

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
D06M 13/364
D06M 13/432 D06M 13/447



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98813548.5

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154763C

[22] 申请日 1998.2.13 [21] 申请号 98813548.5
[86] 国际申请 PCT/RU1998/000031 1998.2.13
[87] 国际公布 WO1999/041446 俄 1999.8.19
[85] 进入国家阶段日期 2000.8.9
[71] 专利权人 艾尔阻燃有限公司
地址 英国道格拉斯
[72] 发明人 尼娜·谢尔盖耶维娜·祖布科瓦
纳塔利娅·格里戈里耶维娜·布特金娜
亚历山大·亚历山德罗维奇·柏林
尼古拉·亚历山德罗维奇·哈尔图林斯基
列昂尼德·谢苗诺维奇·加尔布雷思
审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司
代理人 林 潮 王维玉

权利要求书 4 页 说明书 10 页

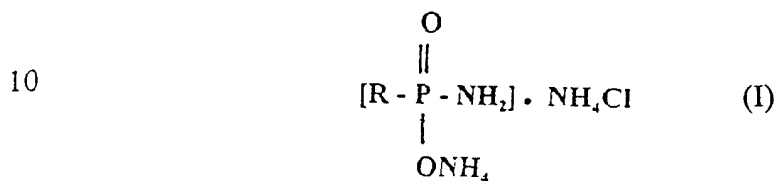
[54] 发明名称 纺织品材料的阻燃处理方法
[57] 摘要

本发明涉及一种对纺织品材料进行阻燃处理的方法，该方法首先用一种三聚氰胺类树脂或含有机硅物质对所述材料进行浸渍，然后用含有氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物的水溶液进行浸渍。按照本发明处理的材料具有低的燃烧性和燃烧过程的排放气体的低毒性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用于对纺织品材料进行阻燃处理的方法, 其特征在于该方法包括下列顺序的步骤:

5 -用三聚氰胺类树脂的水溶液对所述材料浸渍；
-将用溶液浸渍后的所述材料干燥；
-再用一种水溶液对所述材料浸渍，该水溶液含有脲和一种化学式(I)的氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物；



其中 R 为 C=1-3 的烷基;

15 -将所述材料干燥并
-在 140-170℃温度下热处理。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于在所说热处理之后将所述材料洗涤并干燥。

20 3. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于在所述三聚氰胺类树脂的水溶液中还加入一种含硅化合物。

4. 按照权利要求 3 的方法, 其特征在于所说水溶液含有 20-30 克/升的三聚氰胺类树脂和 30-50 克/升的含硅化合物。

25

5. 按照上述权利要求中的任意一种的方法, 其特征在于在含有脲和化学式-I 络合物的水溶液中还加入金属的阴离子络合物。

6. 按照上述权利要求 1-4 中的任意一种的方法, 其特征在于在含有脲和化学式-I 络合物的水溶液中还加入全氟丙烯酸烷基酯。

7. 按照上述权利要求 1-4 中的任意一种的方法, 其特征在于对由天然纤维、化学纤维或其组合组成的纺织品材料进行处理。

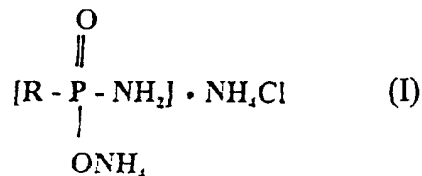
5 8. 用于对纺织品材料进行阻燃处理的方法, 其特征在于该方法包括下列顺序的步骤:

-用含硅化合物的水溶液对所述材料浸渍;

-将用溶液浸渍后的所述材料干燥;

-再用一种水溶液对所述材料浸渍, 该水溶液含有脲和一种化学式

10 (I)的氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物:



15 其中 R 为 C=1-3 的烷基;

-将所述材料干燥并

-在 140-170℃温度下热处理。

9. 按照权利要求 8 的方法, 其特征在于在所说热处理之后将所述
20 材料洗涤并干燥。

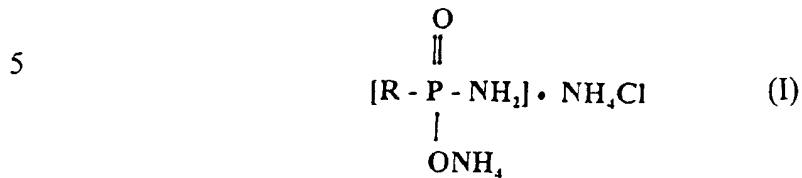
10. 按照权利要求 8 或 9 的方法, 其特征在于在含有脲和化学式-I 络合物的水溶液中还加入金属的阴离子络合物。

25 11. 按照权利要求 8 或 9 中的方法, 其特征在于在含有脲和化学式-I 络合物的水溶液中还加入全氟丙烯酸烷基酯。

12. 按照权利要求 8 或 9 中的方法, 其特征在于对由天然纤维、化学纤维或其组合组成的纺织品材料进行处理。

30

13. 一种用于对纺织品材料进行阻燃处理的组合物，其特征在于该组合物含有脲和一种化学式(I)的氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物的一种水溶液：



其中 R 为 C=1-3 的烷基。

14. 按照权利要求 13 的组合物，其特征在于该组合物含有(克/升)

-化学式(I)的络合物	200-350
-脲	20-40
-水	余量

15. 按照权利要求 13 或 14 的组合物，其特征在于该组合物还含有 2-10 克/升量的金属的阴离子络合物。

16. 按照权利要求 15 的组合物，其特征在于所述金属的阴离子络合物选自由 W，Zr 和 Ti 的阴离子络合物的组中。

17. 按照权利要求 13 或 14 中的组合物，其特征在于该组合物还含有 30-50 克/升量的全氟丙烯酸烷基酯。

18. 按照权利要求 13 或 14 中的组合物，其特征在于该组合物还含有一种防水剂。

19. 按照权利要求 18 中的组合物，其特征在于所述防水剂为有机硅物质。

20. 纺织品材料，该材料由天然纤维和化学纤维以及它们的混合

物组成并按照权利要求 1 中的方法进行阻燃处理。

21. 纺织品材料，该材料由天然和化学纤维以及它们的混合物组成并按照权利要求 8 中的方法进行阻燃处理。

5

22. 纺织品材料，该材料由天然和化学纤维组成并用按照权利要求 13 中的阻燃组合物处理。

纺织品材料的阻燃处理方法

5 技术领域

本发明涉及一种制备聚合物材料的技术，所述聚合物材料，包括纺织品，具有低可燃性，在燃烧过程中具有低的毒性气体的释放和低的烟雾形成能力。

10 化学纤维和纺织品材料被广泛地用于各种工业中，包括使组合材料用于道路运输工具，飞机和船舶的制造中。在一些有大量人群的地方(剧院、俱乐部、医院、博物馆和饭店)、建筑工业和运输工具中，机织和针织织物被用作装饰性的涂饰材料。

15 纺织品材料广泛地用于我们的日常生活并为各种特殊工业中的工人制作特殊的工作服。

同时，由于大多数工业生产的化学纤维和纺织品材料的易于点燃性和燃烧性，产生了严重的问题。它们具有低的自燃温度和高的燃烧速度。

背景技术

在俄罗斯，基于使用正磷酸和含氮化合物(二氰基二酰胺、脲、三聚氰胺、胍等)浸渍的阻燃方法在工业规模上被广泛使用。在该方法中，织物被用含有磷酸和所列出的含氮化合物之一的组合物处理，并进行热处理(Ye.A. Blekhman, 不易燃烧的棉织物的制造, Moscow, 1950-189 页)。该方法具有明显的缺点，就是明显地降低了织物的耐撕裂负载(撕裂强度降低 40~50%)和低的由合成和纤维素纤维混合物构成的织物的阻燃效率。

30

有一种已知的用于处理织物，无纺材料和地毯产品的阻燃组合物(英国专利申请 2273720)，该组合物由无机盐(磷酸铵，硫酸铵，溴化铵它们的混合物，其量为组合物的 12—20%)和矿物酸(硫酸，组合物的 0.4-0.6 重量%)的水溶液组成，它能促进该溶液渗入材料的纤维中并提高阻燃剂与纺织材料的纤维结合的稳定性。该组合物的一个缺点是对含有合成纤维的材料的阻燃效果低。

基于缩聚磷酸铵的组合物 FR Cros 282, 330 和 334(阻燃剂商品目录, Bolid GmbH, Frankfurt, 1996)被用于纺织品的阻燃。组合物 FR Cros 282 包括用 10%的缩聚磷酸铵改性的磷酸单铵盐与三聚氰胺和季戊四醇按照 3: 1: 1 的比例的结合。该组合物在用于处理纺织品的水悬浮液中的浓度为 500 克/升。

组合物 FR Cros 330 是一种乙酸乙烯基酯与缩聚磷酸铵的含水悬浮液，其中固体物质的含量为 50%。组合物 FR Cros 334 包括改性的焦磷酸铵。它用于羊毛，纸和纺织品的阻燃。对于所有这些组合物，通过将阻燃剂以 30-40%的量加入到所述材料中，可获得阻燃效果，它将导致织物的物理-机械指标和感觉性能降低。

有一种已知的基于使用四(羟甲基)磷氯化物(THPC)和含氮多功能化合物的对纤维素材料的阻燃方法，该方法已被命名为“Proban”(美国专利 2912466)。为了由该方法使纤维素材料阻燃，首先在 1: 1 摩尔比的 THPC 和脲之间进行缩聚反应。将纤维素材料用一种预缩合物的水溶液浸渍并干燥。

不能溶解在水和有机溶剂中的聚合物的形成通过将所述材料用氨溶液或氨气在 140-160 °C 下处理而获得。这种处理被称为“Probanfinish-210”。这种方法的问题包括织物强度降低 30%，材料的坚硬度增加。还有数据表明含有 THPC 的纤维素材料的燃烧产物具有高毒性。当阻燃纤维素在 200-300 °C 范围发生热分解时，检测到产生

phosphatin (Spect. Chem., 1984, V.4, pp.17-20)。

5 对纤维素织物和由纤维素与合成纤维的混合物制成的织物最有效的处理是一种被称为“Pyrovatex-CP”的方法(Technico-economic Information Bulletin on Light Industry, 1975, No.9, pp.75-76)。将织物用一种含有 N-羟甲基-二(甲氧基)-膦酰基丙酰胺，脲，一种交联剂和一种催化剂的水溶液浸渍。然后干燥，在 140-160℃的温度下热稳定化，并洗涤。当棉织物用 Pyrovatex-CP 方法处理时，在所述材料中含有 2.0% 的磷时可获得抗燃性。

10

使用 N-羟甲基-二(甲氧基)-膦酰基丙酰胺对织物进行阻燃时材料的热解产物的毒性是一个很大的问题。已经表明(Textilveredlung, 1970, V.6, pp.486-497)，在 300-400℃的温度下，散发出可观量的甲醇。该所揭示出的关系排除了按这种方式阻燃的织物在为工人制造特殊的服装和在封闭空间中使用的耐火材料中的应用。

15

含磷制品“Proban”和“Pyrovatex-CP”的效果的对比研究表明，对于棉织物和由棉与聚酯纤维的混合物制成的织物，它们的效果是不同的。

20

在用“Pyrovatex-CP”方法对由纤维混合物制成的织物的所有研究的不同处理中，这些材料具有较高的阻燃指标。但是，在二种情况下，只有当它们含有不超过 10%的合成纤维时，才能得到阻燃的织物(Text. Res. J., V.45, No.8, p.586)。

25

已知的“Proban”和“Pyrovatex-CP”方法的主要问题是它们对由纤维素与合成纤维的混合物和由纯合成纤维制成的材料的效果低。

30 用于对基于纤维素和其它纤维的织物进行阻燃处理的英国专利 2205868 建议进行“Proban”方法处理至少二次，并通过对经第一或第

二次处理后已干燥的织物用过氧化氢溶液处理，而将磷氧化为五价形式。

5 美国专利 4732789 提出一种二步法处理由棉与聚酯或尼龙的混合物制成的织物。该织物首先用“Proban”方法进行处理，之后用六溴环十二烷或环磷酸酯对聚酯或尼龙组分提供阻燃性。处理的织物被硫化，并且如果使用六溴环十二烷，它必须加热至 182℃ 以上以融化该阻燃化合物。该方法的二步特征和需要在高温下硫化使得该发明在实际中的应用非常困难。

10 一种基于碳酸的二烷基磷酰胺的被称为“Pyrofix”的制品(化学品商品目录，JSC"Ivkhimprom", 1995，pp.22-23)已被建议对含有纤维素的纺织品材料提供阻燃性。为了提供阻燃性，建议浸渍溶液应当含有下列组分(克/升):

15	-Pyrofix	350-400
	-六羟甲基蜜胺六甲基酯[美他谨(metazine)]6Y	60-80
	-聚乙烯乳液	20-30
	-正磷酸	10

20 该制品的问题是对由纤维素与合成纤维的混合物制成的织物的阻燃效果低。

前苏联原作者证书 1427017 中描述了一种对纺织品材料的阻燃处理方法，该方法使用含有甲基磷酸二酰胺，氯化铵，脲，六羟甲基蜜胺乙二醇酯[甘卡谨(glycazine)]或二甲基聚乙烯脲和萨弗萨得-31 (sulfocide-31) 的一种组合物。该组合物的使用使得获得阻燃的由纤维素与合成纤维的混合物制成的纺织品材料成为可能。该方法的问题是：甲基磷酸二酰胺的低水解稳定性，以及同时含有甲基磷酸二酰胺和甘卡谨的水溶液的不稳定性(形成不溶于水的低聚物，该低聚物对聚合材料的官能团具有低的反应能力)。只有当织物中存在高含量的阻燃

25

30

剂(高达材料重量的 30%)时才能获得阻燃的纺织品材料。

发明内容

5 虽然有各种类型的已知和广泛使用的组合物用于降低天然(棉, 亚麻, 羊毛)和化学(纤维胶, 铵铜, 聚酯, 聚脲)纤维及它们的混合物的纺织品材料的燃烧性, 但迫切需要开发新的、更高效率的用于材料阻燃的方法和阻燃的组合物。本发明的主要目的是解决这一问题。

本发明的其它目的是:

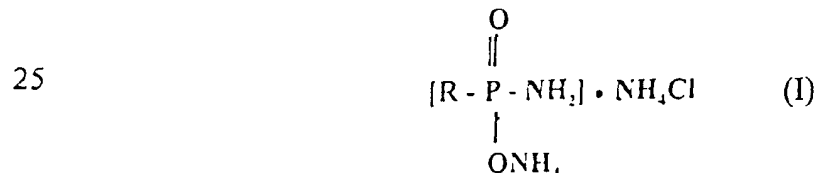
- 10
- 降低热解和燃烧时的阻燃纺织品材料的烟雾形成能力;
 - 提高材料的阻燃性对湿处理和化学清洗的抵抗力;
 - 为纺织品材料提供阻燃以及防水和防油性能的范围;
 - 能够使用纺织品工厂的涂饰生产线中存在的简单和可靠的设备进行这些工作。

15

下面描述的本发明将解决这些问题。

本发明的第一个方面是提供对纺织品材料进行阻燃处理的方法, 该方法包括下列顺序的步骤:

- 20
- 用三聚氰胺类树脂的水溶液对所述材料浸渍;
 - 将所述材料干燥;
 - 再用一种水溶液对所述材料浸渍, 该水溶液含有脲和一种化学式 (I) 的氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物:



其中 R 为 C=1-3 的烷基;

- 将所述材料干燥并在 140-170℃温度下热处理。

30

除了上面所列操作以外，所述材料在热处理之后也可以进行洗涤和干燥。

5 可以用含硅化合物代替三聚氰胺类树脂以在该阻燃方法的第一步中浸渍所述材料。而且这些物质(水溶液中可含有 20-30 克/升的三聚氰胺类树脂和 30-50 克/升的含硅化合物)可以一起使用。

10 在各种组合物涂饰纺织品材料的最后阶段，类似三聚氰胺类树脂的含硅化合物作为辅助物质用于纺织品工业中。三聚氰胺类树脂和含硅化合物中活性官能团的存在使得它们与含磷阻燃剂的官能团和与缩聚反应中的聚合物大分子的官能团的反应成为可能。这些反应过程导致阻燃剂在织物上的高度固定以及阻燃效果对湿处理和化学清洗的更大的抵抗性。三聚氰胺类树脂和含硅化合物的结合使用改善了织物的感觉和其耐久性。

15 本发明的另一方面是提供用于对织物材料进行阻燃处理的组合物，该组合物含有脲和一种化学式(I)的氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物的一种水溶液。

20 每升水溶液中这些组分的优选的浓度包括：
-化学式(I)的络合物 200-350 克/升
-脲 20-40 克/升

25 为了降低阻燃材料的烟雾形成能力，优选的是加入浓度为 2-10 克/升的金属的特别是 W，Zr 和 Ti 的阴离子络合物。

为了给所述材料提供阻燃以及防水和防油性的范围，优选的是向阻燃组合物中加入浓度为 30-50 克/升的含氟胶乳。

30 而且可以将有机硅物质作为防水剂加入到阻燃组合物中。

本发明的保护范围也延伸到天然纤维(棉, 亚麻, 羊毛)、化学纤维(特别是粘胶丝, 铜铵, 聚酯和聚己酰胺)以及它们的各种混合物的纺织品材料, 如果它们按照本发明进行阻燃处理的话。

5

具体实施方式

下面将通过实施例对本发明进行进一步的说明。

实施例 1

10 将棉纤维用 20 克/升的美他谨水溶液浸渍, 干燥, 再用含 300 克/升氨基烷基磷酸的铵盐与氯化铵的络合物(简称为 AAPC)和含 30 克/升脲的水溶液浸渍, 干燥, 在 150℃加热处理 5 分钟, 用水洗涤并干燥。该改性的纤维具有 32.5%的 AI, 没有残余燃烧时间。(AI=酸指数, 即在与氮气的混合物中试样发生稳定燃烧所需要的酸的最小浓度: GOST
15 12.1.044-89)。

实施例 2

将由棉纱和聚酯纤维的混合物(纤维比例 67: 33%)组成的织物用 30 克/升的甘卡谨水溶液浸渍, 干燥, 再用含 300 克/升 AAPC 和含 40
20 克/升脲的水溶液浸渍, 干燥, 在 160℃加热处理 5 分钟, 用水洗涤并干燥。AI=31.9%, 没有残余燃烧时间。

实施例 3

25 将由棉纱和聚酯纤维的混合物(纤维比例 67: 33%)组成的织物按照实施例 2 的方法进行处理, 但在第二步浸渍(AAPC 和脲的水溶液)中还以 30 克/升的量加入含硅(GKZh-10)的防水性液体。AI=32.3%。

实施例 4

30 将由粘胶丝和聚酯纤维的混合物(纤维比例 50: 50%)组成的织物用 30 克/升的甘卡谨水溶液浸渍, 干燥, 再用含 350 克/升 AAPC 和含

40 克/升脲的水溶液浸渍, 干燥, 在 165℃加热处理 5 分钟, 用水洗涤并干燥。AI=30.1%。

实施例 5

- 5 将由粘胶丝和聚酯纤维的混合物(纤维比例 50: 50%)组成的织物按照实施例 4 的方法进行处理, 但在第二步浸渍中还以 50 克/升的量加入防水剂氨丙基三乙氧基硅烷(商标 AGM-9)。AI=32.0%。

实施例 6

- 10 将由粘胶丝纤维(20%), 棉(51%)和硝酸灵(29%)的混合物组成的织物用 30 克/升的甘卡谨水溶液处理, 干燥, 再用含 350 克/升 AAPC 和含 40 克/升脲的水溶液浸渍, 干燥, 在 160℃加热处理 7 分钟, 用水洗涤并干燥。AI=33%。

15 实施例 7

将由棉(62%), 聚己酰胺(18%)和乙酸盐(20%)的混合物组成的织物按照实施例 6 的方法进行处理。AI=30.6%。

实施例 8

- 20 将羊毛(54%)和棉(46%)的混合物组成的织物用 30 克/升的甘卡谨水溶液处理, 干燥, 再用含 250 克/升 AAPC 和含 40 克/升脲并加入 10 克/升六氟钛酸钾的水溶液浸渍, 干燥, 在 165℃加热处理 5 分钟, 用水洗涤并干燥。AI=36.2%。

25 实施例 9

将由铜铵纤维(59%), 羊毛(36%)和聚己内酰胺纤维(5%)的混合物组成的织物按照实施例 8 的方法进行处理。AI=32.8%。

实施例 10

- 30 将由棉(57%), 亚麻(29%)和聚酯纤维(14%)的混合物组成的织物按

照实施例 5 的方法进行处理。AI=34.5%。

实施例 11

5 将聚酯织物用含 20 克/升甘卡谨和 40 克/升氨丙基三乙氧基硅烷的水溶液浸渍，干燥，再用含 350 克/升 AAPC 和含 40 克/升脲的水溶液浸渍，干燥，在 170℃热固化 10 分钟，洗涤并干燥。AI=29.1%。

实施例 12

10 将聚酯织物用 50 克/升的氨丙基三乙氧基硅烷水溶液浸渍，干燥，再用含 350 克/升 AAPC 和含 35 克/升脲的水溶液浸渍，干燥，在 170℃热处理 10 分钟，洗涤并干燥。AI=28.0%。

实施例 13

15 将聚酯织物用 20 克/升的甘卡谨水溶液浸渍，干燥，再用含 350 克/升 AAPC，30 克/升脲和 40 克/升防水性的有机硅液体(GKZh-10)的水溶液浸渍，干燥，在 165℃热处理 10 分钟，洗涤并干燥。AI=30.0%。

实施例 14

20 将棉织物用 20 克/升的美他谨水溶液浸渍，干燥，再用含 300 克/升 AAPC，30 克/升脲和 40 克/升全氟丙烯酸庚酯的水溶液浸渍，干燥，在 150℃热处理 5 分钟，用水洗涤并干燥。该改性的织物具有 33.7%的 AI 和 160 毫米水柱的抗水性。

实施例 15

25 将由棉纱和聚酯纤维的混合物(纤维比例 67: 33%)组成的织物按照实施例 2 的方法进行处理，但在 AAPC 和脲的水溶液中还以 30 克/升的量加入全氟丙烯酸庚酯。AI=33.4%，抗水性 190 毫米水柱。

实施例 16

30 将由棉纱和聚酯纤维的混合物(纤维比例 50: 50%)组成的织物用

20 克/升的甘卡谨水溶液浸渍，干燥，再用含 300 克/升 AAPC，30 克/升脲和 40 克/升全氟丙烯酸烷基酯的水溶液浸渍，干燥，在 160℃热处理 10 分钟并洗涤。AI=29.0%，抗水性 200 毫米水柱。

- 5 通过表 1 中所列与已知的组合物对各种织物的阻燃效果数据的比较证明了本发明的优点。

表 1

用于阻燃处理的组合物	织物的组成, %		织物中阻燃剂的含量, %	残余燃烧时间, %	AI, %
	棉	聚酯			
"Proban"	100	-	12	0	31.8
	80	20	10	15	27.6
	67	33	11	完全燃烧	25.7
	50	50	12	"	23.8
	-	100	11	"	22.7
"Pyrovatex-CP"	100	-	16	0	31.7
	80	20	15	13	27.6
	67	33	14	完全燃烧	25.2
	50	50	14	"	23.3
	-	100	16	"	22.0
建议的组合物	100	0	14	0	32.5
	80	20	15	0	32.0
	67	33	16	0	31.9
	50	50	15	0	30.0
	-	100	13	0	29.1

- 10 从表 1 的数据可以看出，使用"Proban"和"Pyrovatex-CP"组合物不能制备出用于处理由纤维素和聚酯纤维的混合物组成并且合成组分的量大于 20%的织物的阻燃材料(AI< 27%)。但该组成的织物用本发明的方法处理时，其特征是在不大于 16%织物重量的阻燃剂含量下具有非常高的 AI 值。在移走点火源后没有残余燃烧时间。