



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

D06M 13/447 (2006.01)

D06M 101/34 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

D06M 10/04 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005100249/04, 11.01.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.01.2005

(45) Опубликовано: 27.04.2006 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЗУБКОВА А.С. Регулирование процессов термоллиза и горения термопластичных волокнообразующих полимеров и создание материалов с пониженной горючестью, диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, 02.00.06, М., 1998, с.163-198. RU 1808892 C1, 15.04.1993. SU 654649 A, 02.04.1999. RU 2209262 C2, 27.07.2003. EP 0488728 A1, 03.06.1992. RU 2209262 C2, 27.07.2003. EP 0488728 A1, 03.06.1992.

Адрес для переписки:

413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл.
Свободы, 17, Энгельсский технологический
институт СГТУ, патентный отдел, Л.М.
Дорошенко

(72) Автор(ы):

Бесшапошникова Валентина Иосифовна (RU),
Куликова Татьяна Владимировна (RU),
Гришина Оксана Александровна (RU),
Тескер Сергей Ефимович (RU),
Панова Лидия Григорьевна (RU),
Тескер Ефим Иосифович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Саратовский государственный технический
университет (ГОУ ВПО СГТУ) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕЗАЩИЩЕННОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения огнезащищенных текстильных материалов, которые могут быть использованы в качестве наполнителя при изготовлении огнезащищенных композиционных материалов и декоративно-отделочных текстильных материалов. Способ получения огнезащищенного волокнистого материала включает нанесение замедлителя горения - антипирена Т-2, представляющего собой аммонийную соль амида метилфосфоновой

кислоты, на поликапроамидное или полиэтилентерефталатное волокно. Используют 5-7%-ный водный раствор антипирена Т-2. Затем дополнительно обрабатывают волокно потоком СО₂-лазерного излучения мощностью 350 Вт в течение 25-30 сек. Волокно содержит 22-25% мас. антипирена Т-2 и характеризуется кислородным индексом: поликапроамидное - 35%, полиэфирное - 42,5%. При этом прочность волокон незначительно возрастает. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 275 449** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

D06M 13/447 (2006.01)

D06M 101/34 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

D06M 10/04 (2006.01)

C09K 21/12 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2005100249/04**, 11.01.2005

(24) Effective date for property rights: **11.01.2005**

(45) Date of publication: **27.04.2006 Bull. 12**

Mail address:

**413100, Saratovskaja obl., g. Ehngel's, pl.
Svobody, 17, Ehngel'sskij tekhnologicheskij
institut SGTU, patentnyj otdel, L.M. Doroshenko**

(72) Inventor(s):

**Besshaposhnikova Valentina Iosifovna (RU),
Kulikova Tat'jana Vladimirovna (RU),
Grishina Oksana Aleksandrovna (RU),
Tesker Sergej Efimovich (RU),
Panova Lidija Grigor'evna (RU),
Tesker Efim Iosifovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya
Saratovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet (GOU VPO SGTU) (RU)**

(54) METHOD OF MANUFACTURING FLAME-RETARDED FIBROUS MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: textile industry.

SUBSTANCE: invention relates to technology of manufacturing flame retarded textile materials, which may be used as filler when manufacturing flame retarded composites and decorative and finishing textile materials. Method of invention comprises applying burning retardant, namely Antipyrène T-2 (methylphosphonamide ammonium salt) onto polycaproamide or polyethylene

terephthalate fiber, retardant being used in the form of 5-7% aqueous solution. Fiber is the additionally exposed for 25-30 sec to 350 W CO₂-laser emission. Treated fiber contains 22-25% Antipyrène T-2 and is characterized by oxygen index: 35% (polycaproamide) and 42.5% (polyester fiber). Strength of fibers is slightly increased.

EFFECT: substantially increased fire resistance of textiles.

1 tbl, 32 ex

Изобретение относится к способам получения огнезащищенных текстильных материалов, которые могут быть использованы в качестве наполнителя при изготовлении огнезащищенных композиционных материалов и декоративно-отделочных текстильных материалов.

5 Известен способ получения огнезащищенного волокнистого материала, при котором пропиткой, например, плюсованием, поликапроамидный текстильный материал обрабатывают раствором замедлителя горения состава, % мас.: поливинилхлорид 10-12, станнат цинка 5-15, диметилацетамид (растворитель) - остальное, с последующей обработкой водой и сушкой. В процессе обработки водой на поверхность материала
10 высаживаются нерастворимые в воде соединения, т.е. обработка осуществляется коагуляционным методом. Привес замедлителя горения на ткани 25%. После обработки ткань характеризуется кислородным индексом 37-42,9% (Пат. 1808892. РФ. 5 D 06 M 11/46, C 09 K 21/02. Способ получения огнезащищенного поликапроамидного материала / Н.С.Зубкова, М.А.Тюганова, О.Н.Андрюшкина №4951913; Заявлено 28.06.91; Оpubл. 15.04.93, Бюл. №14).

Недостатком данного изобретения является высокая токсичность газов пиролиза и значительное снижение прочности материала. Поэтому данный способ не нашел промышленного внедрения.

Известен способ получения огнезащищенного волокнистого материала, при котором на
20 опытной установке ЦОУ в реактор емкостью 500 кг на начальной стадии поликонденсации полиэтилентерефталата в расплав мономеров вводили 11-12% (мас.) от общей массы расплава в аппарате, замедлитель горения. В качестве замедлителя горения использовали Ukanol FR 50/1, представляющий собой 65% раствор в этиленгликоле 9,10-дигидро-9-окса-10-[2,3-ди-(2-гидрооксиэтокси)карбонилпропил]-10-фосфафенантрен-10-оксид.

25 Огнезащищенное полиэфирное волокно характеризовалось кислородным индексом 27,7%, линейной плотностью 0,3-0,33 текс, удельной разрывной нагрузкой 37-39 мН/текс (Айзенштейн Э.М., Ананьева Л.А., Окунева О.П. и др. Полиэфирное волокно с пониженной горючестью // Текстильная промышленность. - 2002. - №2. - С.34-36).

Недостатком является сравнительно невысокое значение кислородного индекса.

30 Известен способ получения огнезащищенного волокнистого материала, при котором замедлитель горения сначала микрокапсулируют в полимерную оболочку, а затем вводят в расплав поликапроамида или полиэтилентерефталата, 75-90% мас., на стадии формования волокна. При этом в качестве замедлителя горения используют "антипирен Т-2" (ТУ 6-02-3-222-86), представляющий собой аммонийную соль амида метилфосфоновой
35 кислоты, в количестве 10-25% от массы основного полимера.

В качестве полимерной оболочки микрокапсулы используют термостойкие полимеры, например поликарбодиимид, для чего используют изоцианат, который при поликонденсации в среде четыреххлористого углерода формирует пространственно сшитую полимерную пленку на поверхности "антипирена Т-2"; или для капсуляции
40 "антипирена Т-2" используют кремнийсодержащее соединение винилтриэтоксисилан и γ -аминопропил-триэтоксисилан. Обработку "антипирена Т-2" проводят раствором указанных силанов в органических растворителях с последующей выдержкой в течение 3-4 часов при 120°C. В этих условиях происходит гидролиз этоксигрупп кремнийсодержащих мономеров с образованием силанольных групп, поликонденсация которых на поверхности
45 "антипирена Т-2" обеспечивает формирование полисилоксанового покрытия, и другие способы.

Размер микрокапсул 10-15 мк. Масса полимерной оболочки микрокапсулы составляет 6-10% от массы замедлителя горения.

50 Измельченную крошку полимера (поликапроамида или полиэтилентерефталата, 75-90% мас.) перемешивают с замедлителем горения капсулированным "антипиреном Т-2" (10-25% от массы полимера) и загружают в бункер прядильной машины. Температуру в прядильной машине повышают до 260-270°C, полимер плавится, а затем фильтруется. Очищенный расплав полимера продавливается через отверстия фильеры и поступает в шахту

пряжильной машины, где обдувается потоком холодного воздуха и, застывая, превращается в тонкие волокна. Затем волокна проходят над двумя дисками, вращающимися в ванночках с водной эмульсией минерального масла (замасливателя, количество которого составляет 0,8-1,5% от массы волокна), с целью придания

5 эластичности, и готовое волокно наматывают на бобину.

Огнезащищенные этим способом волокна характеризуются кислородным индексом: поликапроамидное - 27,5-29%, полиэтилентерефталатное - 28,2-34% (Зубкова Н.С. Регулирование процессов термоллиза и горения термопластичных волокнообразующих полимеров и создание материалов с пониженной горючестью // Дисс...учен. степени

10 доктора хим. наук. 02.00.06. - М.: 1998, с.163-198) (прототип).

Недостатком данного способа является организация дополнительного технологического процесса микрокапсулирования с применением дорогостоящих термостойких полимеров и преждевременное засорение фильтров очистки крупными микрокапсулами, которое ведет к удорожанию продукции, а также сравнительно невысокое значение кислородного индекса.

15 Задачей изобретения является разработка более эффективного способа получения огнезащищенного волокнистого материала на основе поликапроамида и полиэтилентерефталата, модифицированного замедлителем горения "антипиреном Т-2" с применением энергии CO_2 -лазерного излучения, обеспечивающего волокнистым материалам высокий кислородный индекс с минимальными затратами.

20 Для достижения данного технического результата в способе получения огнезащищенного волокнистого материала, включающем введение замедлителя горения "антипирена Т-2", представляющего собой аммонийную соль амида метилфосфоновой кислоты, в полимер поликапроамид или полиэтелентерефталат, который используют в виде волокна (поликапроамидного или полиэфирного) и обрабатывают 5-7% водным

25 раствором замедлителя горения "антипирена Т-2", с последующей дополнительной обработкой потоком CO_2 -лазерного излучения мощностью 350 Вт в течение 25-30 сек, при следующем содержании компонентов, % мас.:

Поликапроамида или полиэтелентерефталата - 75-78
антипирена Т-2 - 22-25

30 Способ получения огнезащищенного волокнистого материала осуществляют следующим образом: после продавливания расплава полимера поликапроамида или полиэтелентерефталата через отверстия фильеры и затвердевания в шахте пряжильной машины, под действием потока холодного воздуха, в виде тонких волокон, поликапроамидное (ПКА) волокно (ТУ 6-06-С101-81), или полиэфирное волокно (на основе

35 полиэтелентерефталата - ПЭТФ) (ОСТ 6-06-С 12-76), пропускают над двумя дисками, вращающимися в ванночках с 5-7% водным раствором замедлителя горения "антипирена Т-2", представляющего собой аммонийную соль амида метилфосфоновой кислоты (ТУ 6-02-3-222-86) при температуре 20-22°C, с последующей дополнительной обработкой потоком CO_2 -лазерного излучения (например, на установке "Комета-2", снабженной

40 рассеивающей линзой с фокусным отверстием 200 мм) мощностью 350 Вт, в течение 25-30 с, затем огнезащищенное волокно замасливают и наматывают на бобину.

Огнезащищенное поликапроамидное или полиэфирное волокно содержит, % мас.:

Поликапроамид или полиэтелентерефталат - 75-78

Антипирен Т-2- 22-25

45 Использование CO_2 -лазерного излучения для модификации полиамидных и полиэфирных волокон с целью придания огнезащитных свойств является существенным признаком, так как в литературе отсутствуют данные об использовании CO_2 -лазерного излучения для этих целей, то существенный признак является отличительным.

Полученное огнезащищенное волокно испытывали на определение кислородного

50 индекса по ГОСТ 12.1.044-84, образцы готовили в виде волокнистых холстиков, которые зажимали в рамку, помещали в кварцевую трубу с потоком кислородоазотной смеси и поджигали сверху. Привес антипирена Т-2 на волокне определяли методом взвешивания с точностью до 0,00001. Прочность элементарного волокна определяли на приборе

"Fafegraf" по ГОСТ 6611.2-73. Линейную плотность нити определяли по ГОСТ 10878-70.

Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, огнезащищенные поликапроамидное и полиэфирное волокна, полученные разработанным способом, характеризуются более высоким показателем кислородного индекса. Для поликапроамидного волокна кислородный индекс возрастает на 6-7,5%, для полиэфирного волокна - на 8,5-14,3%. Значительное возрастание кислородного индекса при модификации из растворов низкой концентрации, обусловлено применением CO₂-лазерного излучения, мощностью 350 Вт. С увеличением мощности излучения до 380 Вт снижается прочность волокна. Обработка модифицированного волокна CO₂-лазерным излучением в течение 25-30 с мощностью 350 Вт повышает не только огнестойкость волокон, но и прочность. Увеличение продолжительности воздействия CO₂-лазерным излучением экономически нецелесообразно, так как эффект огнезащиты снижается, по сравнению с оптимальными параметрами.

Кроме того предлагаемый способ позволяет получить высокий эффект огнезащиты при модификации из низкоконцентрированных растворов замедлителя горения "антипирена Т-2", что позволит снизить себестоимость огнезащищенного волокна.

Таким образом, разработанный способ получения огнезащищенного волокнистого материала позволяет получать материалы, характеризующиеся высоким кислородным индексом и прочностью. Применение огнезащищенных материалов в качестве декоративно-отделочных, а также в качестве армирующего наполнителя в композиционных материалах позволит снизить вероятность возникновения пожаров и уменьшить количество человеческих жертв и материальный ущерб, наносимый пожарами.

Таблица 1				
№ образца	Состав огнезащищенного материала, % мас.	Способ модификации	Кислородный индекс, %	Относит. прочность, сН/текс
1.	Исходное ПКА волокно	-	19	3,99
2.	Исходное ПЭТФ волокно	-	20	4,00
3.	75ПКА + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	35	4,09
4.	75ПКА + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	35	4,09
5.	78ПКА + 22Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	34,5	4,06
6.	78ПКА + 22Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	34,5	4,05
7.	76ПКА + 24Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	35	4,09
8.	76ПКА + 24Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	35	4,09
9.	74ПКА + 26Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	29	4,00
10.	79ПЭТФ + 21Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	27	4,00
11.	74ПКА + 26Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	28	3,99
12.	79ПЭТФ + 21Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	26,5	4,02
13.	75ПКА + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 22 с	29,5	4,09
14.	75ПКА + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 32 с	33,0	3,5
15.	75ПКА + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 380 Вт, 25 с	28	3,13
16.	75ПКА + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 330 Вт, 25 с	27	4,09
17.	78ПЭТФ + 22Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	42,5	4,18
18.	78ПЭТФ + 22Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	42,5	4,15
19.	75ПЭТФ + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	41,5	4,22
20.	75ПЭТФ + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	42	4,20
21.	76ПЭТФ + 24Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	42	4,24
22.	76ПЭТФ + 24Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	42,5	4,18
23.	74ПЭТФ + 26Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	34	4,02
24.	79ПЭТФ + 21Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 25 с	29	4,04
25.	74ПЭТФ + 26Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	34,5	4,00
26.	79ПЭТФ + 21Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 30 с	29,5	4,01
27.	75ПЭТФ + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 380 Вт, 25 с	34,5	3,2
28.	75ПЭТФ + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 330 Вт, 25 с	29,5	4,05
29.	75ПЭТФ + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 32 с	35,5	3,2
30.	75ПЭТФ + 25Т-2	CO ₂ - ЛИ, 350 Вт, 22 с	31,5	4,03
31 прототип	90-75 ПКА + 10-25Т-2	Микрокапсулирование	27,5-29	-

32 прототип	90-75 ПЭТФ + 10-25Т-2	Микрокапсулирование	28,2-34	-
-------------	-----------------------	---------------------	---------	---

Формула изобретения

5 Способ получения огнезащищенного волокнистого материала, включающий введение замедлителя горения - антипирена Т-2, представляющего собой аммонийную соль амида метилфосфоновой кислоты, в полимер поликапроамид или полиэтилентерефталат, отличающийся тем, что используют полимер в виде волокна, которое обрабатывают 5-7%-ным водным раствором замедлителя горения - антипирена Т-2 с последующей

10 дополнительной обработкой потоком СО₂-лазерного излучения мощностью 350 Вт в течение 25-30 с при следующем содержании компонентов, мас. %:

Поликапроамид или
Полиэтилентерефталат 75-78
Антипирен Т-2 22-25

15

20

25

30

35

40

45

50