(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

(19) Всемирная Организация Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
27 декабря 2012 (27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) Номер международной публикации
WO 2012/177181 A1

(51) Международная патентная классификация:
A62D 1/00 (2006.01) *C09D 5/18* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) *C09K 21/14* (2006.01)

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2012/000477

(22) Дата международной подачи:
19 июня 2012 (19.06.2012)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2011125756 23 июня 2011 (23.06.2011) RU

(71) Заявитель *(для всех указанных государств, кроме US)*:
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ДЕЛСИ" (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU "DELSI") [RU/RU]; проспект Добролюбова, 14, Санкт-Петербург, 197198, St.Petersburg (RU).

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители *(только для US)*:
ВИЛЕСОВ, Александр Дмитриевич (VILESOV, Alexander Dmitrievich) [RU/RU]; ул. Малая Посадская, 12-24, Санкт-Петербург, 197046, St.Petersburg (RU).
ВИЛЕСОВА, Марина Сергеевна (VILESOVA, Marina Sergeevna) [RU/RU]; ул. Малая Посадская, 12-24, Санкт-Петербург, 197046, St.Petersburg (RU).
СУВОРОВА, Ольга Михайловна (SUVOROVA, Olga Mihailovna) [RU/RU]; ул. Мечникова, 5/2-249, Санкт-Петербург, 195271, St.Petersburg (RU).
ЮДИН, Владимир Евгеньевич (YUDIN, Vladimir Evgenievich) [RU/RU]; Троицкая площадь, 1-51, Санкт-Петербург, 197046, St.Petersburg (RU).

(74) Агент: **НЕЧАЕВА, Татьяна Николаевна (NECHAEVA, Tatiana Nikolaevna)**; ул. Островитянова, 16/4-8, Москва, 117321, Moscow (RU).

(81) Указанные государства *(если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства *(если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— *с отчётом о международном поиске (статья 21.3)*

— *до истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений (правило 48.2(h))*

WO 2012/177181 A1

(54) Title: MICROENCAPSULATED FIRE SUPPRESSANT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Название изобретения : МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЙ ОГНЕГАСЯЩИЙ АГЕНТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Abstract: A microencapsulated fire suppressant is proposed which has a polymer casing with an explosive rupture temperature between 90 and 270°C and a core consisting of a fire suppressant fluid that comprises perfluoroethylene-perfluorisopropyl ketone (Novec 1230), or dibromomethane, or mixtures with other bromofluoride-containing fluids, wherein the polymer casing is made from a compound of polyvinyl alcohol and urea-resorcinol-formaldehyde resin or from cross-linked gelatin and is encrusted (filled) with 1-5nm thick mineral platelets (for example, exfoliated montmorillonite). Fire suppressant composite materials in the form of, for example, pastes, plates, films, manufactured goods, hard foams, fabrics and fire suppressant coatings containing the above microencapsulated fire suppressant are also proposed.

(57) Реферат: Предложен микрокапсулированный огнегасящий агент, содержащий полимерную оболочку, имеющую температуру взрывного разрушения в пределах 90- 270°С, и ядро из огнегасящей жидкости, содержащей перфторэтил-перфторизопропилкетон (Novec 1230) или дибромметан, или смеси с другими бромфторсо держащими жидкостями, и полимерная оболочка образована комплексом поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидной смолой или сшитым желатином, которые инкрустированы (наполнены) минеральными пластинками, имеющими толщину 1-5нм (например, эксфолиированным монтмориллонитом). Предложены также огнегасящие композиционные материалы, например, выполненные в форме паст, пластин, пленок, изделий, твердых пен, тканей, и огнегасящие покрытия, содержащие в своем составе указанный микрокапсулированный огнегасящий агент.

МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЙ ОГНЕГАСЯЩИЙ АГЕНТ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам создания микрокапсул, содержащих внутри сферической оболочки ядро из целевой жидкости, в которых обеспечивается заданная температура вскрытия микрокапсулы для высвобождения содержащейся в микрокапсуле целевой жидкости в предполагаемой среде ее применения, имеющей определенную повышенную температуру. Например, микрокапсул огнегасящего агента, эффективных при тушении огня разной природы, и созданным с использованием указанного огнегасящего агента огнегасящему композитному материалу, огнегасящему покрытию и огнегасящей ткани. Изобретение может использоваться также для любых микрокапсул, содержащих легкокипящие, не смешивающиеся с водой, жидкости и содержащиеся в них летучие вещества, с целью повышения барьерных свойств оболочки и, соответственно, стабильности микрокапсул в процессе хранения и эксплуатации.

Предшествующий уровень техники

Проблема микрокапсулирования различных целевых продуктов с созданием микрокапсулы, устойчивой в определенных условиях внешней среды и снабженной оболочкой, не влияющей на свойства содержащегося в нем целевого продукта и обеспечивающей высвобождение целевого продукта при определенных параметрах внешних воздействий, приводящих к биоразложению, растворению или разрыву оболочки, весьма актуальны.

При этом наиболее сложными являются проблемы микрокапсулирования целевых продуктов, являющихся легколетучими или газифицирующимися при нагревании, что связано с проблемой создания оболочек, имеющих высокую прочность и низкую проницаемость при нагревании и при этом обеспечивающих разрушение или раскрытие оболочки при заданной температуре для обеспечения наиболее эффективного использования содержащегося в микрокапсуле целевого продукта.

Так, известны микрокапсулы с содержанием эфирных масел в ядре сферической

формы с оболочкой в виде тонкой внешней полимерной мембранной полимочевинной или полиуретановой пленка вокруг капелек указанного эфирного масла, которая контролирует выделение эфирного масла и защищает его от окисления и испарения, а также обеспечивает выделение эффективной дозы масел с постоянной неизменной скоростью в течение длительного периода времени (RU, 2347608, C2). Микрокапсулы могут быть использованы в производстве дезинфицирующих и репеллентных композиций, ароматизаторов воздуха для помещений.

Однако при обеспечении скорости разложения оболочек микрокапсул или при обеспечении заданной проницаемости оболочек вопросы прочности оболочек являлись второстепенными, и созданные микрокапсулы недостаточно устойчивы при механических и температурных нагрузках.

Известны микрокапсулы для вулканизации природных и синтетических каучуков (RU, 2376058,C2), включающие ядро, содержащее по меньшей мере одну добавку для каучуков, в полимерной стенке капсулы, образованной меламиноформальдегидной смолой и смолой из полимочевины и полиэлектролитом. Микрокапсулы термически и механически стабильны до 120-140°C, однако при более высокой температуре скорость разрушения оболочек микрокапсул и температура их разрушения не являются одинаковыми для всех микрокапсул, что может влиять на технологический процесс вулканизации каучуков.

Наиболее сложными в решении являются проблемы высвобождения содержимого микрокапсул одновременно, например, при взрывном разрушении оболочек микрокапсул при определенной температуре внешней среды.

Известно, что работы по тушению огня с использованием огнегасящих агентов в жидком, газообразном состоянии или в виде аэрозоля представляют определенные трудности, а известные огнегасящие агенты не позволяют полностью использовать эффективность и возможности огнегасителя.

Среди обычно применяемых огнегасящих агентов чрезвычайно эффективны газообразные или жидкие галоидзамещенные (фтор-, бром-, хлор-, иод-замещенные) углеводороды.

В качестве огнегасящего агента, использующего фторзамещенные углеводороды, известен огнеподавляющий агент, имеющий в своем составе негорючий частично или полностью фторзамещенный углеводород с точкой кипения выше 0°C в

сочетании с газом, создающим давление для выделения агента в распыленном виде в защищаемой зоне (GB, 2265309, A). При этом эффект подавления огня связан с тем, что огнегасящий газ высокой плотности создает негорючую атмосферу, препятствующую поступлению воздуха к поверхности, имеющей высокую температуру, и радикалы фтора, генерированные в результате разложения фторзамещенного углеводорода пламенем, имеющим высокую температуру, прерывают кинетическую цепь горения.

В качестве огнегасителя (ОГ) для объемного тушения широко известен тетрафтордибромэтан, имеющий торговое название «фреон 114В2», и ряд других бром-фтор-замещенных углеводородов (Галогенсодержащие пожаротушащие агенты, Издательство «ТЕЗА» , Санкт-Петербург, 1999).

Так как при тушении электрической аппаратуры указанными агентами не возникают короткие замыкания и повреждения, они могут быть использованы даже в таких местах, где вода, огнегасящая пена и порошок неорганических карбонатов не могут погасить огонь и наносят непоправимый ущерб электро- и электронной аппаратуре. Огнегасящие агенты, содержащие галоидзамещенные углеводороды, приемлемы для тушения огня на сооружениях на морском дне и удаленных от берега, на летательных аппаратах, в архивах, на атомных станциях, и других сооружениях.

Однако эти огнегасящие агенты, состоящие из указанных галоидзамещенных углеводородов, имеют принципиальный недостаток, так как уничтожают озоновый слой в атмосфере. В соответствии с этим Монреальским Протоколом 1987 года запрещено производство этих галоидзамещенных углеводородов, запрещен ввоз этих продуктов в большинство стран. Для России ограничено их применение имеющимися запасами и регенерированными компонентами, запасы их истощаются.

В результате исследований возможных альтернатив в качестве жидких газифицирующихся огнегасящих агентов, которые не накапливаются в атмосфере, были предложены бромзамещенные углеводороды (WO 98/15322; «Пожарная безопасность», №4, 2005, с.79-82). Однако большинство превращаемых в газ бромзамещенных углеводородов не используются при тушении огня из-за чрезвычайно высокой летучести. По этой причине, при их использовании в концентрациях, близких к концентрациям, необходимым для тушения огня другими огнегасящими агентами, практическая эффективность бромзамещенных углеводородов оказалась более низкой.

Работы по поиску и созданию новых огнегасящих газифицирующихся

жидкостей, отличающихся высокой эффективностью тушения, экологической чистотой и безопасностью для людей, продолжаются в мире с большой интенсивностью.

Известны сообщения о разработке фирмой 3М (США) нового огнетушащего жидкого газифицирующегося агента, представляющего собой перфторэтил-перфторизопропил-кетон (далее в тексте обозначается сокращенно как «перфторкетон»): формула $CF_3CF_2COCF(CF_3)_2$, $d^{20} = 1,6$ г/мл, $T_{кип.} = +49,2°C$, $T_{зам.} = (-108°)C$, давление насыщенного пара при 25°С - 40,4 кПа (у воды 3,2 кПа), класс опасности 4. Этот огнегасящий агент совершенно безопасен для озонового слоя стратосферы, не относится к «парниковым газам», безопасен для людей даже в условиях тушения пожара, его эффективность позволяет прекратить пожар до достижения опасной концентрации продуктов сгорания, и нет необходимости срочной эвакуации людей из помещения. Агент был и выведен на рынок многих стран под торговым названием «Novec 1230» (С.Дауэнгауер. «Сравнение систем пожаротушения», журнал «Алгоритм безопасности». №3 , 2009). Однако этот агент предлагается в виде жидкости, что значительно удорожает и усложняет его транспортировку и вызывает необходимость использования под повышенным давлением в специальной аппаратуре для огнегашения.

Поэтому путем заключения таких огнегасящих жидкостей в микрокапсулы были разработаны микрокапсулированные порошкообразные огнегасящие агенты, которые автоматически выделяют огнегасящий газ при высоких температурах и в максимальной степени доставляют газ в очаг горения.

Известен наиболее близкий к настоящему изобретению безопасный для озонового слоя диспергированный в термореактивном полимерном связующем микрокапсулированный пожаротушащий агент (RU, 2161520, C1), в котором микрокапсула представляет собой микросферу диаметром 100-400 мкм, имеющую сферическую оболочку из отвержденного желатина и заключенный внутри оболочки жидкое пожаротушащее вещество, в качестве которого использованы вещества класса галогензамещенных углеводородов и некоторых аминов, имеющих формулу C_3F_7I (фториодиды) либо C_nF_{2n+2}, где n=5-7, либо $(C_2F_5)_2N(C_mF_{2m+1})$ (фторамины), где m=1 или m=2. Микрокапсулы вскрываются в интервалах температур 130-149°С и 166-190°С. Однако достигнутая стабильность материала, необходимая для его практического применения, оказалась недостаточной. Кроме того, указанные фториодзамещенные

углеводороды и фторированные амины были запрещены для использования Киотским Соглашением в 1997 году по причине того, что они вызывают «парниковый эффект».

Известно создание конструкционных материалов, противодействующих возгоранию, в которых используются огнегасящие агенты в удобном микрокапсулированном виде, в форме порошкообразного наполнителя.

Например, предложена огнегасящая вспененная пластмасса (JP, 57-195128, A), в которой диспергированы очень мелкие полимерные капсулы, содержащие жидкий галоидзамещенный углеводород, причем вспенивание произведено при температуре более низкой, чем температура взрывного разрушения этих мелких полимерных капсул. Предложена огнегасящая масляная или на водной основе краска (JP, 58-132056, A), в которую примешаны очень мелкие полимерные капсулы, содержащие галоидзамещенный углеводород. При этом в качестве галоидзамещенных углеводородов использованы дибромтетрафтороэтан, бромхлорэтан и бромхлордифторметан.

Известно использование микрокапсулированных 1,1,2,2-тетрафтордибромэтана, 1,2- дибромтетрафторэтана в композиции для огнегасящего покрытия (RU, 1696446, C).

Для повышения стабильности микрокапсул, содержащих, например, дибромэтан, был предложен способ микрокапсулирования в двойную оболочку- «полисилоксан и желатин» (RU 2389525). Несмотря на полученный определенный эффект по стабилизации микрокапсул, позже было показано, что он не позволяет получать стабильные микрокапсулы с рядом других легколетучих огнегасящих жидкостей.

Таким образом, является весьма актуальной проблема создания микрокапсулированных огнегасящих агентов, удобных и эффективных в применении для подавления огня как в форме порошка микрокапсул, так и в составе полимерных огнегасящих материалов в качестве наполнителей.

Целью создания настоящего изобретения является получение микрокапсулированного огнегасящего агента, содержащего микрокапсулы, имеющие ядро из огнегасящих жидких газифицирующихся низкокипящих веществ, в оболочках, обладающих повышенными барьерными свойствами при использовании указанного агента в качестве эффективного реактивного огнетушащего наполнителя для огнегасящих конструкционных полимерных материалов, и для повышения

эффективности тушения за счет сохранности жидкости от испарения и обеспечения взрывоподобного разрушения микрокапсул при заданной температуре и обеспечивающих, соответственно, высокую стабильность микрокапсул в условиях хранения и эксплуатации.

Авторами были исследованы известные методы микрокапсулирования жидких газифицирующихся галоидзамещенных углеводородов, включая простую и сложную коацервацию с образованием желатиновых оболочек разного состава (М.С.Вилесова, М.С.Босенко, А.Д.Вилесов и др.Разработка микрокапсулированных и гелеобразных продуктов и материалов для различных отраслей промышленности. Российский химический журнал,т.XLV , № 5-6, 2001, с.125-129; RU, 2161520, C1; RU, 2382595, C1) и оболочек из мочевино-формальдегидно-резорциновых смол (М.С.Вилесова, Р.П.Станкевич, Босенко М.С. и др. Российский химический журнал,т. XLV , № 5-6, 2001, с.131; US, 3755190, B). Однако этими способами не удалось получить физически стабильные микрокапсулы, содержащие, например, указанный выше перфторкетон Нестабильность микрокапсул, полученных известными способами с ядром из перфторкетона, выражающаяся в потере жидкого огнегасителя в результате испарения через оболочку, обусловлена структурой молекул перфторкетона, обладающих исключительно высокой диффузионной способностью.

При этом авторы пришли к выводу, что повышение физической стабильности микрокапсул должно быть связано с усовершенствованием оболочки микрокапсулы, в частности, повышением ее плотности и модификацией ее структуры.

При создании изобретения была поставлена задача создания микрокапсулированного огнегасящего агента, содержащего микрокапсулы, имеющие ядро из огнегасящих жидких газифицирующихся низкокипящих веществ, в оболочках, обладающих повышенными барьерными свойствами и взрывоподобным разрушением их при определенной температуре, за счет формирования в оболочке каркасных конструкционных элементов, связанных с полимерным связующим и имеющих определенные размеры, и образующих в полимерной основе оболочки слоистую структуру параллельно поверхности ядра микрокапсулы, обеспечивающую существенное увеличение пути возможной диффузии жидкости ядра через оболочку микрокапсулы и повышение плотности упаковки полимерных цепей оболочки.

На основании приведенных аргументов для направления исследований были

выбраны наполнители в виде минеральных наночастиц в форме наноразмерных пластинок наноразмерной толщины.

Анализируя различные известные способы микрокапсулирования легколетучих водонерастворимых жидкостей, к которым в основном относится известные ранее огнегасящие жидкости и перфторкетон Novec 1230, авторы пришли к выводу, что для решения поставленной задачи могут быть применены только методы, основанные на принципе коацервации. Именно на стадии разделения фаз и выделения в исходном растворе полимеров коацерватных капель, содержащих основное количество полимеров для формирования оболочки, авторы предложили ввести в коацерватные капли указанные минеральные пластинки. Это удалось осуществить путем создания комплексов «полимер - наноразмерная частица». Для этого были применены исходные полимеры, имеющие в макромолекуле или в его составляющих компонентах функциональные группы основного характера, обеспечивающие формирование комплекса на поверхности минеральной наноразмерной пластинки, имеющей кислые функциональные группы. Только при этом условии можно было получить эффект вовлечения наноразмерных пластинок в коацерватную каплю, совместно с полимерными макромолекулами, и далее обеспечить их расположение в материале оболочки. При этом было показано в экспериментах, что до 90% масс. минерального наполнителя, введенного в исходную реакционную среду, удалось сосредоточить в коацерватных каплях и в составе оболочки микрокапсулы.

В качестве источников таких минеральных пластинок были использованы алюмосиликаты: природный минерал монтмориллонит (ММТ), содержащийся в бентонитовых глинах, и синтетические его аналоги. При этом было известно применение ММТ в форме наноразмерных пластинок для модификации свойств полимеров, например, полиимидов (В. Е. Юдин, В. М. Светличный. Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов. Российский химический журнал, 2009, том 53, № 4, с.75-85.V.E. Yudin, G.M. Divoux, J.U. Otaigbe, V.M. Svetlichnyi. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites. Polymer, v.46, 2005, pp.10866-10872.). Во всех этих работах использованы пластинки ММТ после специальной модификации их поверхности органическими соединениями и последующее введение их в расплавы или растворы полимеров, с получением блочных систем.

Для получения наночастиц ММТ в виде пластинок авторы подвергали порошкообразный натуральный ММТ эксфолиации - разделению исходной частицы порошка на элементарные структурные единицы - фолии, представляющие собой наноразмерные частицы в виде пластинок, имеющих толщину в пределах 1-2 нм (при эксфолиации) и до 5нм (в случае частичной интеркаляции).

Информация о применении ММТ для повышения барьерных свойств оболочек микрокапсул и о способах введения наноразмерных пластинок в оболочку микрокапсул, а также о влиянии такой «инкрустации» на проницаемость оболочек и, соответственно, стабильность микрокапсул с ядром из легколетучих жидкостей, авторам не известна.

Раскрытие изобретения

Поставленная задача была решена созданием микрокапсулированного огнегасящего агента, содержащего микрокапсулы, имеющие размещенное внутри сферической полимерной оболочки, выполненной из отвержденного пространственно сшитого полимерного материала, ядро из огнегасящей жидкости, отличающегося тем, что полимерная оболочка содержит наночастицы минерального наполнителя в форме пластинок, имеющих толщину 1-5 нм, и обладает способностью взрывоподобного разрушения в диапазоне температур 90-270°С.

При этом, согласно изобретению, желательно, чтобы полимерным материалом оболочки являлся комплекс поливинилового спирта и мочевино-резорцино-формальдегидной смолы.

При этом, согласно изобретению, возможно, чтобы полимерным материалом оболочки являлся сшитый желатин.

При этом, согласно изобретению, целесообразно, чтобы наночастицы минерального наполнителя были выполнены в форме наноразмерных пластинок из натурального алюмосиликата монтмориллонита или его аналогов в эксфолиированном состоянии.

При этом, согласно изобретению, желательно, чтобы оболочка содержала указанные наночастицы минерального наполнителя в количестве 1-5 % от массы оболочки.

При этом, согласно изобретению, возможно, чтобы указанная микрокапсула имела внешний диаметр в диапазоне 50-400 мкм.

При этом, согласно изобретению, целесообразно, чтобы ядро содержало огнегасящую жидкость в количестве 75-95% от массы микрокапсулы.

При этом, согласно изобретению, возможно, чтобы ядро содержало перфторэтил-перфторизопропил-кетон.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы ядро содержало дибромметан.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы ядро содержит бромсодержащую или фторбромсодержащую огнегасящую жидкость.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы ядро содержало смесь огнегасящих жидкостей, выбранных из группы, включающей: перфторэтил-перфторизопропил-кетон, дибромметан, бромзамещенные углеводороды и фторбромзамещенные углеводороды в жидком состоянии.

Поставленная задача была также решена разработкой способа получения микрокапсулированного огнегасящего агента, содержащего микрокапсулы, имеющие размещенное внутри сферической полимерной оболочки, выполненной из отвержденного пространственно сшитого полимера, ядро из огнегасящей жидкости, в которых полимерная оболочка содержит наночастицы минерального наполнителя в форме пластинок, имеющих толщину 1-5 нм, и обладает способностью взрывоподобного разрушения в диапазоне температур 90-270°С, в котором осуществляют:

а) приготовление суспензии, содержащей наночастицы эксфолиированного минерального наполнителя, путем смешивания порошкообразного минерального наполнителя с дистиллированной водой и обработке суспензии ультразвуком до просветления реакционной массы, сохраняющей легкую опалесценцию;

б) приготовление водного раствора исходного полимерного материала оболочки и смешивание его с суспензией, полученной на стадии а);

в) эмульгирование огнегасящей жидкости, подлежащей размещению в ядре микрокапсулы, в водном растворе полимерного материала оболочки, содержащего наночастицы минерального наполнителя, полученного на стадии б);

г) поэтапное формирование на каплях эмульсии, полученной на стадии в), оболочки методом коацервации, включающее капельное разделение фаз, сорбцию

коацерватных капель на поверхности капель эмульсии огнегасящей жидкости и их коалесценцию с получением жидких оболочек;

д) отверждение оболочек с образованием микрокапсул, промывку микрокапсул водой, их фильтрование и сушку.

При этом, согласно изобретению, возможно, чтобы в качестве полимерного материала оболочки был использован комплекс поливинилового спирта и мочевино-резорцино-формальдегидной смолы.

При этом, согласно изобретению, возможно на стадии г) формирование оболочки осуществлять путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости в растворе поливинилового спирта, полученную на стадии в), смеси водного раствора мочевины с резорцином и формальдегидом и понижения pH среды до 1,2, а на стадии д) отверждение оболочек осуществлять путем повышения температуры до 45^0C и выдержки при указанной температуре в течение 3,5 часов.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы в качестве полимерного материала оболочки был использован сшитый желатин.

При этом, согласно изобретению, при использовании сшитого желатина в качестве полимерного материала возможно на стадии г) формирование оболочки осуществляют путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости в растворе желатина, полученную на стадии в), водного раствора полифосфата натрия, понижения pH среды до 4,0-4,5, последующего охлаждения эмульсии до 5-10^0C, а на стадии д) отверждение оболочек осуществляют путем добавления глутарового альдегида, выдержки при указанной температуре в течение не менее 1,0 часа, повышения температуры до 20-25^0C, понижения pH смеси до 1,0-2,0, добавления резорцина и формальдегида, выдержки при температуре 30-35^0C в течение 30-40 мин.

Кроме того, согласно изобретению, возможно на стадии г) формирование оболочки осуществлять путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости в растворе желатина, полученную на стадии в), водного раствора полифосфата натрия, понижения pH среды до 4,0-4,5, последующего охлаждения эмульсии до 5-10^0C, а на стадии д) отверждение оболочек осуществлять путем добавления глутарового альдегида и выдержки при указанной температуре в течение не менее 5,0-6,0 часов.

При этом, согласно изобретению, целесообразно в качестве наночастиц минерального наполнителя использовать наночастицы, выполненные в форме

наноразмерных пластинок из натурального алюмосиликата монтмориллонита или его аналогов в эксфолиированном состоянии.

При этом, согласно изобретению, возможно получать микрокапсулы, имеющие внешний диаметр в диапазоне 50-400 мкм.

Кроме того, согласно изобретению, возможно получать микрокапсулы, в которых ядро содержит огнегасящую жидкость в количестве 75-95% от массы микрокапсулы.

При этом, согласно изобретению, возможно в качестве огнегасящей жидкости использовать перфторэтил-перфторизопропил-кетон.

Кроме того, согласно изобретению, возможно в качестве огнегасящей жидкости использовать дибромметан.

Кроме того, согласно изобретению, возможно в качестве огнегасящей жидкости использовать бромсодержащую или фторбромсодержащую огнегасящую жидкость.

Кроме того, согласно изобретению, возможно в качестве огнегасящей жидкости использовать смесь огнегасящих жидкостей, выбранных из группы, включающей: перфторэтил-перфторизопропил-кетон, дибромметан, бромзамещенные углеводороды, фторбромзамещенные углеводороды в жидком состоянии.

Поставленная задача была также решена созданием огнегасящего композиционного материала, содержащего отвержденную смолу или отвержденный каучук, включающие диспергированный в них микрокапсулированный огнегасящий агент, выполненный согласно изобретению.

При этом, согласно изобретению, возможно, чтобы материал был выполнен в виде пеноматериала.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы материал был выполнен в виде отверждаемой пасты.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы материал был выполнен в виде конструктивного элемента.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы материал был выполнен в виде пленки.

Кроме того, согласно изобретению, возможно, чтобы материал был выполнен в виде огнегасящей ткани, импрегнированной или покрытой отверждаемой пастой,

содержащей смолу или каучук, включающие диспергированный в них микрокапсулированный огнегасящий агент, выполненный согласно изобретению.

Поставленная задача была также решена созданием огнегасящего покрытия из краски, содержащего диспергированный в ней микрокапсулированный огнегасящий агент, выполненный согласно изобретению.

Краткий перечень чертежей

В дальнейшем изобретение поясняется описанием микрокапсулированного огнегасящего агента, осуществления способа его получения и огнегасящих конструкционных материалов и краски с его использованием, не выходящих за рамки патентных притязаний и не ограничивающих возможности осуществления изобретения, и прилагаемых чертежей, на которых:

Фиг.1- данные по потере дибромметана из ядра микрокапсул микрокапсулированного огнегасящего агента, имеющих оболочку из желатина: линия 1- с оболочкой без наполнителя; линия 2 – с оболочкой с наполнителем в виде наночастиц - пластинок монтмориллонита;

Фиг.2 - данные по потере перфторкетона из ядра микрокапсул микрокапсулированного огнегасящего агента, имеющих оболочку из смеси поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидой смолой: линия 3 – с оболочкой без наполнителя; линия 4 – с оболочкой с наполнителем в виде наночастиц пластинок монтмориллонита;

Фиг.3 - данные по потере перфторкетона из ядра микрокапсул микрокапсулированного огнегасящего агента, имеющих оболочку из желатина: линия 5 - с оболочкой без наполнителя; линия 6 – с оболочкой с наполнителем в виде наночастиц пластинок монтмориллонита;

Фиг.4 - данные термогравиметрического анализа микрокапсул микрокапсулированного огнегасящего агента с ядром из перфторкетона Novec 1230 и оболочкой из желатина: линия 7 – с оболочкой без наполнителя; линия 8 –с оболочкой с наночастицами в форме наноразмерных пластинок монтмориллонита с оболочкой без наполнителя.

Наилучший вариант осуществления изобретения

Микрокапсулированный огнегасящий агент согласно изобретению, содержащий

микрокапсулы, имеющие размещенное внутри сферической полимерной оболочки, выполненной из отвержденного пространственносшитого полимерного материала, ядро из огнегасящей жидкости, и в которых оболочка содержит наночастицы минерального наполнителя в форме наноразмерных пластинок, имеющих толщину 1-5 нм, и при этом оболочка микрокапсулы обладает способностью взрывоподобного разрушения в диапазоне температур 90-270°С, могут быть получены способом согласно изобретению с использованием различных, не растворимых в воде, огнегасящих жидкостей для формирования ядра, и различных полимерных материалов с минеральным наполнителем в виде наночастиц в форме пластинок для формирования оболочки.

При получении микрокапсул было обеспечено формирование комплексов «полимер - наноразмерная частица» за счет связи основных функциональных групп полимера с кислыми функциональными группами минеральной наночастицы на стадии разделения фаз и выделения в исходном растворе полимеров коацерватных капель, содержащих основное количество полимеров для формирования оболочки.

При этом при осуществлении способа получения миркокапсулированного огнегасящего агента, согласно изобретению, выполняли следующие операции:

а) приготовление суспензии, содержащей наночастицы эксфолиированного минерального наполнителя, путем смешивания порошкообразного минерального наполнителя с дистиллированной водой и обработки суспензии ультразвуком при частоте 20 - 35 kHz в течение 1,5 часа, до просветления реакционной массы, сохраняющей легкую опалесценцию;

б) приготовление водного раствора исходного полимерного материала оболочки и смешивание его с суспензией, полученной на стадии а);

в) эмульгирование огнегасящей жидкости, подлежащей размещению в ядре микрокапсулы, в водном растворе полимерного материала оболочки, содержащего наночастицы минерального наполнителя, полученного на стадии б);

г) поэтапное формирование на каплях эмульсии, полученной на стадии в), оболочки методом коацервации, включающей капельное разделение фаз, сорбции коацерватных капель на поверхности капель эмульсии огнегасящей жидкости и их коалесценции с получением жидких оболочек;

д) отверждение оболочек с образованием микрокапсул, их фильтрация и сушка.

При этом выполнение операций в), г) и д) производили следующим образом:

- в случае использования в качестве полимерного материала оболочки комплекса поливинилового спирта и мочевино-резорцино-формальдегидной смолы формирование оболочки осуществляли путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости, полученную на стадии в) и подогретую до 35°С, смеси водного раствора мочевины с резорцином и формальдегидом, понижения pH среды до 1,2. При этом образование оболочек микрокапсул осуществлялось за счет сорбции коацерватных микрокапель на поверхности капель эмульсии и их коалесценции (слияния) с образованием жидких оболочек. При добавлении смеси мочевины, формальдегида и резорцина в форме водных растворов наночастицы минерального наполнителя преимущественно концентрировались в микрокаплях коацерватной фазы. Затем для отверждения оболочки проводили повышение температуры до 45^{0}С и выдерживали при указанной температуре в течение 3,5 часов, охлаждали до комнатной температуры, промывали полученные микрокапсулы водой, фильтровали и высушивали.

- в случае использования желатина в качестве полимерного материала оболочки формирование оболочки осуществляли путем добавления в эмульсию, полученную на стадии в), водного раствора полифосфата натрия, понижения pH среды до 4,0-4,5. Образование оболочек микрокапсул осуществлялось за счет сорбции коацерватных микрокапель на поверхности капель эмульсии и их коалесценции (слияния) с образованием жидких оболочек. При этом экспериментально доказано, что при добавлении раствора полифосфата натрия наночастицы минерального наполнителя преимущественно концентрируется в микрокаплях коацерватной фазы. Затем для отверждения оболочки проводили охлаждение эмульсии до 5-10^{0}С, добавляли глутаровый альдегид, выдерживали при указанной температуре не менее 1,0 часа, повышали температуру до 20-25^{0}С, понижали pH смеси до 1,0-2,0, добавляли резорцин и формальдегид, выдерживали при температуре 30-35^{0}С в течение 30-40 минут, промывали микрокапсулы водой, фильтровали и высушивали .

При этом, согласно изобретению, возможно осуществлять отверждение оболочки добавлением глутарового альдегида и выдержкой при указанной температуре не менее 5,0-6,0 часов.

Необходимо отметить, что предлагаемый способ получения микрокапсул микрокапсулированного огнегасящего агента согласно изобретению не требует специального технологического этапа модификации поверхности наночастиц

наполнителя, так как он совмещен с основным процессом микрокапсулирования в единой технологической цепочке. Это существенно упрощает и удешевляет процесс получения оболочки микрокапсулы, наполненной наночастицами ММТ.

При этом было показано ниже в примерах, что до 90% масс. минерального наполнителя, введенного в исходную реакционную среду, удалось сосредоточить в коацерватных каплях и в составе оболочки микрокапсулы.

Микрокапсулы, полученные описанным выше способом, состоят из оболочки и жидкого ядра из целевого жидкого продукта. Оболочка выполнена из отвержденного пространственно сшитого полимерного материала, содержащего наночастицы природного минерального наполнителя или его природного или синтетического аналога. Например, полимерным материалом оболочки может быть пространственно сшитый желатин, отвержденный глутаровым альдегидом и резорцином с формальдегидом, или поливиниловый спирт в комплексе с мочевино-формальдегидо-резорциновой смолой.

Величина наружного диаметра полученных микрокапсул составляет 50-400 мкм, содержание огнегасящей жидкости составляет 75-95% от массы всей микрокапсулы. Температура взрывного разрушения микрокапсулы - в диапазоне 90-270°С в зависимости от природы (в том числе, от температуры кипения) огнегасящей жидкости в ядре. Температурой взрывного разрушения считается, соответственно, резкий перегиб на кривой потери массы при гравиметрическом исследовании (далее TGA) микрокапсул.

Микрокапсулированные огнегасящие агенты согласно изобретению, используемые главным образом для тушения очага возгорания, содержат микрокапсулы, ядро которых содержит огнегасящую жидкость и окружено оболочкой. В условиях повышенных температур огнегасящая жидкость внутри оболочки перегревается до температур, значительно превышающих температуру ее кипения при нормальных условиях, - до критической точки взрывного разрушения оболочки. Когда оболочка микрокапсулы подвергается взрывному разрушению под воздействием тепла или пламени, агент выбрасывает газифицирующуюся огнегасящую жидкость в газообразном состоянии в окружающее пространство.

Благодаря порошкообразному состоянию, микрокапсулированный огнегасящий агент может быть использован в качестве наполнителя для изготовления

конструкционных композиционных материалов, покрытий, пленок и других материалов, придавая этим материалам огнегасящие свойства за счет взрывного разрушения содержащихся в материале микрокапсул при повышении температуры до определенного уровня температуры разрушения.

Микрокапсулированный огнегасящий агент согласно настоящему изобретению может быть введен в качестве наполнителя в смолы, жидкие отверждаемые каучуки, латексы, отверждаемые пены, в ткани и другие материалы и изделия.

Огнегасящий композитный материал согласно настоящему изобретению содержит отвержденную смолу или жидкий отвержденный каучук, или каучук из латекса, содержащие диспергированный в них микрокапсулированный огнегасящий агент согласно изобретению.

Огнегасящее покрытие согласно настоящему изобретению представляет собой пасту, включающую полимерную матрицу, способную к отверждению, и вышеназванный микрокапсулированный огнегасящий агент согласно изобретению в комплекте с отвердителем.

Огнегасящий пеноматериал (твердая пена), согласно настоящему изобретению, содержит микрокапсулированный огнегасящий агент согласно изобретению.

Огнегасящая ткань согласно настоящему изобретению импрегнированна или покрыта смолами или проимерными другими отверждаемыми связующими, содержащими диспергированный микрокапсулированный огнегасящиий агент согласно изобретению.

Огнегасящая краска согласно настоящему изобретению, содержит вышеназванный огнегасящий агент согласно изобретению.

Ниже приведены варианты получения микрокапсул согласно изобретению, показанных в следующих примерах.

При этом для обеспечения разрушения оболочки и газификации ядра под воздействием тепла или пламени в качестве огнегасящей жидкости, предпочтительно, используют жидкости, имеющие температуру кипения 45-150°С. Как показано в примерах, микрокапсулы, содержащие жидкости с такими параметрами, имеют диапазон термического разрушения в пределах 90-270^{0}С. Выбор нижнего предела, в основном, диктуется условиями микрокапсулирования (при температурах 35-45^{0}С), а верхнего предела - термической устойчивостью материала оболочки. Однако некоторое

расширение названных пределов возможно при создании специальных условий микрокапсулирования (например, герметизация технологического процесса микрокапсулирования), и применении дополнительного отверждения оболочки. Так как замерзание огнегасящей жидкости может разрушать оболочку капсулы вследствие резкого уменьшения объема ядра, огнегасящая жидкость, предпочтительно, должна иметь точку плавления минус 50°С или ниже для обеспечения возможных условий хранения и эксплуатации.

В примерах были использованы следующие огнегасящие жидкости:

- жидкий перфторкетон - перфторэтил-перфторизопропил-кетон (Пример1,3),
- бромзамещенная огнегасящая жидкость дибромметан (Примеры 2,4),
- смесь огнегасящих жидкостей перфторкетона и дибромтетрафторэтана (Пример 5),
- смесь огнегасящих жидкостей трибромметана и дибромметана(Пример 6),
- тетрафтордибромэтан (Пример 7).

Пример 1. Получение микрокапсул, содержащих ядро из огнегасящей жидкости перфторкетона Novec1230 в оболочке из комплекса поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидой смолой, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Для получения суспензии эксфолиированного минерального наполнителя в дистиллированной воде его навеску 0,045 г монтмориллонита (порошок) помещали в ультразвуковую ванну, наливали 28 г воды и подвергали воздействию ультразвука при частоте 35 kHz в течение 1,5 часов. При этом происходила эксфолиация - разделение исходной частицы порошкообразного минерального наполнителя на его элементарные структурные единицы - фолии, представляющие собой микроразмерные пластинки, имеющие толщину 1-5 нм и размеры плоскости около 100 нм х 200 нм. Контролем достижения эксфолиации является просветление (прозрачность) исходной суспензии, сохраняющей легкую опалесценцию.

Для проведения коацервации и последующего получения и отверждения оболочки получали два раствора, отличающихся только концентрациями компонентов:

1-ый раствор (для процесса коацервации): в 5,25 мл дистиллированной воды растворяли 0,38 г мочевины, 0,9 г резорцина и 2,25 мл формалина (37% -ный по массе водный раствор формальдегида);

2-ой раствор (для процесса отверждения оболочки) : в 7,5мл дистиллированной воды растворяли 0,38г мочевины, 1,28г резорцина и 5,25 мл формалина.

30мл 5%по массе водного раствора поливинилового спирта помещали в аппарат с мешалкой, при перемешивании добавляли 18 мл перфторкетона (Т кип. = + 49^0 С) с получением эмульсии. В полученную эмульсию добавляли 28 мл суспензии наночастиц эксфолиированого монтмориллонита, повышали температуру до 35^0С.

Затем для проведения процесса коацервации добавляли указанный выше 1-ый раствор мочевины-резорцина-формальдегида и 2 мл серной кислоты (10% по массе).

Затем повышали температуру реакционной массы до 45 ^{0}С, добавляли 2-ой раствор и выдерживали в течение 3,5 часов для отверждения оболочки. После охлаждения до комнатной температуры микрокапсулы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили.

Получили микрокапсулированный огнегасящий агент согласно изобретению, содержащий микрокапсулы диаметром 50-200 мкм при содержании перфторкетона 87% от массы микрокапсулы, выход микрокапсул составил 90%, температура взрывоподобного разрушения 92^0С.

Допускается первоначально смешивать суспензию монтмориллонита с раствором поливинилового спирта, а затем добавлять перфторкетон для эмульгирования.

Пример 2. Получение микрокапсул, содержащих ядро из дибромметана в оболочке из комплекса поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидой смолой, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Микрокапсулы были получены способом аналогично описанному в Примере 1, в качестве огнегасящей жидкости использовали дибромметан с Ткип.= +$98,5^0$С.

Полученные микрокапсулы имели диаметр 50-200 мкм, содержание дибромметана составляло 92% от массы микрокапсулы, выход микрокапсул 93%, температура взрывоподобного разрушения 220^0С.

Пример 3. Получение микрокапсул, содержащих ядро из перфторкетона Novec1230 в оболочке из желатина, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Навеску 0,06г порошка натурального монтмориллонита в 32 мл дистиллированной воды подвергали эксфолиации в ультразвуковой ванне при частоте

20 kHz в течение 1,5 часов до получения прозрачной, слабо опалесцирующей суспензии.

Для приготовления водного раствора желатина к 2,0 г желатина добавляли полученную суспензию наночастиц монтмориллонита, выдерживали при комнатной температуре в течение 20 минут для набухания, затем нагревали при 50°С в течение 30 минут.

Допускается раздельное приготовление суспензии эксфолиированного монтмориллонита и раствора желатина и последующее их смешение.

Для приготовления 5%-ного по массе водного раствора полифосфата натрия 5,0 г полифосфата натрия добавляли к 95,0 г дистиллированной воды и перемешивали при 60-70°С в течение 1-2 часов.

Для приготовления 15%-ного по массе водного раствора резорцина, 15,0 г резорцина добавляли к 85,0 г дистиллированной воды и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут.

Затем для осуществления процесса коацервации и сорбции коацерватных капель на каплях эмульсии к полученному водному раствору желатина с диспергированными в нем наночастицами эксфолиированного монтмориллонита при температуре 25^0С добавили 14 мл перфторкетона при перемешивании до получения эмульсии, затем 4,8 мл 5%-ного по массе раствора полифосфата натрия и 0,5 мл 10%-ной по массе серной кислоты до pH = 4,2-4,3. При постепенном понижении температуры до 10^0С (в течение двух часов) образовывалась жидкая оболочка.

Для отверждения оболочки к реакционной смеси добавляли 2мл водного 25%-ного по массе раствора глутарового альдегида и выдерживали при комнатной температуре в течение 5-6 часов. Полученные микрокапсулы промывали водой, выделяли фильтрованием и сушили.

Полученные микрокапсулы имели диаметр 120-400мкм, содержание перфторкетона составило 89% от массы микрокапсулы, выход микрокапсул 92%, температура взрывоподобного разрушения 90^0С.

При необходимости для увеличения прочности оболочки проводили ее отверждение следующим образом: после добавления глутарового альдегида и выдержки в течение одного часа в реакционную массу добавляли 5,2 мл 15%-ного по массе водного раствора резорцина, и смесь перемешивали в течение 15 минут, после

чего добавляли 10%-ный по массе водный раствор серной кислоты, чтобы понизить pH до 1,3-1,4.

Затем добавляли 8,0 мл 37%-ного по массе водного раствора формальдегида, и смесь выдерживали при температуре около 30°С в течение 3,0 часов, чтобы осуществить полное отверждение желатиновой оболочки.

Пример 4. Получение микрокапсул, содержащих ядро из дибромметана в оболочке из желатина, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Микрокапсулы были получены способом, аналогично описанному в примере 3, с проведением отверждения оболочки микрокапсулы.

Для этого после добавления в реакционную смесь раствора глутарового альдегида и выдержки 1 час добавляли 5,2 мл 15%-ного по массе водного раствора резорцина, и смесь перемешивали в течение 15 минут, после чего добавляли 10%-ный по массе водный раствор серной кислоты, чтобы понизить pH до 1,3-1,4.

Затем добавляли 8,0 мл 37%-ного по массе водного раствора формальдегида, и смесь выдерживали при температуре около 30°С в течение 3,0 часов, чтобы осуществить полное отверждение желатиновой оболочки.

Полученные микрокапсулы имели диаметр 200-300 мкм, содержание дибромметана составляло 93% от массы микрокапсулы, выход микрокапсул 90%, температура взрывоподобного разрушения 220^0С .

Пример 5. Получение микрокапсул, содержащих ядро из огнегасящей жидкости - смеси 80 масс.%. перфторкетона и 20 масс.% дибромтетрафторэтана в оболочке из желатина, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Микрокапсулы были получены аналогично описанному в примере 4. .

Полученные микрокапсулы имели диаметр 200-300 мкм, содержание дибромметана составляло 93% от массы микрокапсулы, выход микрокапсул 90%, температура взрывоподобного разрушения 100^0С.

Пример 6. Получение микрокапсул, содержащих ядро из огнегасящей жидкости тетрафтордибромэтана в оболочке из желатина, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Микрокапсулы были получены аналогично описанному в примере 4.

Полученные микрокапсулы имели диаметр 200-300 мкм, содержание огнегасящей жидкости составило 92% от массы микрокапсул, температура взрывоподобного разрушения 120^{0}С.

Пример 7. Получение микрокапсул, содержащих ядро из огнегасящей жидкости - смеси 20 масс.%. трибромметана и 80 масс.% дибромметана в оболочке из желатина, наполненной наночастицами монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок.

Микрокапсулы были получены аналогично описанному в примере 4.

Полученные микрокапсулы имели диаметр 200-350 мкм, содержание огнегасящей жидкости составило 90% от массы микрокапсул, температура взрывоподобного разрушения 270 ^{0}С.

Пример 8. Экспериментальное подтверждение концентрирования наночастиц монтмориллонита в форме наноразмерных пластинок в оболочке микрокапсулы (на примере оболочки с желатином в качестве полимерного материала).

Навеску 0,06г монтмориллонита в 32мл дистиллированной воды подвергали эксфолиации в ультразвуковой ванне при частоте 35 kHz в течение1,5 часов до получения прозрачной, слегка опалесцирующей суспензии.

Для приготовления водного раствора желатина к 2,0 г желатина добавляли полученную суспензию наночастиц монтмориллонита, выдерживали при комнатной температуре в течение 20 минут для набухания, затем нагревали при 50°С в течение 30 минут.

Для приготовления 5%-ного по массе водного раствора полифосфата натрия 5,0 г полифосфата натрия добавляли к 95,0 г дистиллированной воды и перемешивали при 60-70°С в течение 1-2 часов.

Для осуществления процесса коацервации при температуре 40^{0}С к полученному раствору желатина с наночастицами эксфолиированного монтмориллонита при перемешивании добавили 4,8 мл раствора полифосфата натрия (5% по массе) и 0,5 мл серной кислоты (10% по массе) до pH=4,2- 4,3. Выдержали полученную реакционную массу в течение 2,0 часов для слияния коацерватных капель в сплошную фазу. Коацерватная фаза и сплошная фаза были разделены и высушены до постоянного веса.

В сухом остатке было определено содержание кремния (методом атомно-абсорбционного анализа) и содержание желатина (весовым методом).

В сухом остатке коацерватной фазы (материал оболочки) было найдено:

Желатин - 1,3 г,содержание кремния – 1, 6 % масс. = 0,021г

В сухом остатке сплошной фазы было найдено:

Желатин - 0,7 г,содержание кремния 0, 34 % масс. = 0,002 г.

Поскольку кремний является основным химическим элементом в составе монтмориллонита, из приведенных данных следует, что 90%масс. исходного монтмориллонита было сконцентрировано в оболочке.

Пример 9. Исследование стабильности микрокапсул с огнегасящими жидкостями.

Стабильность образцов микрокапсул оценивалась по потере огнегасящей жидкости (потере веса) из микрокапсул при открытом хранении в слое толщиной 1-2мм при температуре 25^0C.

На Фиг.1 представлены данные по потере дибромметана из микрокапсул для двух вариантов микрокапсул:

- микрокапсул с ядром из дибромметана и оболочкой из желатина (без наночастиц) –.линия 1;

- микрокапсул с ядром из дибромметана и оболочкой из желатина с наночастицами в виде наноразмерных пластинок монтмориллонита, полученных как описано в Примере 2, - линия 2.

На Фиг.2 представлены данные по потере перфторкетона из микрокапсул для двух вариантов микрокапсул:

- микрокапсул с ядром из перфторкетона и оболочкой из смеси поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидой смолой (без наночастиц) – линия 3;

- микрокапсул с ядром из перфторкетона и оболочкой из смеси поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидой смолой с наночастицами в виде наноразмерных пластинок монтмориллонита, полученных как описано в Примере 1, - линия 4.

На Фиг.3 представлены данные по потере перфторкетона из микрокапсул для двух вариантов микрокапсул:

- микрокапсул с ядром из перфторкетона и оболочкой из желатина (без наночастиц) – линия 5;

- микрокапсул с ядром из перфторкетона и оболочкой из желатина с наночастицами в виде наноразмерных пластинок монтмориллонита, полученных как

описано в Примере 3, – линия 6.

Данные исследований свидетельствуют о получении микрокапсул, содержащих огнегасящие жидкости (перфторкетон и дибромметан), обладающих стабильными свойствами, необходимыми для их практического применения, только при получении их согласно настоящему изобретению, с оболочкой, содержащей наночастицы минерального наполнителя в форме наноразмерных пластинок.

Пример 10. Проведение термогравиметрического анализа (TGA) микрокапсул.

На Фиг.4 представлены данные TGA образцов микрокапсул с ядром из перфторкетона (Novec 1230) и оболочкой из желатина (без наночастиц) – линия 7, и микрокапсул с ядром из перфторкетона (Novec 1230) и оболочкой из желатина с наночастицами в виде наноразмерных пластинок монтмориллонита, полученных, как описано в Примере 3, – линия 8.

В процессе термического разрушения микрокапсул с ядром из огнегасящих жидкостей и оболочкой из желатина с наночастицами в виде наноразмерных пластинок монтмориллонита, полученных согласно настоящему изобретению, наблюдается значительный перегрев жидкости до момента ее выброса в окружающее пространство. Данные TGA представлены в таблице 1

Таблица 1

№	Наименование огнегасящей жидкости	Температура кипения огнегасящей жидкости, °С	Температура разрушения микрокапсул, ^{0}С	Разность Температура разрушения микрокапсул - Температура кипения ОГ, °С (усредненная)
1	Фреон114В2-тетрафтордибромэтан	47,3	120	78
2	Перфторкетон Novec1230	49,2	90	41

3	Дибромметан	98	220	125

Данные TGA также свидетельствуют о стабилизации микрокапсул, оболочка которых содержит наночастицы минерального наполнителя в форме наноразмерных пластинок, в условиях термического воздействия и об их кооперативном взрывоподобном разрушении при температуре, значительно превышающей температуру кипения огнегасящей жидкости, содержащейся в ядре микрокапсулы. Именно такой характер разрушения микрокапсул необходим для активного выброса огнегасителя и тушения огня.

Следующие примеры 11 - 18 относятся к огневым испытаниям полученных микрокапсул и огнегасящих материалов.

Пример 11. Использование микрокапсулированного огнегасящего агента согласно изобретению для тушении огня.

По 30,0 г дизельного топлива в плоской чашке Петри были помещены в экспериментальный бокс (200мм х 200мм х 200мм), имеющий крышку сверху и отверстия в крышке и боковых стенках. После поджога дизельного топлива порошок микрокапсулированного огнегасящего агента вводили ручным распылителем в бокс через верхнее отверстие в течение времени до прекращения горения. Фиксировали время и расход агента до прекращения горения. Под воздействием пламени микрокапсулы подвергались взрывоподобному разрушению, и огонь был потушен. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Таблица 2.

Микрокапсулы согласно изобретению	Огнегасящая жидкость в ядре /тип оболочки	Количество использованного микрокапсулированного огнегасящего агента, г	Время, затраченное на тушение огня, секунд
Пример 1	Перфторкетон/ Смесь поливинилового спирта с мочевино-резорцино-	2,0	3

	формальдегидной смолой и наночастицами монтмориллонита		
Пример 2	Дибромметан/ Смесь поливинилового спирта с мочевино-резорцино-формальдегидной смолой и наночастицами монтмориллонита	3,4	6
Пример 3	Перфторкетон/ Желатин с наночастицами монтмориллонита	2,5	4
Пример 4	Дибромметан/ Желатин с наночастицами монтмориллонита	3,8	7

Как видно из таблицы 2, количество израсходованного микрокапсулированного огнегасящего агента с ядром из перфторкетона и время тушения были меньше, чем при использовании микрокапсул с дибромметаном.

Тем не менее, оба микрокапсулированных огнегасящих агента являются несомненно эффективными. Поскольку они взрывоподобно разрушаются при разных температурах, отличающихся более чем на 100^0C, они найдут применение для разных систем пожаротушения.

Ниже приведены примеры исследований различных огнегасящих конструкционных композитиных материалов согласно изобретению, изготовленных с использованием микрокапсулированных огнегасящих агентов согласно изобретению.

Пример 12. Огнегасящий материал.

36,4 г жидкой неотвержденной эпоксидной смолы смешивали с 3,6 г полиэтиленполиамина в качестве отвердителя и 40,0 г микрокапсулированного огнегасящего агента согласно изобретению в виде порошка, содержащего микрокапсулы, описанные в Примере 1. Получившуюся пасту помещали в алюминиевый поддон (200мм х 200мм х 200мм) с покрытием из антиадгезионного силиконового агента, и выдерживали при 20-25°C в течение 48 часов для отверждения.

Полученную пластину огнегасящего материала располагали на внутренней стенке такого же экспериментального бокса, который использовали в Примере 11, с налитым в него дизельным топливом, и дизельное топливо поджигали. Под воздействием пламени, микрокапсулы были разрушены, и огонь был потушен через 1-2 секунды. Пластина сохранилась, на поверхности видны «кратеры» размером с микрокапсулу, образовавшиеся после их разрушения в поверхностном слое.

Пример 13. Огнегасящее покрытие.

Такую же пасту из смеси жидкой неотвержденной эпоксидной смолы, отвердителя и микрокапсулированного огнегасящего агента согласно изобретению, как в Примере 12, наносили на внутреннюю стенку такого же экспериментального бокса, который использовался в Примере 11, и выдерживали при 20-25°С в течение 48 часов для отверждения. Полученное покрытие достигало толщины 1-2 мм. В бокс помещали дизельное топливо и дизельное топливо поджигали. Огонь был потушен через 1-2 секунды после его возникновения.

Пример 14. Огнегасящий материал.

36 г жидкого силиконового каучука смешивали с 3,6 г отвердителя с оловоорганическим катализатором К-18 и 40г микрокапсулированного огнегасящего агента, описанного в Примере 2. Состав отверждали при температуре 20-25^{0}С и подвергали испытанию, как в Примере 13. Огонь был потушен в течение 1-2 секунд.

Пример 15. Огнегасящая ткань.

Смесь силиконового каучука с отвердителем с оловоорганическим катализатором К-18 и микрокапсулированным огнегасящим агентом согласно изобретению, описанным в Примере 3, использовали для пропитки технической ткани с последующим отверждением. Ткань была испытана, как в примере 12. Огонь был потушен через 1-2 секунды. Ткань осталась неповрежденной.

Пример 16. Огнегасящий материал.

20 г бутилакрилатного латекса (содержание полибутилакрилата 40% по массе) смешивали с 8 г микрокапсул с перфторкетоном согласно изобретению, полученным, как в примере 3. Массу наносили на стенку бокса, высушивали и испытывали, как в примере 13. Огонь был потушен через 3 секунды.

Пример 17. Огнегасящий пеноматериал.

24 г полиэфира лапрол 805, 56 г полиэфира лапрол 1002 и 21 г диэтиленгликоля ,

смешивали, затем добавляли при интенсивном перемешивании катализатор ДАВСО 0,75 г, растворенный в 30мл 50%-ного го по массе водного раствора ацетата калия, 150 г полиизоцианата и 50 г микрокапсул, полученных по примеру 4. Вспенивающуюся массу помещали в поддон, как в примере 12. Вспенивание и отверждение пены происходило без нагревания. Вырезали образец полиуретановой пены размером 200 х 200 х 50 мм и испытывали, как в примере 12. Огонь был погашен за 2-3 секунды.

Пример 18. Огнегасящая краска

30г водоэмульсионной краски (на основе поливинилацетата) смешивали с 20г микрокапсул, полученных как в примере 4. Краску наносили на лист картона 150х150х200 и высушивали. Испытания проводили, как в Примере 12. Огонь был погашен за 2-3 секунды. Картон сохранился, слегка обгорели его края.

Таким образом, в вышеописанных примерах было показано создание микрокапсулированных агентов согласно настоящему изобретению, содержащих порошок микрокапсул согласно изобретению, имеющих полимерную оболочку, состоящую из полимерного материала с наночастицами минерального наполнителя в форме наноразмерных пластинок, которые стабильно удерживают в ядре летучую или газифицирующуюся при нагревании жидкость и обеспечивают обязательный выброс целевого жидкого продукта из ядра при определенной температуре разрушения оболочки в диапазоне 90-270°С.

Так как микрокапсулированный огнегасящий агент согласно настоящему изобретению представляет собой микрокапсулы, содержащие полимерную оболочку, состоящую из пространственно сшитого полимерного связующего и инкрустированную (наполненную) наночастицами минерального наполнителя в форме наноразмерных пластинок и при этом имеющую температуру взрывного разрушения в диапазоне 90-270°С, и ядро из огнегасящей жидкости, он приспособлен для взрывного разрушения под воздействием тепла и пламени с выбросом газифицированного огнегасителя для тушения огня, при этом его производство и использование не ограничиваются Монреальским соглашением и Киотским протоколом.

Промышленная применимость

Микрокапсулированный огнегасящий агент согласно настоящему изобретению легко смешивается со смолами, жидкими отверждаемыми каучуками и другими

матрицами и может быть применен в качестве наполнителя в огнегасящих композитных материалах, например, в форме паст, пластин, пленок, покрытий, пеноматериалов, технических тканей, фасонных и других изделий.

Специалистам в области пожротушения должно быть понятно, что применением способа получения микрокапсул согласно изобретению может быть обеспечено получение микрокапсулированных огнешасящих агентов, способных к выбросу целевого жидкого продукта во внешнюю среду при определенной температуре, например, с помощью выбора определенной огнетушащей жидкости и обеспечения стабильности путем введения нанонаполнителей в состав оболочки.

Такие огнегасящие агенты могут использоваться в различных областях промышленности и в различных системах пожаротушения для эффективного автоматического безинерционного предотвращения возгораний как в форме порошка микрокапсул, так и в составе огнегасящих композиционных материалов- покрытий, пленок, кембриков, огнетушащих защитных тканей и других..

Формула изобретения

1. Микрокапсулированный огнегасящий агент, содержащий микрокапсулы, имеющие размещенное внутри сферической полимерной оболочки, выполненной из отвержденного пространственно сшитого полимерного материала, ядро из огнегасящей жидкости, отличающийся тем, что полимерная оболочка содержит наночастицы минерального наполнителя в форме пластинок, имеющих толщину 1-5 нм, и обладает способностью взрывоподобного разрушения в диапазоне температур 90-270°С.
2. Агент по п.1, отличающийся тем, что полимерным материалом оболочки является комплекс поливинилового спирта и мочевино-резорцино-формальдегидной смолы.
3. Агент по п.1, отличающийся тем, что полимерным материалом оболочки является сшитый желатин.
4. Агент по п.1, отличающийся тем, что наночастицы минерального наполнителя выполнены в форме наноразмерных пластинок из натурального алюмосиликата монтмориллонита или его аналогов в эксфолиированном состоянии.
5. Агент по п.1, отличающийся тем, что оболочка микрокапсулы содержит указанные наночастицы минерального наполнителя в количестве 1-5 % от массы оболочки
6. Агент по п.1, отличающаяся тем, что указанная микрокапсула имеет внешний диаметр в диапазоне 50-400 мкм.
7. Агент по п.1, отличающийся тем, что ядро микрокапсулы содержит огнегасящую жидкость в количестве 75-95% от массы микрокапсулы.
8. Агент по п.1, отличающийся тем, что ядро содержит перфторэтил-перфторизопропил-кетон.
9. Агент по п.1, отличающийся тем, что ядро содержит дибромметан.
10. Агент по п.1, отличающийся тем, что ядро содержит бромсодержащую или фторбромсодержащую огнегасящую жидкость.

11. Агент по п.1, отличающийся тем, что ядро содержит смесь огнегасящих жидкостей, выбранных из группы, включающей: перфторэтил-перфторизопропил-кетон, дибромметан, бромзамещенные углеводороды, фторбромзамещенные углеводороды в жидком состоянии.
12. Способ получения микрокапсулированного огнегасящего агента, содержащего микрокапсулы, имеющие размещенное внутри сферической полимерной оболочки, выполненной из отвержденного пространственно сшитого полимера, ядро из огнегасящей жидкости, в которых полимерная оболочка содержит наночастицы минерального наполнителя в форме пластинок, имеющих толщину 1-5 нм, и обладает способностью взрывоподобного разрушения в диапазоне температур 90-270°С, в котором осуществляют:

а) приготовление суспензии, содержащей наночастицы эксфолиированного минерального наполнителя, путем смешивания порошкообразного минерального наполнителя с дистиллированной водой и обработке суспензии ультразвуком до просветления реакционной массы, сохраняющей легкую опалесценцию;

б) приготовление водного раствора исходного полимерного материала оболочки и смешивание его с суспензией, полученной на стадии а);

в) эмульгирование огнегасящей жидкости, подлежащей размещению в ядре микрокапсулы, в водном растворе полимерного материала оболочки, содержащего наночастицы минерального наполнителя, полученного на стадии б);

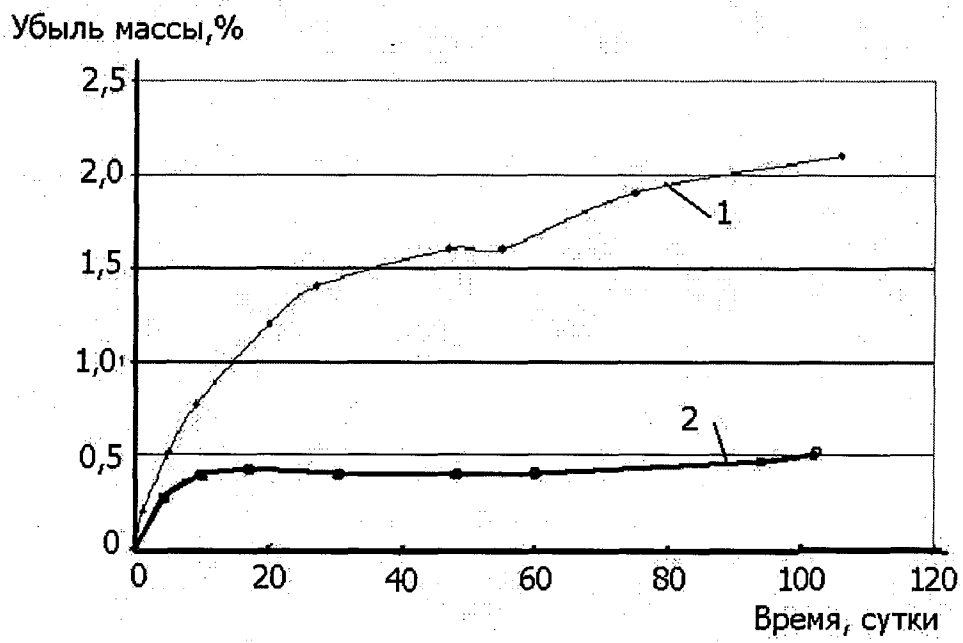
г) поэтапное формирование на каплях эмульсии, полученной на стадии в), оболочки методом коацервации, включающей капельное разделение фаз, сорбции коацерватных капель, обогащенных нанопластинками монтмориллонита, на поверхности капель эмульсии огнегасящей жидкости и их коалесценции с получением жидких оболочек;

д) отверждение оболочек с образованием микрокапсул, промывание их водой, фильтрацию и сушку.

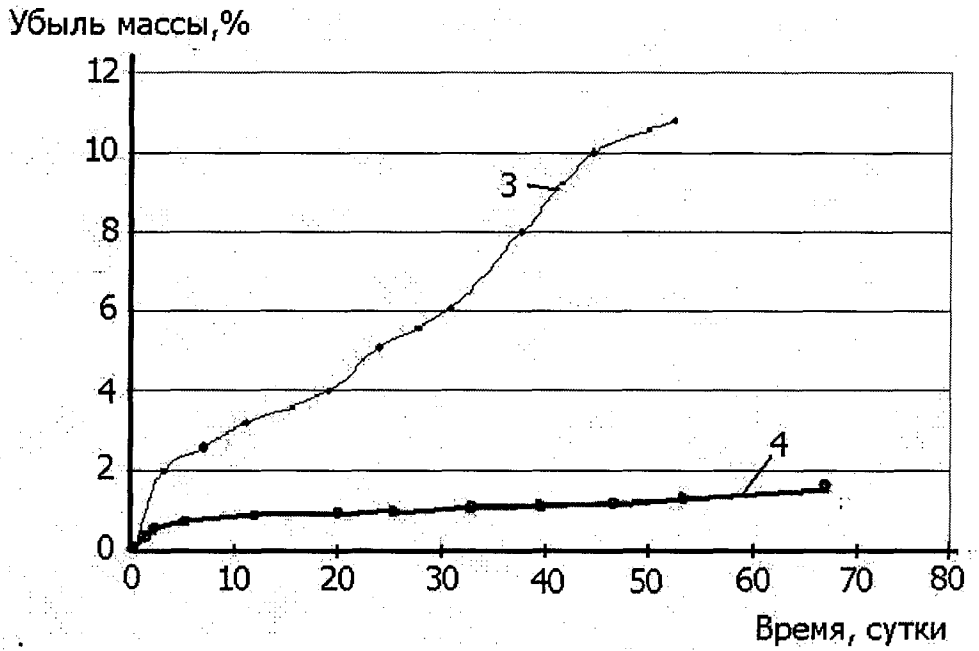
13. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве полимерного материала оболочки используют комплекс поливинилового спирта и мочевино-резорцино-формальдегидной смолы.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что на стадии г) формирование оболочки осуществляют путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости в растворе поливинилового спирта, полученную на стадии в), смеси водного раствора мочевины с резорцином и формальдегидом и понижения pH среды до 1,2 , а на стадии д) отверждение оболочек осуществляют путем повышения температуры до 45^0C и выдержки при указанной температуре в течение 3,5 часов.
15. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве полимерного материала оболочки используют сшитый желатин.
16. Способ по п.15, отличающийся тем, что на стадии г) формирование оболочки осуществляют путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости в растворе желатина, полученную на стадии в), водного раствора полифосфата натрия, понижения pH среды до 4,0-4,5, последующего охлаждения эмульсии до 5-10^0C, а на стадии д) отверждение оболочек осуществляют путем добавления глутарового альдегида, выдержки при указанной температуре в течение не менее 1,0 часа, повышения температуры до 20-25^0C, понижения pH смеси до 1,0-2,0, добавления резорцина и формальдегида, выдержки при температуре 30-35^0C в течение 30-40 мин.
17. Способ по п.15, отличающийся тем, что на стадии г) формирование оболочки осуществляют путем добавления в эмульсию огнегасящей жидкости в растворе желатина, полученную на стадии в), водного раствора полифосфата натрия, понижения pH среды до 4,0-4,5, последующего охлаждения эмульсии до 5-10^0C, а на стадии д) отверждение оболочек осуществляют путем добавления глутарового альдегида и выдержки при указанной температуре в течение не менее 5,0-6,0 часов.
18. Способ по п.12, отличающийся тем, что используют наночастицы минерального наполнителя, выполненные в форме наноразмерных пластинок из натурального алюмосиликата монтмориллонита или его аналогов в эксфолиированном состоянии.
19. Способ по п.12, отличающийся тем, что получают микрокапсулы, имеющие внешний диаметр в диапазоне 50-400 мкм.

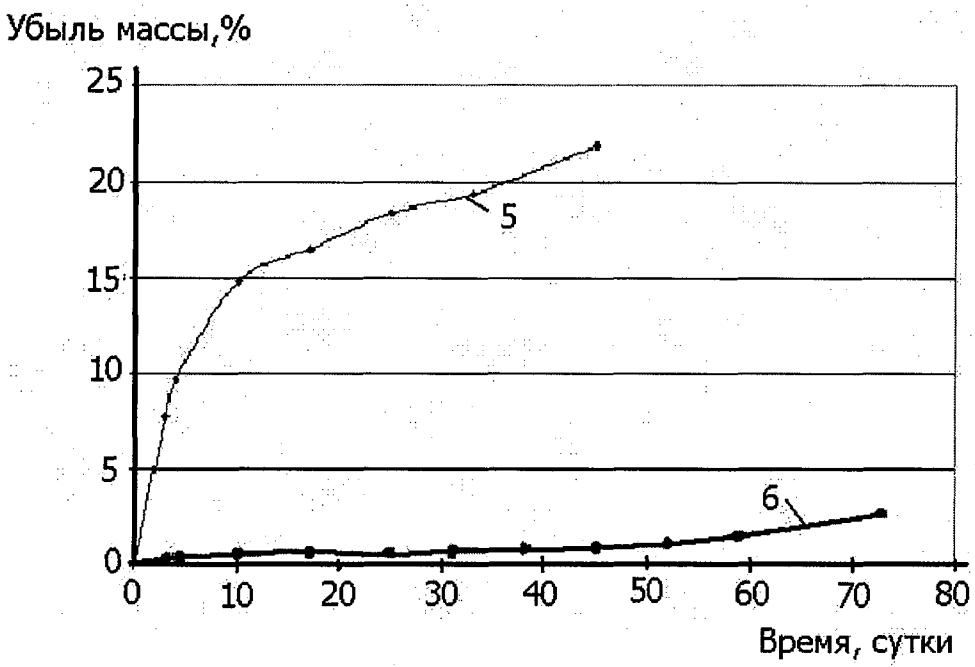
20. Способ по п.12, отличающийся тем, что получают микрокапсулы, в которых ядро содержит огнегасящую жидкость в количестве 75-95% от массы микрокапсулы.
21. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве огнегасящей жидкости используют перфторэтил-перфторизопропил-кетон.
22. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве огнегасящей жидкости используют дибромметан.
23. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве огнегасящей жидкости используют бромсодержащую или фторбромсодержащую огнегасящую жидкость.
24. Способ по п.12, отличающийся тем, что в качестве огнегасящей жидкости используют смесь огнегасящих жидкостей, выбранных из группы, включающей: перфторэтил-перфторизопропил-кетон, дибромметан, бромзамещенные углеводороды, фторбромзамещенные углеводороды в жидком состоянии.
25. Огнегасящий композиционный материал, содержащий отвержденную смолу или отвержденный каучук, включающие диспергированный в них микрокапсулированный огнегасящий агент, выполненный по любому из п.п. 1-11.
26. Материал по п.25, отличающийся тем, что выполнен в виде пеноматериала.
27. Материал по п.25, отличающийся тем, что выполнен в виде отверждаемой пасты.
28. Материал по п.25, отличающийся тем, что выполнен в виде конструктивного элемента.
29. Материал по п.25, отличающийся тем, что выполнен в виде пленки.
30. Материал по п.25, отличающийся тем, что выполнен в виде огнегасящей ткани, импрегнированной или покрытой отверждаемой пастой, содержащей смолу или каучук, включающие диспергированный в них микрокапсулированный огнегасящий агент, выполненный по любому из п.п. 1-11.
31. Огнегасящее покрытие из краски, содержащее диспергированный в ней микрокапсулированный огнегасящий агент, выполненный по любому из п.п. 1-11


Убыль массы,%
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0
20
40
60
80
100
120
Время, сутки
1
2

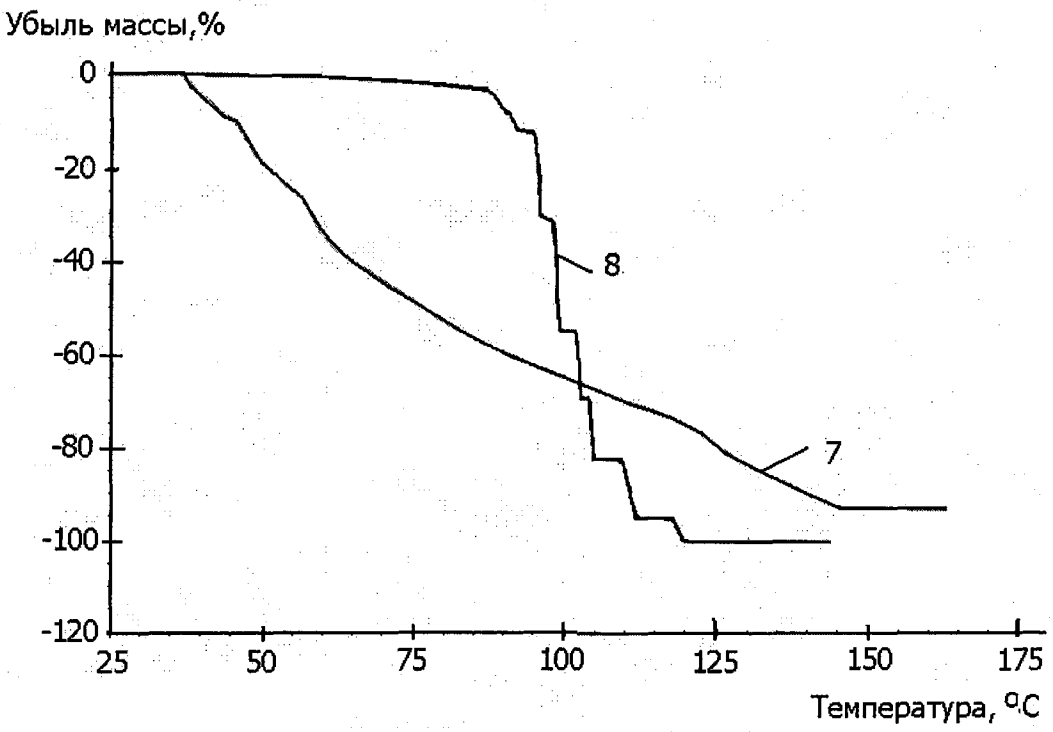
Фиг.1


Убыль массы,%
12
10
8
6
4
2
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Время, сутки
3
4

Фиг.2


Убыль массы,%
25
20
15
10
5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
5
6
Время, сутки

Фиг.3


Убыль массы,%
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
25
50
75
100
125
150
175
8
7
Температура, °С

Фиг.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 2012/000477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A62D 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) C09D 5/18 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A62D 1/00, 1/06, 1/08, C09D 5/00, 5/18, C09K 21/00, 21/02, 21/06, 21/08, 21/14, B82B 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PatSearch (RUPTO internal), Esp@cenet, PAJ, USPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2389525 C2 (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTYU "DELSI" et al.) 20.05.2010, the abstract, p.p. 5, 11, 12 the claims, p. 10, lines 45-50	1-31
A	US 4867902 A (Z-GARD, INC.) 19.09.1989, col. 6, lines 12-15, 33-39	1-31
A	RU 2161520 C1 (AKTSIONERNOE OBSCEHSTVO ZAKRYTOGO TIPA "DELIVERI SYSTEMS INTERNATIONAL") 10.01.2001, p. 3, left hand col., lines 11-27	1-31
A	JP 2007160028 A (FUJIMURA TADAMASA) 28.06.2007, the abstract	1-31
A	JP 2009119240 A (YAMATO GRAND KK) 04.06.2009, the abstract	1-31
A	WO 1999/056830 A1 (AKTSIONERNOE OBSCHESTVO ZAKRYTOGO TIPA "DELIVERI SYSTEMS INTERNATIONAL") 11.11.1999 the abstract	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 October 2012 (16.10.2012)	25 October 2012 (25.10.2012)
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2012/000477

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ ***A62D 1/00*** *(2006.01)*
B82B 3/00 *(2006.01)*
C09D 5/18 *(2006.01)*
C09K 21/14 *(2006.01)*

Согласно Международной патентной классификации МПК

B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА

Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации)

A62D 1/00, 1/06, 1/08, C09D 5/00, 5/18, C09K 21/00, 21/02, 21/06, 21/08, 21/14, B82B 3/00

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

PatSearch (RUPTO internal), Esp@cenet, PAJ, USPTO

C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2389525 C2 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ДЕЛСИ" и др.) 20.05.2010, реферат, п.п. 5, 11, 12 формулы, с. 10, строки 45-50	1-31
A	US 4867902 A (Z-GARD, INC.) 19.09.1989, кол. 6, строки 12-15, 33-39	1-31
A	RU 2161520 C1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЗАКРЫТОГО ТИПА "ДЕЛИВЕРИ СИСТЕМС ИНТЕРНЕШНЛ") 10.01.2001, с. 3, левая кол., строки 11-27	1-31
A	JP 2007160028 A (FUJIMURA TADAMASA) 28.06.2007, реферат	1-31
A	JP 2009119240 A (YAMATO GRAND KK) 04.06.2009, реферат	1-31
A	WO 1999/056830 A1 (АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ЗАКРЫТОГО ТИПА ДЕЛИВЕРИ СИСТЕМЗ ИНТЕРНЕШНЛ и др.) 11.11.1999, реферат	1-31

☐ последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

"A" документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным

"E" более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее

"L" документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано)

"O" документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д.

"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета

"T" более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение

"X" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности

"Y" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста

"&" документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
16 октября 2012 (16.10.2012)	25 октября 2012 (25.10.2012)
Наименование и адрес ISA/RU: ФИПС, РФ,123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30-1 Факс: (499) 243-33-37	Уполномоченное лицо: Андреева А. Телефон № 499-240-25-91