或2所述的制品,其中a) 中的芳族聚酰胺纤维包含0.5至6重量百分比的碳颗粒。

13. 如权利要求1或2所述的制品,其具有186克/平方米或更小的基础重量。

14. 如权利要求13所述的制品,其具有170克/平方米或更小的基础重量。

含有包含改性聚丙烯腈纤维的含碳芳族聚酰胺纤维共混物的轻质织物

背景技术

[0001] 技术领域.本发明涉及改性聚丙烯腈、间位芳族聚酰胺、和对位芳族聚酰胺纤维的纤维共混物,以及为工人提供电弧保护的由此类共混物制成的纱线、织物和制品。

[0002] 相关技术的说明.工业工人和其他可能暴露于电弧等的人员需要防护服和由耐热织物制成的制品。在保持保护性能的同时,这些保护制品的有效性的任何增加或这些制品的舒适性的任何增加都是受欢迎的。

[0003] 碳颗粒已经被用作纤维着色中的纺入颜料,碳的黑色在产生深色调上是有效的。

[0004] 授予Zhu等人的美国专利号7,065,950和7,348,059披露了用于电弧和火焰保护的含有改性聚丙烯腈、对位芳族聚酰胺、和间位芳族聚酰胺纤维的纱线、织物、和服装。当已经发现这些纤维共混物在电弧保护中是非常有用的时候,电弧保护的任何改进都是受欢迎的,因为它可以潜在地挽救生命。特别地,用较轻基础重量织物制成的制品是希望的,因为这些制品是更舒适的并且在穿着者身上提供更低的热应力。

发明内容

[0005] 本发明涉及一种适用于电弧保护的热防护服制品,其包含织造织物,该织物包括包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线,其中25至100份的存在于这些纱线中的该芳族聚酰胺纤维含有基于单根纤维中的碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的离散碳颗粒,这些离散碳颗粒均匀分散在该纤维中;并且存在于这些纱线中的0至75份的该芳族聚酰胺纤维不含离散碳颗粒;该织物在6盎司/平方码(203克/平方米)或更小的基础重量下具有 $10\text{cal}/\text{cm}^2$ 或更大的ATPV、以及0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。

附图说明

[0006] 图1示出了在由要求保护的短纤维的均匀共混物制成的织物的电弧性能与基础重量之间的关系。

具体实施方式

[0007] 本发明涉及由织物制成的适用于电弧保护的轻质制品,该织物具有组合的 $10\text{cal}/\text{cm}^2$ 或更大的电弧热性能值(ATPV)以及6盎司/平方码(203克/平方米)或更小的基础重量。该织物包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维,该芳族聚酰胺纤维具有分散在其中的离散碳颗粒,并且该纤维具有0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。

[0008] 特别地,本发明涉及一种适用于电弧保护的热防护服制品,其包含织造织物,该织物包括包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线,其中,

[0009] a) 存在于这些纱线中的25至100份的该芳族聚酰胺纤维含有基于单根纤维中碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的离散碳颗粒,这些离散碳颗粒均匀地分散在该纤维中;并且

[0010] b) 存在于这些纱线中的0至75份的该芳族聚酰胺纤维不含离散碳颗粒;

[0011] 该织物在6盎司/平方码(203克/平方米)或更小的基础重量下具有 10cal/cm^2 或更大的ATPV、以及0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。在一些实施例中,a)中的芳族聚酰胺纤维以25至50份的量存在,并且b)中的芳族聚酰胺纤维以50至75份的量存在。

[0012] 此轻质制品在为工人和其他人员提供电弧保护上是有用的。电弧闪光是由电弧引起的爆炸性能量释放。电弧典型地涉及数千伏特和数千安培的电流,从而使服装暴露于强烈的入射热和辐射能量。为了给穿着者提供保护,防护衣制品必须抵抗这种入射能量直到穿着者的传递。人们一直认为,当防护衣制品吸收一部分入射能量同时抵抗所谓的“破裂(break-open)”时,这种情况最好。在“破裂”期间,在制品中形成洞。因此,已经设计了用于电弧保护的防护制品或服装,以避免或最小化服装中任何织物层的破裂。

[0013] 已经发现,通过在耐火且热稳定的纤维的聚合物中添加小量的离散碳颗粒,可以将织物和服装的电弧性能提高约几乎两倍。如本文使用的,耐火的意指聚合物具有大于21并且优选大于25的极限氧指数;并且,术语“热稳定的”意指当以每分钟10摄氏度的速率加热至425摄氏度时,聚合物或纤维保持其重量的至少90%。特别地,在均匀纤维共混物或织物的基础上,当纤维共混物中离散碳颗粒的总量为基于共混物中纤维总量的0.1至3重量百分比时,可以发现这种显著的改进。在一些优选实施例中,纤维共混物中离散碳颗粒的总量为基于共混物中纤维总量的0.5至3重量百分比。

[0014] 图1说明了由改性聚丙烯腈和芳族聚酰胺纤维的组合制成的织物的电弧热性能值(ATPV),其中该芳族聚酰胺纤维中的一些进一步包含小量的离散碳颗粒。在织物重量的基础上,当织物中离散碳颗粒的总量为基于织物中纤维总量的0.1至3重量百分比时,已发现显著的改进。即使在非常低的负载下,这些碳颗粒的存在也可以对如通过ATPV测量的织物电弧性能具有显著影响。对于织物中大于约0.5重量百分比的碳颗粒量发现最佳性能,对于具有约0.75重量百分比或更高碳颗粒的织物,存在 12cal/cm^2 或更高的优选的性能,特别希望的范围是织物中0.75至2重量百分比的碳颗粒。

[0015] 出于本文的目的,术语“纤维”被定义为在垂直于其长度的横截面上具有高的长宽比的相对柔性、宏观上均匀的主体。取决于聚合物和其加工,该纤维截面可以是任何形状,但是典型地是圆形或豆形。而且,此类纤维优选具有通常实心的横截面,以在纺织品用途中具有足够的强度;即,这些纤维优选地没有明显空隙或没有大量令人讨厌的空隙。

[0016] 如本文使用的,术语“短纤维”是指切割成希望长度或拉伸断裂的纤维,或被制成具有当与连续长丝相比时在垂直于其长度的横截面上具有低的长宽比的纤维。将人造短纤维切割或制成适合于在例如棉、羊毛或精纺纱线纺纱设备上加工的长度。短纤维可以具有(a)基本上均匀的长度、(b)可变长度或随机长度、或(c)短纤维的子集具有基本上均匀的长度,并且其他子集中的短纤维具有不同的长度,其中混合在一起的子集中的短纤维形成基本上均匀的分布。

[0017] 在一些实施例中,合适的短纤维具有从1至30厘米(0.39至12英寸)的切割长度。在一些实施例中,合适的短纤维具有2.5至20cm(1至8英寸)的长度。在一些优选的实施例中,通过短纤维工艺制成的短纤维具有6cm(2.4英寸)或更小的切割长度。在一些优选的实施例中,通过纤维工艺制成的短纤维具有1.9至5.7cm(0.75至2.25英寸)的短纤维长度,特别优选3.8至5.1cm(1.5至2.0英寸)的纤维长度。对于长纤维、精纺或毛纺系统纺丝,优选具有高达16.5cm(6.5英寸)长度的纤维。

[0018] 这些短纤维可以通过任何方法制成。例如,这些短纤维可以使用旋转切割机或闸刀切割机从连续的直纤维上切割,得到直的(即,非卷曲的)短纤维,或者另外从沿着短纤维的长度具有锯齿形卷曲的卷曲连续纤维切割,卷曲(或重复弯曲)频率优选不超过8个卷曲/厘米。优选地,短纤维具有卷曲。

[0019] 这些短纤维也可以通过拉伸断裂连续纤维而形成,从而得到具有起到卷曲作用的变形部分的短纤维。拉伸断裂的短纤维可以通过在拉伸断裂操作期间断开连续长丝的丝束或束来制成,这些连续长丝具有一个或多个规定距离的断裂区,产生随机可变质量的纤维,这些纤维具有由断裂区调节控制的平均切割长度。

[0020] 纺成短纤纱可以使用本领域公知的传统长短绒环锭纺纱工艺由短纤维制成。然而,这并不旨在限制环锭纺纱,因为纱线也可以使用喷气式纺纱、开端式纺纱以及将短纤维转化为可用纱线的许多其他类型的纺纱来纺纱。纺成短纤纱也可以通过使用拉伸断裂丝束成条短纤维工艺直接拉伸制成。通过传统的拉伸断裂工艺形成的纱线中的短纤维典型地具有高达18cm(7英寸)长的长度;然而,通过拉伸断裂制成的纺成短纤纱也可以通过例如PCT专利申请号WO 0077283中所述的方法具有高达约50cm(20英寸)的最大长度的短纤维。拉伸断裂的短纤维通常不需要卷曲,因为拉伸断裂过程赋予纤维一定程度的卷曲。

[0021] “纤维共混物”意指两种或更多种短纤维类型以任何方式的组合。优选地,短纤维共混物是“均匀共混物”,意味着共混物中的各种短纤维形成相对均匀的纤维混合物。在一些实施例中,在短纤维纱线纺丝之前或与之同时将短纤维类型共混,使得各种短纤维均匀地分布在短纤维纱线束中。在一些实施例中,该均匀共混物基本上由改性聚丙烯腈短纤维、间位芳族聚酰胺短纤维、和对位芳族聚酰胺短纤维组成。在一些实施例中,该均匀共混物基本上由改性聚丙烯腈短纤维、间位芳族聚酰胺短纤维、对位芳族聚酰胺短纤维以及非常小量的抗静电纤维组成。在一些优选实施例中,该均匀共混物仅由改性聚丙烯腈短纤维、间位芳族聚酰胺短纤维、对位芳族聚酰胺短纤维和抗静电纤维组成。

[0022] 纤维共混物(包括短纤维的均匀共混物)可以通过切割机共混不同纤维的股线或丝束或通过共混不同的纤维束和形成均匀共混物领域中已知的其他手段制成。例如,可以在使短纤维纱线纺丝之前或同时共混两种或更多种不同短纤维类型的纱条,使得各种短纤维作为短纤维纱线束中的均匀共混物均匀地分布。

[0023] 该共混物任选含有抗静电纤维。一种合适的纤维是熔纺的热塑性抗静电纤维,其量为1至3重量百分比,如授予De Howitt的美国专利号4,612,150和/或授予Hull的美国专利号3,803,453中所述的那些。虽然这些纤维含有炭黑,但这些纤维对电弧性能的影响可以忽略不计,因为纤维聚合物不具有阻燃性和热稳定性的组合;即,纤维聚合物没有组合地具有大于21的LOI,并且当以每分钟10摄氏度的速率加热到425摄氏度时,它不保持其重量的至少90%。事实上,当以每分钟10摄氏度的速率加热到425摄氏度时,这种热塑性抗静电纤维损失超过35重量百分比。出于本文的目的,并且为了避免任何混淆,以重量百分比计的离散碳颗粒的总含量基于纤维共混物的总重量,不包括任何少量的抗静电纤维。

[0024] “纱线”意指纺成或捻合在一起形成连续股线的纤维集合。纺成短纤纱可以由具有或多或少捻度的短纤维形成。如本文所用的,纱线通常是指本领域已知的单纱,其是适合于诸如编织和针织的操作的最简单的纺织材料股线;或合股纱线或股纱。当捻度存在于单纱中时,它都在相同的方向上。如本文使用的,短语“合股纱线”和“股纱”可以互换使用,并且

是指加捻或合股在一起的两根或更多根纱线,即单纱。

[0025] 在一些实施例中,纤维共混物、织物、和制品优选具有以1976CIELAB色标计的50或更大的明度坐标或“L*”值。一些实施例在可见光波长(380至780nm)内也具有20%或更高的光谱反射率。织物的颜色可以使用分光光度计(也称为色度计)测量,它提供代表所测量项目的颜色的各种特征和光谱反射率的三个标度值“L*”、“a*”、和“b*”。在色标上,较低的“L*”值通常指示较深的颜色,白色具有大约或接近100的值,并且黑色具有大约或接近0的值。在其天然状态和任何着色之前,聚(间苯二甲酰间苯二胺)纤维具有略微灰白色的颜色,当使用比色计测量时,其具有约80或更高的“L*”值。进一步包含0.5至20重量百分比的离散碳颗粒的聚(间苯二甲酰间苯二胺)纤维具有黑色,当使用比色计测量时,其具有约20或更小的范围的“L*”值。在一些实施例中,这些织物和制品具有从约40至90、优选50至90范围的“L*”值。

[0026] 该织物包含包括由改性聚丙烯腈聚合物制成的纤维和由芳族聚酰胺聚合物制成的纤维的组合。改性聚丙烯腈聚合物意指,优选地该聚合物是包含30至70重量百分比的丙烯腈以及70至30重量百分比的含卤素的乙烯基单体的共聚物。该含卤素的乙烯基单体是至少一种选自例如氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯、偏二溴乙烯等中的单体。

[0027] 在一些实施例中,该改性聚丙烯腈共聚物是与偏二氯乙烯组合的丙烯腈的那些。在一些实施例中,该改性聚丙烯腈共聚物此外具有一种或多种锑氧化物。在一些优选的实施例中,该改性聚丙烯腈共聚物具有小于1.5重量百分比的一种或多种锑氧化物,或者该共聚物完全没有锑。非常低的锑含量的聚合物和无锑的聚合物可以通过限制在制造期间加入到该共聚物中的任何锑化合物的量或完全消除任何锑化合物来制造。用于改性聚丙烯腈聚合物(包括可以以这种方式改性的那些)的代表性方法公开于美国专利号3,193,602(具有2重量百分比的三氧化锑);美国专利号3,748,302(用以至少2重量百分比并且优选地不大于8重量百分比的量存在的各种锑氧化物制造);以及美国专利号5,208,105和5,506,042(具有8至40重量百分比的锑化合物)中。

[0028] 在一些实施例中,该改性聚丙烯腈聚合物具有至少26的LOI。在一个优选的实施例中,该改性聚丙烯腈聚合物具有至少26的LOI,同时还是无锑的。在一些实施例中,该改性聚丙烯腈纤维不含离散碳颗粒,这意味着该纤维不含如本文所定义的碳颗粒。

[0029] 在一个有可能的实施例中,该改性聚丙烯腈纤维可以进一步含有至少一种不是炭黑的均匀分散的颜料。如果存在,这种或此类颜料可以帮助掩蔽在该均匀共混物中的其他短纤维中的碳颗粒的存在。在一些实施例中,该至少一种掩蔽颜料以5至25重量百分比的量存在于该改性聚丙烯腈聚合物组合物中。在一些其他实施例中,该至少一种掩蔽颜料以10至20重量百分比的量存在于该改性聚丙烯腈聚合物组合物中。一种特别优选的颜料是二氧化钛(TiO_2)。

[0030] 在一些实施例中,该织物含有15至75重量百分比的改性聚丙烯腈纤维。在一些其他实施例中,该织物含有55至75重量百分比的改性聚丙烯腈纤维。在一些优选实施例中,该织物含有至少20重量百分比的改性聚丙烯腈纤维。

[0031] 芳族聚酰胺聚合物意指其中至少85%酰胺(-CONH-)键被直接附接到两个芳香族环上的聚酰胺。实际上,添加剂可以与该芳族聚酰胺一起使用,并且已经发现,可以将最高按重量计多达10%的其他聚合物材料与该芳族聚酰胺共混,或者可以使用共聚物,这些共

聚物具有多达10%的替代该芳族聚酰胺的二胺的其他二胺或多达10%的替代该芳族聚酰胺的二酰氯的其他二酰氯。合适的芳族聚酰胺纤维被描述于Man-Made Fibers--Science and Technology, Volume 2, Section titled Fiber-Forming Aromatic Polyamides, page 297, W. Black et al., Interscience Publishers[人造纤维-科学与技术,第2卷,标题为形成纤维的芳香族聚酰胺的部分,第297页,W. Black等人,国际科学出版商],1968年中。芳族聚酰胺纤维还公开于美国专利号4,172,938;3,869,429;3,819,587;3,673,143;3,354,127;以及3,094,511中。

[0032] 对位芳族聚酰胺聚合物是其中酰胺键相对于彼此处于对位的芳族聚酰胺。优选地,对位芳族聚酰胺聚合物具有典型地至少约25的LOI。一种优选的对位芳族聚酰胺是聚(对苯二甲酰对苯二胺)。

[0033] 间位芳族聚酰胺聚合物是其中酰胺键相对于彼此处于间位的芳族聚酰胺。优选地,间位芳族聚酰胺聚合物具有典型地至少约25的LOI。一种优选的间位芳族聚酰胺是聚(间苯二甲酰间苯二胺)。

[0034] 在一些实施例中,间位芳族聚酰胺纤维具有至少20%并且更优选至少25%的最小结晶度。出于说明的目的,由于易于形成最终纤维,实际的结晶度上限为约50% (尽管认为更高的百分比是合适的)。总体上,结晶度将是在从25%至40%的范围内。间位芳族聚酰胺纤维的结晶度可以通过两种方法之一来确定。无空隙纤维采用第一种方法,而第二种方法用于不完全没有空隙的纤维。通过首先使用良好的基本上无空隙的样品产生结晶度的线性校准曲线来确定第一种方法中间位芳族聚酰胺的结晶度百分比。对于此类无空隙样品,比容(1/密度)可以与使用两相模型的结晶度直接相关。在密度梯度柱中测量样品的密度。测量通过x射线散射法确定为非结晶的间位芳族聚酰胺膜,并且发现其具有1.3356g/cm³的平均密度。然后由x射线晶胞的尺寸确定完全结晶的间位芳族聚酰胺样品的密度为1.4699g/cm³。一旦确定了这些0%和100%结晶度终点,就可以从这种线性关系确定任何已知密度的无空隙实验样品的结晶度:

$$(1/\text{非结晶密度}) - (1/\text{实验密度})$$

$$\text{[0035] 结晶度} = \frac{(1/\text{非结晶密度}) - (1/\text{实验密度})}{(1/\text{非结晶密度}) - (1/\text{全结晶密度})}$$

$$(1/\text{非结晶密度}) - (1/\text{全结晶密度})$$

[0036] 由于许多纤维样品并非完全没有空隙,拉曼光谱是确定结晶度的首选方法。由于拉曼测量对空隙含量不敏感,因此在1650⁻¹cm处的羰基伸缩的相对强度可以用于确定任何形式的间位芳族聚酰胺的结晶度,无论是否有空隙。为了实现这一点,使用其结晶度已经预先确定并且由如上所述的密度测量已知的最小空隙样品得出了结晶度与在1650cm⁻¹处的羰基伸缩强度(标准化为在1002cm⁻¹处的环拉伸模式的强度)之间的线性关系。以下经验关系(取决于密度校准曲线)是使用Nicolet型号910FT-拉曼光谱仪得出的结晶度百分比:

$$100.0 \times (I(1650 \text{ cm}^{-1}) - 0.2601)$$

$$\text{[0037] 结晶度\%} = \frac{0.1247}{100.0 \times (I(1650 \text{ cm}^{-1}) - 0.2601)}$$

$$0.1247$$

[0038] 其中I(1650cm⁻¹)是该点处的间位芳族聚酰胺样品的拉曼强度。使用该强度,由该

等式计算实验样品的结晶度百分比。

[0039] 间位芳族聚酰胺纤维,当从溶液中纺成,淬灭,并使用低于玻璃化转变温度的温度进行干燥(无需额外的热量或化学处理)时,仅产生微量的结晶度。当使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%的结晶度百分比。这些具有低结晶度的纤维被认为是无定形的间位芳族聚酰胺纤维,其可以通过使用热或化学方法进行结晶。通过在聚合物的玻璃化转变温度下或高于聚合物的玻璃化转变温度的热处理可以提高结晶度水平。典型地通过在张力下使纤维与加热辊接触足够的时间来施加这种热量,以赋予纤维希望量的结晶度。

[0040] 间位芳族聚酰胺纤维的结晶度水平也可以通过化学处理来增加,并且在一些实施例中,这包括在将纤维掺入织物之前对纤维进行着色、染色或模拟染色的方法。一些方法公开在例如美国专利4,668,234;4,755,335;4,883,496;和5,096,459中。染料助剂(也称为染料载体)可以用于帮助增加芳族聚酰胺纤维的染料吸收。有用的染料载体包括芳基醚、苯甲醇或苯乙酮。

[0041] 在一些实施例中,该织物含有8至85重量百分比的芳族聚酰胺纤维。在一些实施例中,该织物含有30至85重量百分比的芳族聚酰胺纤维。在一些其他实施例中,该织物含有30至60重量百分比的芳族聚酰胺纤维。在一些优选实施例中,为了最佳电弧性能,该织物含有40重量百分比或更少的芳族聚酰胺纤维。该织物或制品具有包含改性聚丙烯腈纤维和芳族聚酰胺纤维的纱线,并且在一些实施例中,这些纤维具有基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的8至85重量份的芳族聚酰胺纤维。在一些实施例中,这些纱线具有基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的25至45重量份的芳族聚酰胺纤维。在一些实施例中。在一些实施例中,这些纱线具有基于该纱线中的芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的量的25至40重量份的芳族聚酰胺纤维。

[0042] 而且,在一些优选的实施例中,该芳族聚酰胺纤维是对位芳族聚酰胺纤维如聚(对苯二甲酰对苯二胺)纤维和间位芳族聚酰胺纤维如聚(间苯二甲酰间苯二胺)纤维二者的组合。当这两种芳族聚酰胺纤维存在时,该织物中间位芳族聚酰胺纤维与对位芳族聚酰胺纤维的比优选是在从95:5至1:1的范围。

[0043] 此外,存在于该织物中的25至100份的芳族聚酰胺纤维含有基于单根纤维中碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的离散碳颗粒。这些碳颗粒均匀地分散在该纤维中。此外,存在于该织物中的0至75份的芳族聚酰胺纤维不含离散碳颗粒。在一些实施例中,含有0.5至20重量百分比的离散碳颗粒的芳族聚酰胺纤维以25至50份的量存在,并且存在于该织物中的不含离散碳颗粒的芳族聚酰胺纤维以50至75份的量存在。

[0044] 在一些优选的制品和织物中,基于芳族聚酰胺纤维和改性聚丙烯腈纤维的总量的优选的纤维的量是25至45重量百分比的芳族聚酰胺纤维和55至75重量百分比的改性聚丙烯腈纤维,其中25至45重量百分比的芳族聚酰胺纤维是15至25重量百分比的具有碳颗粒的间位芳族聚酰胺纤维和10至20重量百分比的不含碳颗粒的对位芳族聚酰胺纤维。

[0045] 含碳颗粒的纤维的量是使得该织物具有基于芳族聚酰胺纤维中的碳颗粒的量和该织物的总重量的0.1至3重量百分比的离散碳颗粒的总含量。在一些实施例中,存在于该织物中的芳族聚酰胺纤维含有基于单根纤维中碳颗粒的量的2至5重量百分比的离散碳颗粒。

[0046] 短语“均匀分散在该纤维中”意指碳颗粒可以在纤维中的轴向和径向上都均匀分布的纤维中找到。据信实现这种均匀分布的一种方法是通过纺丝(通过湿法或干法纺丝)含有碳颗粒的聚合物溶液。

[0047] 已经发现,对于希望的电弧性能或电弧热性能值(ATPV)而言,含碳颗粒的芳族聚酰胺纤维包含基于单根纤维中的碳颗粒的量的0.5至20重量百分比的离散碳颗粒。在一些实施例中,基于单根纤维中的碳颗粒的量,含碳颗粒的芳族聚酰胺纤维包含0.5至10重量百分比的离散碳颗粒;在一些实施例中,基于单根纤维中的碳颗粒的量,含碳颗粒的芳族聚酰胺纤维包含0.5至6重量百分比的离散碳颗粒。在一些其他实施例中,希望在含碳颗粒的芳族聚酰胺纤维中具有基于单根纤维中的碳颗粒的量的5至10重量百分比的离散碳颗粒。在一个优选的实施例中,含碳颗粒的芳族聚酰胺纤维包含0.5至3.0重量百分比的离散碳颗粒。

[0048] 如纤维中存在的,碳颗粒具有10微米或更小、优选平均0.1至5微米的平均粒度;在一些实施例中,优选0.5至3微米的平均粒度。在一些实施例中,0.1至2微米的平均粒度是希望的;并且在一些实施例中,优选0.5至1.5微米的平均粒度。碳颗粒包括诸如由重质石油产品和植物油的不完全燃烧产生的炭黑等的物质。炭黑是具有比烟灰更高但比活性碳更低的表面积与体积比的次晶碳的形式。它们典型地通过在经由纺丝形成纤维之前将碳颗粒添加到纺丝原液中而掺入纤维中。

[0049] 基本上任何可商购的炭黑都可用于将离散碳颗粒供应到芳族聚酰胺聚合物组合物中。它们典型地通过在经由纺丝形成纤维之前将碳颗粒添加到纺丝原液中而掺入纤维中。在一个优选的实践中,首先制备炭黑在聚合物溶液、优选芳族聚酰胺聚合物溶液中的分开的稳定分散体,并且然后研磨分散体以获得均匀的颗粒分布。优选在纺丝之前将此分散体注入芳族聚酰胺聚合物溶液中。

[0050] 在一个实施例中,该织造织物可以由包含如本文描述的短纤维的均匀共混物的纺成短纤纱制成。“编织”织物意指通常通过将经纱或纵向纱线与纬纱或横向纱线相互交织而在织机上形成的织物,以产生任何织物组织,如平纹组织、破斜纹组织(crowfoot weave)、方平组织、缎纹组织、斜纹组织等。平纹和斜纹组织被认为是在行业内使用的最常见的织物,并且在许多实施例中是优选的。

[0051] 在一些特别有用的实施例中,该织造织物可以用于制造耐电弧和阻燃的服装。在一些实施例中,服装可以具有基本上一层由纺成短纤纱制成的防护织物。这种类型的服装包括在诸如在其中可能发生极端热事件的化学加工工业或工业或电气设施的情况下可以穿着的连身衣、工作服、裤子、衬衫、手套、袖子等。在一个优选的实施例中,服装由包含本文所述的短纤维的均匀共混物的纱线的织物制成。

[0052] 这种类型的防护制品或服装包括工业人员(例如电工和过程控制专家以及可能在电弧潜在环境中工作的其他人)使用的防护性外套、夹克、连身衣、工作服、兜帽等。在优选实施例中,防护服是外套或夹克,包括在需要在电气面板或变电站上工作时通常在衣服和其他防护装备上使用的四分之三长度的外套。

[0053] 诸位发明人已经发现,在间位芳族聚酰胺纤维中添加碳颗粒允许织物的基础重量显著降低,同时保持相当的电弧性能。特别地,将碳颗粒加入芳族聚酰胺纤维中使得用单个织物层制成的防护制品或服装具有大于 2cal/cm^2 的ATPV,其是如通过电弧评级的两种常见

类别评级系统中的任一种测量的至少为2级电弧等级或更高。在一些实施例中,这些服装具有 2.2cal/cm^2 或更高的ATPV。

[0054] 许多常规电弧保护织物是大于6.5盎司/平方码(220克/平方米)或更大。诸位发明人已经发现,使用由分散在其中的离散碳颗粒制成的芳族聚酰胺纤维以非常低的碳颗粒负载提供出人意料出色的电弧性能。特别地,已经发现,在织物中存在仅约0.1至3重量百分比的碳颗粒的总质量含量产生出人意料地电弧性能结果,并且使得在6盎司/平方码(203克/平方米)或更小的基础重量下具有 10cal/cm^2 或更大的ATPV的织物或制品成为可能。在一些实施例中,已经发现具有5.5盎司/平方码(186克/平方米)或更小的基础重量的织物或制品的出人意料地出色的电弧性能。在一些实施例中,已经发现具有5.0盎司/平方码(170克/平方米)或更小的基础重量的织物或制品的出人意料地出色的电弧性能。

[0055] 国家消防协会(NFPA)有4个不同的级别,其中第1级具有最低性能并且第4级具有最高性能。在NFPA 70E系统下,级别1、2、3和4分别对应于织物通过每平方厘米4、8、25和40卡路里的最小阈值热通量。国家电气安全法规(NESC)还有具有3个不同级别的评级系统,其中第1级具有最低性能并且第3级具有最高性能。在NESC系统下,级别1、2和3分别对应于通过织物每平方厘米4、8和12卡路里的最小阈值热通量。因此,如根据标准设定方法ASTM F1959或NFPA 70E测量的,具有2级电弧等级的织物或服装可以承受8卡路里/平方厘米的热通量。

[0056] 测试方法

[0057] 耐电弧性。本发明织物的耐电弧性是根据ASTM F-1959-99“用于确定衣服材料的电弧热性能值的标准试验方法”确定的。优选地,本发明的织物具有至少0.8并且更优选至少2卡路里/平方厘米/盎司/平方码的耐电弧性(ATPV)。

[0058] 热重分析(TGA)。当以每分钟10摄氏度的速率加热到425摄氏度时,保持其重量的至少90%的纤维可以使用自特拉华州纽瓦克市的TA仪器公司(TA Instruments)(沃特世公司(Waters Corporation)的一个部门)的Model 2950热重分析仪(TGA)来测定。TGA给出了样品重量损失与升高的温度的扫描。使用TA通用分析程序,可以在任何记录的温度下测量重量损失百分比。程序曲线由以下各项组成:在50°C下平衡样品;将温度以从10°C/分钟从50°C升温至1000°C;使用空气作为气体,以10ml/分钟进行供应;并且使用500微升陶瓷杯(PN 952018.910)样品容器。具体的测试程序如下。使用TA Systems 2900控制器上的TGA屏幕对TGA进行编程。输入样品ID并选择每分钟20度的计划升温程序。使用仪器的去皮重功能对空样品杯进行去皮。将纤维样品切成约1/16英寸(0.16cm)长度,并用样品松散地填充样品盘。样品重量应在10至50mg的范围内。TGA具有平衡,因此不必预先确定精确的重量。没有样品应该在盘外。将填充的样品盘装载到平衡线上,确保热电偶靠近盘的顶部边缘但不接触它。将炉子升高到盘上方并开始TGA。程序完成后,TGA将自动降低炉子,移出样品盘,并且进入冷却模式。然后使用TA Systems 2900通用分析程序来分析并生成温度范围内的重量损失百分比的TGA扫描。

[0059] 极限氧指数。本发明织物的极限氧指数(LOI)根据ASTM G-125-00“用于测量气体氧化剂中液体和固体材料火焰限值的标准测试方法”来测定。

[0060] 颜色测量。用于测量颜色和光谱反射的系统是1976CIELAB色标(由国际照明委员会(Commission Internationale de l'Eclairage)开发的L*-a*-b*系统)。在CIE“L*-a*-

b*”系统中,颜色被看作是三维空间中的点。“L*”值是明度坐标,其中高值是最亮的,“a*”值是红色/绿色坐标,其中“+a*”指示红色色调并且“-a*”指示绿色色调,并且“b*”值是黄色/蓝色坐标,其中“+b*”指示黄色色调并且“-b*”指示蓝色色调。分光光度计用于测量呈如所指示的纤维胀泡(puff)或织物或服装形式的样品的颜色。特别地,使用Hunter Lab UltraScan®PRO分光光度计,包括10度观察器和D65光源的工业标准。这里使用的色标使用带有星号的CIE(“L*-a*-b*”)色标的坐标,与被指定的没有星号的(“L-a-b”)旧的亨特色标的坐标截然不同。

[0061] 碳颗粒的重量百分比。在制造纤维时,纤维中的标称炭黑量由成分的简单质量平衡确定。制造纤维后,纤维中存在的炭黑量可以通过以下来确定:测量纤维样品的重量,通过将聚合物溶解在不影响炭黑颗粒的合适溶剂中来去除纤维,洗涤剩余的固体以去除任何非碳的无机盐,并称量剩余的固体。一种具体方法包括称量约1克待测试的纤维、纱线或织物,并将该样品在105°C的烘箱中加热60分钟以去除任何水分,然后将样品放入干燥器中以冷却至室温,然后称量样品以得到精度为0.0001克的初始重量。然后将样品置于带有搅拌器的250ml平底烧瓶中,并加入150ml的合适溶剂,例如96%硫酸。然后将烧瓶置于具有冷水冷凝器的组合搅拌器/加热器上,该冷水冷凝器以足够的流量操作以防止任何烟雾离开冷凝器顶部。然后在搅拌的同时施加热量,直到纱线完全溶解在溶剂中。然后将烧瓶从加热器中移出并使其冷却至室温。然后使用Millipore真空过滤单元和去皮的0.2微米PTFE滤纸对烧瓶内含物进行真空过滤。去除真空,并且然后用25ml另外的溶剂冲洗烧瓶,该溶剂也通过该过滤器。然后将Millipore单元从真空烧瓶中取出并在新的干净玻璃真空烧瓶上重置。通过真空,滤纸上的残余物用水洗涤,直到滤液上的pH纸检查表明洗涤水为中性。然后最后用甲醇洗涤残余物。将带有残余物样品的滤纸移出,放入碟中,并在105°C的烘箱中加热以干燥20分钟。将其中带有残余物样品的滤纸放入干燥器中以冷却至室温,然后称量带有残余物样品的滤纸,以得到精确度为0.0001克的最终重量。从带有残余物样品的滤纸的重量中减去过滤器的重量。然后将该重量除以纱线或纤维或织物的初始重量并乘以100。这将给出纤维、纱线或织物中炭黑的重量百分比。

[0062] 粒度。碳粒度可以使用ASTM B822-10—“用于通过光散射的金属粉末和相关化合物的粒度分布的标准测试方法”的通用规定进行测量。

[0063] 颜料的重量百分比。在制造纤维时,纤维中非炭黑的标称颜料量由成分的简单质量平衡确定。在制造纤维之后,纤维中存在的颜料的量可以通过测量纤维样品的重量、灰化样品并称量剩余固体以计算重量百分比的通用方法来确定。用于确定纤维样品中TiO₂量的一种具体方法包括称取约5克待测纤维,并将样品在105°C的烘箱中加热60分钟以去除任何水分,然后将样品放入干燥器约15分钟以冷却至室温。然后将合成石英坩埚放入在800°C下操作15分钟的马弗炉中,此后将其取出并使其在干燥器中冷却15分钟。然后将坩埚称重至0.0001克的精度。还将干燥的纱线样品称重至0.0001克的精度以获得其初始重量。将干燥的纱线样品放入坩埚中,并且然后将带有样品的坩埚放入在800°C下操作的马弗炉中持续60分钟。然后取出坩埚并置于干燥器中以冷却15分钟,此后将最终样品加坩埚称重至0.0001克的精度。然后通过首先从最终样品加坩埚的重量中减去坩埚的重量并且然后将该量除以纤维样品的初始重量、然后乘以100来计算TiO₂的量。这提供了以重量百分比计的TiO₂的量。

[0064] 收缩率。为了测试在高温下的纤维收缩率,待测试的复丝纱线样品的两端用紧结系在一起,使得圈的总内部长度约为1米长。然后将圈拉紧直至绷紧,并将圈的加倍长度测量到最接近0.1cm。然后将纱线圈在185摄氏度的烘箱中悬挂30分钟。然后使纱线圈冷却,将其重新拉紧并重新测量加倍的长度。然后由圈的线性长度的变化计算收缩率百分比。

[0065] 实例

[0066] 在下面的实例中,除非另有说明,否则天然间位芳族聚酰胺纤维是无定形或非结晶的聚(间苯二甲酰间苯二胺) (MPD-I) 纤维,并且天然对位芳族聚酰胺纤维是聚(对苯二甲酰对苯二胺) (PPD-T);这两者都不含碳颗粒,即,它们不含任何添加的炭黑。黑色间位芳族聚酰胺纤维是结晶的MPD-I纤维,其进一步含有碳颗粒或炭黑。黑色对位芳族聚酰胺纤维是用颜料混合物制成以模仿黑色的PPD-T纤维,但这种PPD-T纤维也不含离散碳颗粒或炭黑。改性聚丙烯腈纤维是具有6.8%的锑的ACN/聚偏二氯乙烯共聚物。

[0067] 均匀共混物(和织物中的)的碳(百分比)的计算的总量百分比是基于含碳黑色间位芳族聚酰胺纤维中碳颗粒的重量(具有标称2.1重量百分比的碳)除以总纤维共混物的重量,乘以100。

[0068] 对照实例

[0069] 制备呈清棉机共混物纱条形式的短纤维的均匀共混物,其具有18重量百分比的天然间位芳族聚酰胺纤维、18重量百分比的对位芳族聚酰胺纤维、和64重量百分比的改性聚丙烯腈纤维,并且然后使用棉系加工和喷气纺纱机制成纺成短纤纱。所得纱线为21特克斯(28棉支数)单纱。然后将两根单纱在合股机上合股,以制成具有10圈/英寸的合股捻度的双股纱线。

[0070] 然后将该纱线用作织物的经纱和纬纱,该织物在经面的2x1斜纹构造的梭织机上进行编织。该坯布斜纹织物具有每cm约31经密×18纬密(77经密×52纬密/英寸)的构造和220g/m²(6.5盎司/码²)的基础重量。然后将织物进行电弧测试,并且结果在表1中示出。

[0071] 实例1

[0072] 制备呈清棉机共混物纱条形式的短纤维的均匀共混物,其具有18重量百分比的含碳黑色间位芳族聚酰胺纤维、18重量百分比的不含碳黑色对位芳族聚酰胺纤维和64重量百分比的改性聚丙烯腈纤维,并且然后使用棉系加工和喷气纺纱机制成纺成短纤纱。所得纱线为21特克斯(28棉支数)单纱。然后将两根单纱在合股机上合股,以制成具有10圈/英寸的合股捻度的双股纱线。

[0073] 然后将该纱线作织物的经纱和纬纱,该织物在经面的2x1斜纹构造的梭织机上进行编织。该坯布斜纹织物具有每cm约31经密×18纬密(77经密×52纬密/英寸)的构造和220g/m²(6.5盎司/码²)的基础重量。将织物进行电弧测试,并且结果在表1中示出。在该共混物中仅添加0.38重量百分比的碳颗粒,织物的电弧性能提高了几乎90%。

[0074] 实例2

[0075] 重复实例1以制备织物;然而,18重量百分比的不含碳的黑色对位芳族聚酰胺纤维被18重量百分比的天然对位芳族聚酰胺纤维替换。将织物进行电弧测试,并且结果在表1中示出。此样品的碳颗粒重量百分比和电弧性能与实例1相同,证实了不含碳黑色对位芳族聚酰胺纤维对于电弧性能没有影响。

[0076] 实例3

[0077] 重复实例1以制备织物;然而,所使用的短纤维的均匀共混物是38重量百分比的含碳黑色间位芳族聚酰胺纤维、18重量百分比的不含碳黑色对位芳族聚酰胺纤维、和44重量百分比的改性聚丙烯腈纤维。将织物进行电弧测试,并且结果在表1中示出。如可以看到的,具有非常小量的碳颗粒的MPD-I纤维当与改性聚丙烯腈纤维组合时对于电弧性能具有显著的积极作用。此外,实例1和2的电弧性能的比较说明了共混物中更多的改性聚丙烯腈纤维提高了电弧性能。

[0078] 表1

实例	黑色 MPD -I%	天然 MPD- I%	改性聚丙 烯腈%	黑色 PPD -T %	天然 PPD- T%	共混 物中 的碳 %	基础重 量, (盎司/ 码 ²) (g/m ²)	ATP V (cal/ cm ²)
对照		18	64		18	0	6.5 (220)	9.5
1	18		64	18		0.38	6.5 (220)	18
2	18		64		18	0.38	6.5 (220)	18
3	38		44	18		0.8	6.5 (220)	15.5

[0080] 实例4

[0081] 重复实例1以制成用于织造织物的具有相同组成的纱线;但是制成具有34的棉支数的更精细的单纱。这产生具有186g/m²(5.5盎司/码²)的基础重量的更低基础重量的坯布织物。将织物进行电弧测试,并且结果在表2中示出。

[0082] 实例5

[0083] 重复实例4,但制成具有36的棉支数的甚至更精细的单纱,产生具有173g/m²(5.1盎司/码²)的基础重量的甚至更低基础重量的坯布织物。将织物进行电弧测试,并且结果在表2中示出。

[0084] 表2

实例	纱线 大小, cc	基础 重量, 盎司/码 ² (g/m ²)	ATPV, cal/cm ²
对照	28.2	6.5 (220)	9.5
1	28/2	6.5 (220)	18

[0086]	4	34/2	5.5 (186)	13
	5	36/2	5.1 (173)	11.7

[0087] 表2说明了在间位芳族聚酰胺纤维中添加碳颗粒允许对照织物的基础重量显著降低,同时保持或改进电弧性能。图1说明了均具有相同纤维组成的实例1、4和5的织物的性能。

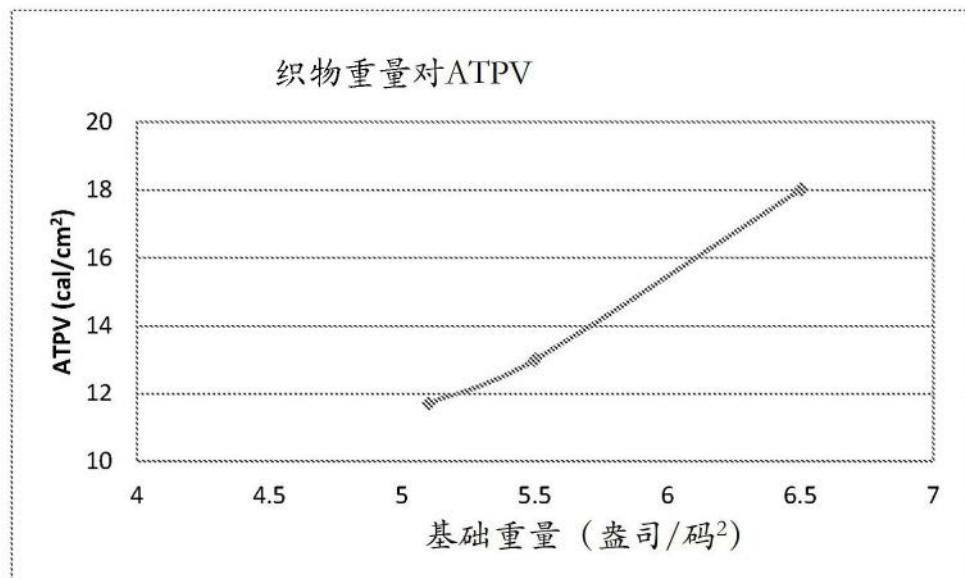


图 1