



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101902929 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 03

(21) 申请号 200880123042. 7

(22) 申请日 2008. 10. 24

(30) 优先权数据
11/923, 125 2007. 10. 24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2010. 06. 21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2008/012139 2008. 10. 24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02009/055047 EN 2009. 04. 30

(73) 专利权人 戈尔企业控股股份有限公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 D·潘斯

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 顾敏

D06M 15/564 (2006. 01)
D06N 3/00 (2006. 01)
E04H 15/00 (2006. 01)

(56) 对比文件
US 2001004575 A1, 2001. 06. 21,
CN 1858123 A, 2006. 11. 08,
WO 0106881 A1, 2001. 02. 01,
US 5811359 A, 1998. 09. 22,

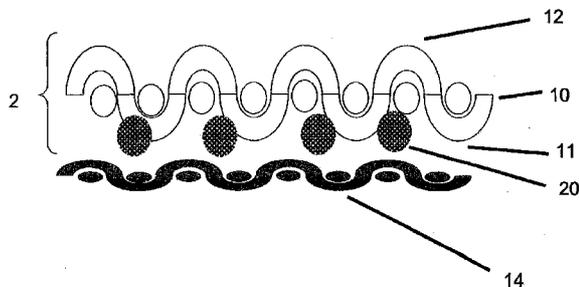
审查员 张杨

(51) Int. Cl.
A41D 19/015 (2006. 01)
A41D 31/00 (2006. 01)
A43B 1/00 (2006. 01)
A62B 17/00 (2006. 01)
D06M 11/74 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书15页 附图8页

(54) 发明名称
燃烧保护材料

(57) 摘要
描述了一种降低易燃易熔材料的续燃的方法。描述的纺织品复合物具有包含易燃易熔材料的外层纺织品以及包含聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的热反应性材料。



1. 一种将易燃易熔材料的续燃降至小于 20 秒的方法,所述方法包括:
 - a) 提供包含易燃易熔材料并包括内侧和外侧的外层纺织品,
 - b) 提供包含聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的热反应性材料,其中所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm , 并且所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C,
 - c) 将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于外层纺织品材料的内表面以形成热反应性材料,
其中所述外层纺织品的外侧接触火焰。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂包含热塑性聚合物。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂包含可交联聚氨酯。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂-可膨胀石墨混合物不连续施加于外层纺织品的内表面。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述聚合物-可膨胀石墨混合物以离散的不连续点形式施加于外层纺织品的内表面。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述易燃易熔材料包含尼龙或聚酯。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述外层纺织品的重量为 1 盎司/平方码至 10 盎司/平方码。
8. 一种显著提高具有包含易熔材料的外层纺织品的纺织品复合物的破裂时间的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 提供包含易熔材料并包括内表面和外表面的外层纺织品;
 - b) 提供热稳定性对流屏障层;
 - c) 通过施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物在对流屏障层和外层纺织品内表面之间提供热反应性材料,其中所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm , 并且所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C,
其中所述纺织品复合物的破裂时间比不含热反应性材料的外层纺织品长至少 20 秒。
9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述热稳定性对流屏障层包含聚四氟乙烯。
10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂-可膨胀石墨混合物以覆盖小于 80% 面积的离散点形式施加。
11. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂-可膨胀石墨混合物将外层纺织品和热稳定性对流屏障层结合在一起。
12. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述热反应性材料包含小于 50 重量%的可膨胀石墨。
13. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述纺织品复合物的破裂时间大于 30 秒。
14. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述纺织品复合物的续燃小于 10 秒。
15. 一种使服装在按 ASTM F1930 服装可燃性检测测得的 4- 秒 Pyroman 接触中的烧伤百分比降低至少 10% 的方法,所述方法包括:
 - a) 提供包含以下成分的纺织品复合物:
包含易熔材料的外层纺织品,
热稳定性对流层,和
外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间的热反应性材料,其中所述热反应性材料包含

聚氨酯-可膨胀石墨混合物,所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μ m,

b) 制成服装,其中使外层纺织品的外表面朝向火焰,和

c) 对服装进行 4 秒 Pyroman 接触检测,

其中,与外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间没有热反应性材料的服装相比,在 4 秒 Pyroman 接触中的身体烧伤百分比降低至少 10 个百分点。

16. 一种包含纺织品复合物的制品,该纺织品复合物包含:

a) 包含易熔材料的外层纺织品,

b) 含有聚合物树脂和在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μ m 的可膨胀石墨的热反应性材料,其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C,所述热反应性材料被施加于易熔纺织品的一个表面,和

c) 与热反应性材料相邻的热稳定性对流屏障层,

其中所述制品的破裂时间比外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间不含热反应性材料的基本类似制品长至少 30 秒。

17. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述易熔纺织品是易燃的。

18. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述纺织品复合物的续燃小于 10 秒。

19. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述热稳定性对流屏障层通过热反应性材料结合于易熔纺织品,且所述热反应性材料覆盖小于 80% 的表层积。

20. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述热稳定性对流屏障层包含聚四氟乙烯。

21. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述聚合物树脂包含聚氨酯。

22. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述易熔纺织品包含尼龙或聚酯。

23. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述纺织品复合物的 MVTR 大于 1000 克/米²/24 小时。

24. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述制品还包括靠近对流屏障层设置在与热反应性材料相对的一侧上的热稳定性纺织品背衬。

25. 如权利要求 24 所述的制品,其特征在于,所述热稳定性纺织品背衬包含芳族聚酰胺、耐燃棉、FR 人造丝、改性聚丙烯腈纤维掺合物、或它们的掺合物或组合。

26. 如权利要求 16 所述的制品,其特征在于,所述纺织品复合物在水平燃烧检测中表现出没有熔化物滴落现象。

27. 一种包含纺织品复合物的服装、帐篷、手套或鞋袜,该纺织品复合物包含:

a) 包含易熔材料的外层纺织品,

b) 含有聚合物树脂和在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μ m 的可膨胀石墨的热反应性材料,其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C,所述热反应性材料被施加于易熔纺织品的一个表面,和

c) 与热反应性材料相邻的热稳定性对流屏障层,

其中所述制品的破裂时间比外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间不含热反应性材料的基本类似制品长至少 30 秒。

28. 一种纺织品复合物制品,其包含:

a) 包含易燃易熔纺织品的外层纺织品,和

b) 包含聚合物树脂和在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm 的石墨的热反应性材料, 其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C, 所述热反应性材料设置在所述易燃易燃纺织品的一个表面上, 和

其中所述制品的续燃小于 20 秒。

29. 如权利要求 28 所述的制品, 其特征在于, 所述聚合物树脂-膨胀的石墨混合物膨胀形成多个包含膨胀的石墨的卷须, 其中所述卷须的长宽比至少为 5:1。

30. 如权利要求 28 所述的制品, 其特征在于, 所述纺织品复合物还包含通过热反应性材料结合于纺织品复合物的热稳定性纺织品背衬。

31. 一种纺织品复合物, 其包含:

包含易燃易燃材料的外层纺织品,

结合于所述易燃易燃材料的热稳定性对流屏障层, 和

易燃易燃材料和热稳定性对流屏障层之间的包含聚合物树脂和可膨胀石墨的掺合物的热反应性材料, 其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C, 所述热反应性材料以点的形式不连续施加于热稳定性对流屏障层上以覆盖小于 80% 的表面, 所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm ,

其中所述纺织品复合物在膨胀之后的厚度比膨胀之前的纺织品复合物的厚度大至少 1mm。

32. 如权利要求 31 所述的纺织品复合物, 其特征在于, 在接触热或火焰时, 所述易燃易燃材料被热反应性材料吸收, 且该纺织品复合物表现出基本没有熔化物滴落现象。

33. 如权利要求 31 所述的纺织品复合物, 其特征在于, 所述热反应性材料和易燃易燃纺织品在接触热和火焰之后形成在挠曲或弯曲后具有结构完整性的膨胀的复合物。

34. 如权利要求 31 所述的纺织品复合物, 其特征在于, 所述热反应性材料的不连续层的表面覆盖小于 70%。

35. 如权利要求 31 所述的纺织品复合物, 其特征在于, 在所述纺织品复合物的易燃易燃材料接触水平火焰至少 120 秒后所述热稳定性对流屏障层没有破裂。

36. 如权利要求 31 所述的纺织品复合物, 该纺织品复合物为服装形式, 其特征在于, 易燃易燃材料是远离穿着者身体取向的服装外层纺织品层。

37. 如权利要求 31 所述的纺织品复合物, 其特征在于, 所述热稳定性对流屏障层包含发泡聚四氟乙烯 (PTFE)。

38. 一种制造没有熔化物滴落现象的包含易燃材料和熔化物可吸收复合物的层状物的方法, 所述方法包括

a) 提供易燃外层纺织品;

b) 提供包含热稳定性纺织品背衬或热稳定性对流屏障层的基材;

c) 提供包含聚合物树脂和可膨胀石墨混合物的热反应性材料, 其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C, 所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm ;

d) 以印刷图案将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于基材覆盖小于 80% 的表面从而在易燃外层纺织品和基材之间形成热反应性材料的不连续层; 和

e) 将易燃外层纺织品和基材结合在一起,

当所述易燃外层纺织品接触火焰时, 热反应性材料膨胀并吸收易燃外层纺织品的熔化

物,形成易熔外层纺织品和膨胀的热反应性材料的复合物。

39. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述基材是热稳定性纺织品背衬。

40. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述基材是热稳定性对流屏障层。

41. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述热反应性材料以离散点形式施加。

42. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括制成包含层状物的服装的步骤,其中服装的外层纺织品层是远离穿着者身体取向的易熔外层纺织品。

43. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂包含可交联聚氨酯。

44. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述聚合物树脂包含硅酮。

45. 一种纺织品复合物,其包含:

包含易燃易熔材料的外层纺织品,

结合于易燃易熔材料的热稳定性纺织品背衬,和

外层纺织品和热稳定性纺织品背衬之间的表面覆盖小于 80% 的不连续层,

该不连续层具有包含聚合物树脂和可膨胀石墨的掺合物的热反应性材料,其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C,所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm ,

其中,在接触热或火焰时,所述易燃易熔材料被热反应性材料吸收,且该纺织品复合物表现出基本没有熔化物滴落现象。

46. 如权利要求 45 所述的纺织品复合物,其特征在于,所述热稳定性纺织品包含耐燃棉。

47. 一种将易燃易熔材料的续燃降至小于 20 秒的方法,所述方法包括:

a) 提供包含易燃易熔材料并包括内侧和外侧的外层纺织品,

b) 提供包含聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物的热反应性材料,其中所述聚合物树脂的熔化或软化温度低于 280°C,所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm ;

c) 提供内部热稳定性纺织品背衬

d) 将聚合物 - 可膨胀石墨混合物不连续施加在外层纺织品的内表面和内部热稳定性纺织品背衬之间以形成纺织品复合物,

其中所述外层纺织品的外侧接触火焰。

48. 如权利要求 47 所述的方法,其特征在于,在接触足以在所述纺织品复合物中形成洞的火焰时,将纺织品复合物从火焰移开后纺织品复合物上可观察到的火焰在小于 20 秒内熄灭。

49. 如权利要求 47 所述的方法,其特征在于,在接触足以在所述纺织品复合物中形成洞的火焰时,没有观察到熔化物滴落现象。

50. 如权利要求 47 所述的方法,其特征在于,在接触足以在所述纺织品复合物中形成洞的火焰时,将纺织品复合物从火焰移开后未在纺织品复合物上观察到火焰。

燃烧保护材料

[0001] 发明背景

[0002] 为减轻火焰相关烧伤,在可能短接触火焰的危险环境中工作的专业人员,例如进行搜索和救援的人员以及警察,需要防护服。接触这些环境的工人的防护服应提供某些增强的保护以使穿着者快速安全地远离危险而不是与危险搏斗。

[0003] 现有的耐燃防护服的最外层通常包含不可燃、不熔化的织物,例如由芳族聚酰胺、聚苯并咪唑 (PBI)、聚对-亚苯基-2,6-苯并二噁唑 (PBO)、改性聚丙烯腈纤维 (modacrylic) 掺合物、聚胺、碳、聚丙烯腈 (PAN) 以及它们的掺合物和组合制成的织物。这些纤维天然耐燃,但也有一些局限。具体地说,这些纤维可能非常昂贵、难以染色和印刷、并且可能不具有足够的耐磨性。此外,与基于尼龙或聚酯的织物相比,这些纤维吸水较多且触觉舒适性不令人满意。

[0004] 为了能在偶而接触闪火的环境中获得最佳使用性能,需要一种具有增强的燃烧保护能力的轻质、透气、防水或耐水的服装。因为除防火外,防水、耐燃防护服的成本是大量接触危险的应用所要考虑的重要因素,因此排除使用传统的本身耐燃的织物,如消防队使用的那些。

发明内容

[0005] 在一个实施方式中,描述了一种适用于危险环境中工人的服装的材料,所述材料是透气、防水且耐燃的,同时是轻质、穿着舒适、柔软且经济的。在一个实施方式中,提供了一种将易燃易熔材料的续燃 (afterflame) 降至小于 20 秒的方法,所述方法包括:提供包含易燃易熔材料并包括内侧和外侧的外层纺织品;提供包含聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的热反应性材料,其中所述可膨胀石墨在加热至 280°C 时膨胀至少 900 μm ;将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于外层纺织品材料的内表面以形成热反应性材料,其中所述外层纺织品的外侧接触火焰。

[0006] 附图简述

[0007] 结合附图,通过以下说明,本发明的操作将变得显而易见。

[0008] 图 1 是本文所述一个实施方式的横截面示意图。

[0009] 图 2 是本文所述另一个实施方式的横截面示意图。

[0010] 图 3 是本文所述一个实施方式的示意图。

[0011] 图 4 是本文所述另一个实施方式的示意图。

[0012] 图 5a 是以离散点形式施加的聚合物树脂-可膨胀石墨的示意图。

[0013] 图 5b 是以格栅形式施加的一种图案的一个实施方式的示意图。

[0014] 图 6 图解表示了可膨胀石墨的膨胀。

[0015] 图 7 是通过本文所述水平燃烧检测测试的样品的示意图。

[0016] 图 8 是本文所述另一个实施方式的示意图。

[0017] 发明详述

[0018] 在一个实施方式中,描述了一种降低本文所述易燃易熔材料的续燃的方法。参

考图 1, 纺织品复合物 (2) 具有包含易燃易熔材料的外层纺织品 (10) 以及包含聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的热反应性材料 (20)。在一个实施方式中, 热反应性材料 (20) 放置在外层纺织品 (10) 的内侧 (11)。在外层纺织品 (10) 的外侧 (12) 接触火焰时, 通过本文提供的水平燃烧检测和自熄检测方法测得, 具有热反应性材料层的外层纺织品的续燃小于 20 秒。在本发明进一步的实施方式中, 热稳定性纺织品背衬 (14) 任选地, 例如通过热反应性材料, 结合于纺织品复合物 (2), 如图 1 所示。适合用作热稳定性纺织品背衬 (14) 的材料包括, 例如, 按照本文所述熔化和热稳定性检测不易熔的纺织品。合适的热稳定性纺织品背衬的例子包括芳族聚酰胺、耐燃 (FR) 棉、PBI、PBO、FR 人造丝、改性聚丙烯腈纤维掺合物、聚胺、碳、玻璃纤维、PAN、聚四氟乙烯 (PTFE)、以及它们的掺合物和组合。按照熔化和热稳定性检测可熔的纺织品适合用作外层纺织品, 其中包括但不限于尼龙 6、尼龙 6.6、聚酯、聚丙烯。

[0019] 在另一个实施方式中, 提供了减少纺织品复合物破裂时间 (break-open time) 的方法。参考图 2 所述的实施方式, 提供的纺织品复合物 (2) 具有包含易燃或不易燃的易燃材料的外层纺织品 (10)。还紧挨外层纺织品 (10) 的内侧 (11) 提供了热稳定性对流屏障层 (30), 并在两者之间提供了热反应性材料 (20)。一种方法中, 当按照本文所述水平燃烧检测方法检测时, 如此形成的纺织品复合物 (2) 的破裂时间比用基本相同材料构成但未结合热反应性材料的纺织品复合物提高至少 20 秒。可按照本文所述方法制造包含纺织品复合物的实施方式, 其具有包含易燃材料的外层纺织品 (10) 和热反应性材料 (20), 当按照本文所述水平燃烧检测方法检测时, 其中所述纺织品复合物的破裂时间提高约 30 秒以上。

[0020] 在一个实施方式中, 提供了一种制造纺织品复合物的方法, 所述纺织品复合物具有包含易熔和易燃材料的外层纺织品 (10), 还包含热稳定性对流屏障层 (30) 以及外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间的热反应性材料 (20), 与不含热反应性材料的基本相同的纺织品复合物相比, 其破裂时间延长同时续燃降低。破裂时间和续燃时间分别按照本文提供的水平燃烧检测方法和自熄检测方法测量。在一个这样的实施方式中, 纺织品复合物的破裂时间大于 20 秒, 续燃小于 20 秒。

[0021] 在进一步的实施方式中, 如图 3 所述, 纺织品复合物 (2) 可包含多层热稳定性对流屏障层 (30)。所述热稳定性对流屏障层 (30) 可包含两层或更多层热稳定性膜 (34 和 34') 以及, 例如, 其间的聚合物层 (35)。聚合物层 (35) 可以是防水的或不透气的, 或同时具有两种性能。

[0022] 在另一个实施方式中, 如图 4 所示, 纺织品复合物 (2) 可进一步包含位于热稳定性对流屏障层 (30) 上与热反应性材料 (20) 相对一侧的纺织品背衬 (50)。纺织品背衬 (50) 可通过粘合剂 (40) 贴附于纺织品复合物。优选地, 该背衬纺织品 (50) 是一种热稳定性纺织品背衬, 如能通过本文所述熔化和热稳定性检测的材料。

[0023] 还提供了一种降低接触火焰后的预测身体烧伤百分比的方法, 上述值通过本文所述 ASTM F1930 服装可燃性检测 (Pyroman) 测得。该方法包括提供一种纺织品复合物, 该复合物具有包含易燃材料的外层纺织品和热稳定性对流屏障层, 以及外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间的热反应性材料。所述方法还包括用所述纺织品复合物制成服装, 其中使外层纺织品远离人体模型并面对火焰源取向。在服装可燃性检测中, 接触 4 秒后, 与构造类似且用基本相同材料构成但在外层纺织品和热稳定性对流屏障层之间不含热反应性材

料的服装相比,实现了身体烧伤、续燃和熔化物滴落的降低。在某些实施方式中,与不含热反应性材料的服装相比,具有热反应性材料的服装未观察到熔化物滴落,续燃降低了约 20 秒,和 / 或预测身体烧伤百分比降低了约 5%。

[0024] 图 6 是某些可膨胀石墨的 TMA 膨胀率的示意图 (A = 购自 NN 公司 (Nyacol Nano technologies, Inc) 的 Nyagraph 351 ; B = 购自 AGM 公司 (Asbury Graphite Mills Inc.) 的 3626 ; C = AGM 公司的 3494 ; D = 购自 NN 公司的 Nyagraph 35 ; E = 购自 AGM 公司的 3538)。最适用于本文所述方法的可膨胀石墨在约 180–280°C 时的平均膨胀率至少为 $9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 。根据纺织品复合物的所需特性,可能需要在约 180–280°C 时的膨胀率大于 $9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, 或者在约 180–280°C 时的膨胀率大于 $12 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$, 或者在约 180–280°C 时的膨胀率大于 $15 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ 的可膨胀石墨。一种适用于某些实施方式的可膨胀石墨在本文所述的 TMA 膨胀检测中当加热至约 280°C 时膨胀至少 900 微米。另一种适用于某些实施方式的可膨胀石墨在本文所述的 TMA 膨胀检测中当加热至约 240°C 时膨胀至少 400 微米。应当对适用于本发明的可膨胀石墨的粒度进行选择以便可通过选择的施加方法施加聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物。例如,当通过凹版印刷技术施加聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物时,可膨胀石墨的粒度应足够小以匹配凹版印刷孔。

[0025] 熔化或软化温度低于 280°C 的聚合物树脂适用于所述实施方式。在一个实施方式中,用于本文所述方法的聚合物树脂具有足够的流动性或变形性以使可膨胀石墨在接触 300°C 或以下温度时,优选 280°C 或以下温度,能充分膨胀。可能需要聚合物树脂的拉伸粘度低到足以允许可膨胀石墨膨胀,并且要高到足以在聚合物树脂和可膨胀石墨的混合物膨胀之后维持热反应性材料的结构完整性。在另一个实施方式中,使用的聚合物树脂的储能模量为 10^3 – 10^8 达因 / 厘米²,在 200°C 的 Tan delta 介于约 0.1 和约 10 之间。在另一个实施方式中,使用的聚合物树脂的储能模量为 10^3 – 10^6 达因 / 厘米²。在另一个实施方式中,使用的聚合物树脂的储能模量为 10^3 – 10^4 达因 / 厘米²。适用于一些实施方式的聚合物树脂在 300°C 左右或以下时所具有的模量和伸长适合于允许石墨膨胀。适用于一些实施方式的聚合物树脂是弹性的。适用于一些实施方式的其他聚合物树脂是可交联的,包括可交联的聚氨酯如 Mor-melt R7001E (来自罗门哈斯公司 (Rohm & Haas.))。在其他实施方式中,合适的聚合物树脂是熔化温度为 50 至 250°C 的热塑性材料,如 Desmomelt VP KA 8702 (来自拜耳材料科技公司 (Bayer Material Science LLC))。适用于本文所述实施方式的聚合物树脂包括聚合物,其中包括但不限于:聚酯、热塑性聚氨酯和可交联聚氨酯,以及它们的组合。其他聚合物树脂可包括选自下组中的一种或多种聚合物:聚酯、聚酰胺、丙烯酸、乙烯基聚合物、聚烯烃。其他聚合物树脂可包含硅酮或环氧树脂。可任选将阻燃材料掺入聚合物树脂。

[0026] 在聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物的一些实施方式中,所述混合物在膨胀后形成众多包含膨胀的石墨的卷须 (tendrils)。与膨胀之前的相同混合物相比,聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物的总表面积显著增加。在一个实施方式中,混合物的表面积在膨胀后提高至少 5 倍。在另一个实施方式中,混合物的表面积在膨胀后提高至少 10 倍。此外,卷须将通常从膨胀的混合物向外延伸。当聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物以不连续形式放置在基材上时,卷须将延伸到至少部分填满不连续区域之间的开放区域。在进一步的实施方式中,卷须是拉长的,其长宽比至少为 5 : 1。

[0027] 可通过以下方法制造聚合物树脂-可膨胀石墨混合物,该方法提供聚合物树脂和可膨胀石墨的密切掺合物,不使可膨胀石墨发生明显膨胀。合适的混合方法包括但不限于桨式搅拌器、掺合和其他低剪切混合技术。一种方法中,将可膨胀石墨与单体或预聚物混合,然后将聚合物树脂聚合来获得聚合物树脂和可膨胀石墨颗粒的密切掺合物。在另一种方法中,可将可膨胀石墨与溶解的聚合物掺合,并在混合之后除去溶剂。在另一个方法中,在温度低于石墨膨胀温度且高于聚合物熔化温度时将可膨胀石墨与热熔化聚合物掺合在一起。一种方法中,提供了聚合物树脂和可膨胀石墨颗粒或可膨胀石墨聚集体的密切掺合物,在石墨膨胀前用聚合物树脂涂覆或包裹可膨胀石墨。在另一个实施方式中,先获得密切掺合物,再将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于基材。

[0028] 所述聚合物树脂-可膨胀石墨混合物包含的可膨胀石墨占聚合物树脂-可膨胀石墨混合物总重的小于或等于约 50 重量%,或小于或等于约 40 重量%,或小于或等于约 30 重量%,余量基本为聚合物树脂。在另一个实施方式中,所述可膨胀石墨占混合物的小于或等于约 20 重量%,或小于或等于约 10 重量%,或小于或等于约 5 重量%,余量基本为聚合物树脂。通常,以聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的总重为基准计,需要的可膨胀石墨为约 5-50 重量%。在一些实施方式中,可通过甚至更低含量的可膨胀石墨实现所需耐燃性能。低至 1% 的加载量可能是有用的。根据所需特性以及所得纺织品复合物的构造,其他水平的可膨胀石墨可能也适用于其他实施方式。也可在混合物中加入其他添加剂,如颜料、填料、抗菌剂、加工助剂和稳定剂。

[0029] 如图 1 所述,可将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于纺织品复合物的外层纺织品 (10) 以形成热反应性材料 (20)。该热反应性材料可作为连续层施加。然而,当需要增强的透气性和/或手感时,可不连续施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物以形成小于 100% 表面覆盖的热反应性材料层。不连续施加可提供小于 100% 的表面覆盖,其形式包括但不限于点、格栅、线、及其组合。在一些不连续覆盖的实施方式中,相邻不连续图案区域之间的平均距离小于 5mm,优选小于 3.5mm、2.5mm、1.5mm 和 0.5mm。例如,在印刷到基材上的点图案中,将测量各点之间的间隔。在例如手感、透气性和/或纺织品重量之类的性质比较重要的实施方式中,可采用的表面覆盖小于约 90%、或小于约 80%、或小于约 70%、或小于约 60%、或小于约 50%、或小于约 40%、或小于约 30%。一种实现小于 100% 覆盖的方法包括通过例如凹版印刷将混合物印刷到所述构成品表面上的方式施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物。图 5a 和 5b 列举的实施例中,热反应性材料层 (20) 是以点 (5A) 和格栅 (5B) 的形式提供的,其中不连续施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 (20) 以形成热反应性材料,例如施加到基材 (10) 如热稳定性对流屏障层上或施加到外层纺织品的内侧。可施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物使混合物的重量增加约 10-100gsm。在一些实施方式中,施加到基材的混合物使重量增加小于 100gsm,或小于 75gsm,或小于 50gsm,或小于 25gsm。

[0030] 在一种不连续施加中,如图 5A 所示的以离散点 (20) 形式施加中,将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于基材形成大量包含聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的离散膨胀前结构形式的热反应性材料层 (20)。在膨胀时,离散点形成大量具有结构完整性的离散膨胀结构,从而为纺织品复合物提供足够的保护以实现本文所述的性能增强。结构完整性表示热反应性材料在膨胀之后能够承受挠曲或弯曲,而不会造成基材明显碎裂和/或剥落,且当按照本文所述厚度改变检测测量时能承受厚度测量的压缩。

[0031] 聚合物树脂-可膨胀石墨混合物可通过除了点、线或格栅之外的其他形式施加。施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的其他方法可包括丝网印刷、或喷涂或分散涂覆或刮刀涂覆,只要施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的方式在接触热或火焰时能实现所需特性即可。

[0032] 在一个包含热稳定性对流屏障层的实施方式中,如图 2 所示,热反应性材料层(20)可设置在外层纺织品(10)上或设置在热稳定性对流屏障层(30)上。在一种优选方法中,施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物的方式能使混合物在热稳定性对流屏障层和外层纺织品之间提供良好结合。在纺织品复合物包含层状物结构的实施方式中,施加聚合物树脂-可膨胀石墨混合物作为粘合剂,例如用来结合外层纺织品层(10)的内侧和热稳定性对流屏障层(30)从而在外层纺织品层(10)和热稳定性对流屏障层(30)之间形成热反应性材料层。在另一个方法中,将聚合物树脂-可膨胀石墨混合物施加于复合物形成热反应性材料层,任选地,该层可至少部分设置在一个或两个层(10和30)的表面孔隙或表面空隙内。

[0033] 所述方法提供了增强的性能,这对于具有包含非易燃易熔材料或易燃易熔材料的外层纺织品(10)的纺织品复合物尤其有利。易熔材料是按照熔化和热稳定性检测测定为易熔的材料。对材料进行垂直燃烧检测以确定它们是易燃或非易燃的。在某些实施方式中,外层纺织品包含聚酰胺如尼龙 6 或尼龙 6,6,以及聚酯,聚乙烯,和它们的组合。优选的纺织品复合物包含编织或针织的外层纺织品,且该外层纺织品的重量小于 10.0 盎司/平方米,优选介于 1 盎司/平方米和 10 盎司/平方米之间。或者,外层纺织品的重量介于 1 盎司/平方米和 5.0 盎司/平方米之间。

[0034] 可在纺织品复合物上提供热稳定性对流屏障层材料以进一步增强该纺织品复合物在接触火焰或热之后的性能。热稳定性对流屏障层材料包含诸如热稳定性膜的材料,并包含诸如聚酰亚胺、硅酮、PTFE(如致密 PTFE 或发泡 PTFE)的材料。当接触对流热源时,热稳定性对流屏障层可防止对流热传递到位于其后的层。当按照本文所述方法检测时,用于本文所述实施方式的对流屏障层在接触热之后的最大透气性小于约 10 费雷泽(Frazier)。优选地,对流屏障层在接触热之后的透气性小于 5 费雷泽。更优选地,对流屏障层在接触热之后的透气性小于 3 费雷泽。

[0035] 按照本文所述方法制造的纺织品复合物的 MVTR 优选大于约 1000,或大于约 3000,或大于约 5000,或大于约 7000,或大于约 9000,或大于约 10000,或者更高。当按照本文所述的水平燃烧检测方法检测时,优选的纺织品复合物的破裂时间大于约 50 秒,大于约 60 秒,或者甚至大于 120 秒。当按照本文所述的水平燃烧检测和自熄检测方法检测时,优选的纺织品复合物的续燃小于 20 秒。更优选的纺织品复合物的续燃小于 15 秒,或小于 10 秒,或小于 5 秒。当按照水平燃烧检测方法检测时,优选的纺织品复合物表现出基本没有熔化物滴落现象。在另一个实施方式中,当按照本文所述挠性和手感检测以及水平燃烧检测和自熄检测方法检测时,按照本文所述方法制成的纺织品复合物的手感小于约 300,或小于约 250,或小于约 200,且续燃小于约 20 秒,或小于约 15 秒或小于约 10 秒,或续燃为 0。

[0036] 在本发明的一个实施方式中,所述易熔材料,例如外层纺织品(10),可在接触足以熔化该易熔材料的热和/或火焰期间与膨胀中的热反应性材料(20)组合从而形成膨胀的复合物。在一些实施方式中,将所述易熔材料充分地吸引到至少一部分膨胀中的热反应性

材料中,或者将其充分地吸附到至少一部分膨胀中的热反应性材料上。所得膨胀的复合物可包含热反应性材料和易熔材料的拉长的卷须。在一些实施方式中,当按照厚度改变检测方法检测时,所述膨胀的复合物具有结构稳定性。在一个实施方式中,本发明的纺织品复合物在接触热之后厚度改变。所述纺织品复合物在膨胀之后的厚度比膨胀之前的纺织品复合物的厚度大至少 1mm。

[0037] 在一个实施方式中描述了一种材料,该材料适用于危险环境中工人的服装材料,所述材料是透气、防水且耐燃的,同时是轻质、挠性和穿着舒适的。

[0038] 不希望限制本发明的范围,以下实施例阐述了本发明的制备和使用过程。

[0039] 检测方法

[0040] 水平燃烧检测

[0041] 本检测一般按照 MIL-C 83429B 建模。用长尾夹将 75mm×250mm(3 英寸×10 英寸)的纺织品复合物样品夹在钢夹具(400mm 长×75mm 宽,中央窗口约为 350mm 长×50mm 宽)上。夹样品时要确保纺织品复合物的边缘不会阻挡在钢夹具中央窗口处的纺织品复合物部分。将夹具上的样品水平放置在 90mm 火焰(用 Meeke 燃烧器以 2psi 丁烷产生的火焰)上方约 40mm 处。图 7 展示了纺织品复合物构成品 2 的取向,其中,在检测期间易熔外层纺织品 10 靠近火焰 70 取向。使样品接触火焰,并根据破裂或者洞的形成以及当穿过材料的破裂处或洞观察时看到火焰的光,记录直到对流屏障层破裂(或当未使用对流屏障层时,在表层纺织品中形成洞)的时间。随后从火焰上移去样品。记录的时间被称为水平燃烧破裂时间。观察样品熔化物滴落或落下液滴的情况。

[0042] 自熄检测

[0043] 从上述水平燃烧检测的火焰上移去材料样品之后,观察是否有续燃并记录续燃时间。如果样品出现任何熔化物滴落或落下液滴情况也加以记录。如果没有观察到续燃,或者如果在移去时观察到续燃但在从火焰上移去后 5 秒内熄灭,则认为材料是自熄的。

[0044] 垂直燃烧检测

[0045] 按照 ASTM D6413 检测标准检测外层纺织品材料样品。使样品接触火焰 12 秒。将 3 个样品的续燃时间平均。纺织品的续燃大于 2 秒被认为是易燃的。

[0046] 服装防火性检测方法

[0047] 按照与 ASTM F1930-00 用装有测量仪器的人体模型评价耐燃衣物抗闪火模拟的标准测量方法(Standard Test Method for Evaluation of Flame Resistant Clothing for Protection Against Flash Fire Simulations Using an Instrumented Manikin)类似的程序评价测试服装对模拟闪火接触的耐受性。在测试之前使裸露的人体模型接触 4 秒以校准。校准之后穿上棉 T 恤(42 码,重量小于 7 盎司/平方码)和棉短裤(M 码),然后穿上由下述层状物制成的夹克(42 码)。在给人体模型穿上衣服之后用高级计算机系统来控制测试程序,其中包括引燃焰的点燃、使测试服装接触闪火、120 秒的数据采集,然后用排风扇使测试室通风。用该系统获得的数据计算入射热通量、接触期间和接触之后各个传感器的预测烧伤、并生成各次测试的报告和图表。接触之后的任何持续燃烧被记录为续燃,同时记录熔化物滴落或液滴落下。预测烧伤数据以及续燃和熔化物滴落观察结果报告在表 3 中。将达到 2 度和 3 度烧伤的传感器总数除以被测试服装覆盖的区域中的传感器数量计算预测烧伤。报告的总的身体烧伤百分数为 2 度和 3 度烧伤百分数的总和。

[0048] 熔化和热稳定性检测

[0049] 该检测用来确定纺织品材料的热稳定性。该检测基于 2004 年版 NFPA 1975 第 8.3 节中描述的热稳定性检测。检测炉是 ISO 17493 规定的热空气循环炉。检测按照 ASTM D 751 “涂覆织物的标准检测方法”进行,采用“升高温度下的抗粘连性程序 (Procedures for Blocking Resistance at Elevated Temperatures)” (89-93 节),作以下修改:

[0050] ○ • 采用 100mm×100mm×3mm (4 英寸 ×4 英寸 ×1/8 英寸) 硼硅玻璃板。

[0051] ○ • 采用的检测温度为 265°C, +3/-0°C (510° F, +5/-0° F)。

[0052] • 从炉子中取出玻璃板后使样品冷却至少 1 小时。

[0053] 任何粘到玻璃板上、展开时与其自身粘连或显示熔化或滴落迹象的样品被认为是可熔化的。任何没有显示出可熔化侧的迹象的样品侧被认为是热稳定的。

[0054] 湿蒸汽渗透率 (MVTR)

[0055] 以下给出用来测量湿蒸汽渗透率 (MVTR) 的检测。已经发现该程序适合于检测膜、涂层和涂覆产品。

[0056] 在该程序中,将约 70 毫升包含 35 重量份乙酸钾和 15 重量份蒸馏水的溶液置于 133 毫升聚丙烯杯中,该杯口的内直径为 6.5 厘米。将以美国专利 4,862,730 (Crosby) 中所述方法检测的最低 MVTR 约为 85000 克 / 平方米 /24 小时的发泡聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜热密封至所述杯口缘,形成含有所述溶液的张紧的防漏微孔阻挡层。

[0057] 将类似的发泡 PTFE 薄膜安放至水浴表面。使用温度控制室和水循环浴将该水浴组件控制在 23±0.2°C。

[0058] 在进行该检测程序之前,使待检测样品在 23°C 温度和 50% 相对湿度的条件下进行调适。样品的放置方式使得该微孔聚合物薄膜与安放至水浴表面的发泡聚四氟乙烯薄膜接触,并且在引入杯组件之前使其平衡至少 15 分钟。

[0059] 称量所述杯组件,精确至 1/1000 克,以颠倒方式将其置于检测样品中央。

[0060] 通过水浴中的水和饱和盐溶液中的水之间的驱动力,通过该方向的扩散提供水通量,提供水的运输。样品检测 15 分钟,然后取下杯组件,再次称量精确至 1/1000 克。

[0061] 由杯组件的重量增益计算样品的 MVTR,并以克水 / 平方米样品表面积 /24 小时表示。

[0062] 重量

[0063] 材料的重量测定按照 ASTM D751 第 10 节的规定进行。

[0064] 厚度改变检测

[0065] 按照 ASTM D751 第 9 节检测样品的初始厚度,但区别在于,压脚的直径为 1”。对装置进行调节使得在样品上施加的压力约为 3.4psi。在水平燃烧检测进行 60 秒之后 (或者,如果在 60 秒前发生破裂则在破裂之后),重新测量样品,确定厚度改变。检测后观察膨胀结构的厚度和完整性。

[0066] 热稳定性对流屏障层的透气性检测

[0067] 优选地,对流屏障层在接触热之后的透气性小于 5 费雷泽。为确定对流屏障层的热稳定性,将 381 平方毫米 (15 平方英寸) 的织物样品夹在金属框架内,然后悬挂在 260°C (500F) 强制空气循环炉中。处理 5 分钟后从炉子中取出样品。使样品冷却之后按照 ASTM D 737-75 题为“纺织品织物透气性的标准检测方法”的检测方法检测样品的透气性。

小于 5 费雷泽的样品被认为是热稳定性对流屏障层。

[0068] 对流屏障层的厚度

[0069] 将薄膜放在 Kafer FZ1000/30 厚度卡规 (德国 KM 公司 (Käfer Messuhrenfabrik GmbH, Villingen-Schwenningen, Germany)) 的两个平板之间来测量对流屏障层厚度。采用三次测量的平均值。

[0070] 对流屏障层的密度

[0071] 将样品冲切形成 2.54 厘米 × 15.24 厘米的矩形部分, 测量该部分的质量 (使用 Mettler-Toledo 分析天平型号 AG204) 和厚度 (使用 Kafer FZ1000/30 卡规)。按照以下公式, 利用这些数据计算密度:

$$[0072] \quad \rho = \frac{m}{w * l * t}$$

[0073] 其中: ρ = 密度 (克 / 厘米³); m = 质量 (克); w = 宽度 (厘米); l = 长度 (厘米); 和 t = 厚度 (厘米)。采用三次测量的平均值。

[0074] 膨胀检测

[0075] 采用 TMA (热机械分析) 测试可膨胀石墨颗粒的膨胀。用 TA Instruments TMA2940 仪器检测膨胀。用直径约 8mm、高度约 12mm 的陶瓷 (氧化铝) TGA 盘装样品。使用直径约 6mm 的大型膨胀探针, 将盘底设置为 0。然后将通过 TMA 探针测得深度约 0.1-0.3mm 的可膨胀石墨碎片投入盘中。关闭炉子并测量样品的原始高度。将炉子从约 25°C 加热至 600°C, 升温速率为 10°C / 分。绘制 TMA 探针位移与温度的曲线; 将位移用作膨胀的度量。

[0076] 挠性或手感测量

[0077] 用 Thwing-Albert 柔软度测试仪 (Handle-o-meter) (型号 211-5, 购自宾西法尼亚州费城的 TA 仪器公司 (Thwing Albert Instrument Company, Philadelphia, PA)) 获得纺织品复合物样品的手感测量, 值越低表示弯曲样品所需的载荷越低, 同时表明样品挠性越大。

实施例

[0078] 热稳定性对流屏障层 1

[0079] 热稳定性对流屏障层 1 是按照美国专利申请号 2007/0009679 的内容用氟丙 烯酸聚合物和炭黑构成的涂层处理 ePTFE 膜 (平均孔径 0.3 微米, 密度为 0.3g/cc) 构建的。

[0080] 热稳定性对流屏障层 2

[0081] 热稳定性对流屏障层 2 是按照美国专利 4194041 的内容用连续的部分穿孔的 15gsm 透气性湿固化聚氨酯层处理 ePTFE 膜 (孔径 0.3 微米, 密度为 0.45g/cc) 构建的。使与第一层 ePTFE 膜相同的第二层膜接触上述涂覆的 ePTEE 的涂有聚氨酯的一侧并用夹钳组合以形成三组分 ePTFE 膜。将该膜在炉子中部分固化, 然后在约 > 50% RH 下在纸板芯上充分固化 7 天。

[0082] 高分子树脂 (PR) 1:

[0083] 通过以下步骤制备聚氨酯树脂阻燃剂, 首先按照共有美国专利号 4, 532, 316 实施例的描述形成树脂, 并在反应器中加入含量约 20 重量%的磷基添加剂 (Antiblaze PR82)。

[0084] 聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 1:

[0085] 将约 20 克可膨胀石墨 (3626 级, 购自 AGM 公司 (Asbury Graphite Mill, Inc)), 当加热至 280°C 时膨胀大于 900 μm) 与约 80 克聚合物树脂 (PR) 1 混合制备聚合物树脂与可膨胀石墨的混合物。在约 100°C 将可膨胀石墨碎片混入聚合物树脂, 用低剪切力手动混合器混合至少 1 分钟以确保均匀分布。

[0086] 聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 2:

[0087] 将约 5 克可膨胀石墨 (3626 级, 购自 AGM 公司 (Asbury Graphite Mill, Inc)) 与约 95 克 PR 1 混合制备聚合物树脂与可膨胀石墨的混合物。如上所述进行混合。

[0088] 聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 3:

[0089] 按照美国专利 4, 532, 316 制备聚合物树脂。将约 20 克可膨胀石墨 (3626 级, 购自 AGM 公司 (Asbury Graphite Mill, Inc)) 加入约 80 克聚合物树脂当中以得到聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 3。如上所述进行混合。

[0090] 聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 4:

[0091] 按照美国专利 4, 532, 316 制备聚合物树脂。将约 20 克可膨胀石墨 (Nyagraph351 级, 当加热至 280°C 时膨胀大于 900 μm , 购自 NN 科技公司 (Nyacol Nanotechnologies, Inc Ashland, MA)) 加入约 80 克聚合物树脂当中以得到聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 4。如上所述进行混合。

[0092] 聚合物树脂 - 多磷酸铵混合物:

[0093] 将约 20 克多磷酸铵 (FR CROS C30, 购自 FC 公司 (Flame Chk, Inc.)) 加入约 80 克 PR1 中来制备混合物。如上所述进行混合。

[0094] 聚合物树脂 - 三组分膨大剂:

[0095] 将约 20 克市售三组分化学膨大剂 (Budite 3076, 购自 FC 公司 (Flame Chk, Inc.)) 加入约 80 克 PR1 中来制备混合物。如上所述进行混合。

[0096] 聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 5:

[0097] 将约 20 克可膨胀石墨 (3538 级, 购自 AGM 公司 (Asbury Graphite Mill, Inc)), 280°C 时膨胀小于 900 μm) 加入约 80 克 PR1 中来制备混合物。如上所述进行混合。

[0098] 防水膜 1:

[0099] 使用马萨诸塞州欧飞公司 (Omniflex, Greenfield, MA) 以备件号 1540 出售的市售防水性透气单片热塑性聚氨酯膜。

[0100] 织物实施例 1:

[0101] 如下制备包含热反应性材料的纺织品。采用凹版印刷辊用聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 1 以离散点形式涂覆从米力肯公司 (Milliken Corporation, Spartanburg, SC) 购得的 130gsm 尼龙 6,6 针织外层纺织品 (型号 755133) (10) (约 100°C, 压力约 40psi), 以便覆盖约 32% 的织物表面, 沉积达到约 35 克 / 平方米 (gsm)。该凹版印刷辊具有圆点图案, 每个圆点的深度为约 1200 微米, 圆点开口约 2500 微米, 间隔约 2500 微米。

[0102] 使涂覆的织物在 50% RH、23°C 固化 48 小时。

[0103] 按照本文所述自熄检测方法测得涂覆有聚合物树脂 - 石墨混合物 1 的纺织品样品的续燃小于 5 秒。

[0104] 层状物实施例 1:

[0105] 基本按照图 2 的描述用 95gsm 尼龙 6,6 平织外层纺织品 (购自米力肯公司, 备件

号 131967) 和热稳定性对流屏障层 1 制备层状物。将聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 1 的离散点印刷到热稳定性对流屏障层 1 上,然后用压力约 30psi 的夹钳将 95gsm 尼龙编织外层纺织品贴附于热稳定性对流屏障层上,从而制成层状物。如上所述用凹版印刷辊印刷热反应性材料的离散点 (20)。

[0106] 所得层状物为热稳定性对流屏障层和通过聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 1 的点结合的尼龙编织易熔外层纺织品层构成的两层层状物。将层状物放在钢桶上拉伸,并在大于约 50%相对湿度下固化约 48 小时。

[0107] 按照本文所述 MVTR、水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0108] 层状物实施例 2:

[0109] 基本按照实施例 1 来制备两层层状物,但区别在于,用上述热稳定性对流屏障层 2 代替热稳定性对流屏障层 1。

[0110] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0111] 层状物实施例 3:

[0112] 基本按照图 2 的描述用 130gsm 尼龙 6,6 圆形针织外层纺织品 (10) (购自米力肯公司,编号 755133) 和热稳定性对流屏障层 1(30) 制备层状物。将聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物 1 的离散点印刷到热稳定性对流屏障层 1(30) 上,然后用夹钳将 130gsm 尼龙 6,6 圆形针织外层纺织品 (10) 贴附于热稳定性对流屏障层 (30) 上,从而制成层状物。如层状物实施例 1 的描述进行凹版印刷层压处理。所得层状物为热稳定性对流屏障层和通过聚合物树脂 - 可膨胀石墨混合物的点结合的尼龙针织易熔表层纺织品层构成的两层层状物。将层状物放在钢桶上拉伸,并在大于约 50%相对湿度下固化约 48 小时。

[0113] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0114] 层状物实施例 4:

[0115] 提供基本按照实施例 3 的描述制备的层状物,并以离散点图案 (约 15gsm) 将 PR1 施加于热稳定性对流屏障层的暴露侧 (与尼龙编织纺织品相对的侧),如图 4 所示。然后使具有 PR1 点的两层层状物和芳族聚酰胺背衬通过额外的夹钳从而在两层层状物上附加 60gsm 芳族聚酰胺针织背衬纺织品 (50) (备件号 KRDZ602,购自 SSM 公司 (SSM Industries)),形成三层层状物。然后将该三层层状物放在钢桶上拉伸,并在大于约 50%相对湿度下固化约 48 小时。

[0116] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。还按照手感检测测试样品的挠性,手感结果为 192 显示有良好的挠性。

[0117] 层状物实施例 5:

[0118] 基本按照实施例 4 的描述制备三层层状物,但用 109gsm 改性聚丙烯腈纤维 / 棉针织物 (备件号 05289,购自 UK 公司 (United Knitting)) 作为背衬纺织品代替芳族聚酰胺针织背衬纺织品。

[0119] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0120] 层状物实施例 6:

[0121] 基本按照实施例 4 的描述制备三层层状物,但用 80gsm 聚酯织物 (备件号 US101,购自米力肯公司) 作为外层纺织品代替 130gsm 尼龙 6,6 针织外层纺织品。

[0122] 层状物实施例 7:

[0123] 基本按照实施例 2 的描述制备两层层状物,但用聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 2 代替聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 1。

[0124] 层状物实施例 8:

[0125] 基本按照实施例 3 的描述制备两层层状物,但凹版印刷辊印刷覆盖约 89% 的热稳定性对流屏障层 1 并使用聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 4。

[0126] 层状物实施例 9:

[0127] 基本按照实施例 4 的描述制备三层层状物,但使用聚合物树脂-可膨胀石墨 3。

[0128] 如表 1 所示,对层状物实施例 1-9 的检测结果显示,本发明可实现改善的破裂时间,基本没有续燃,没有熔化物滴落,同时提供良好的湿蒸汽渗透率。下面描述的其他实施例用来进一步研究层状物构造和材料的影响。

[0129] 实施例 10:

[0130] 用 95gsm 尼龙 6,6 平织外层纺织品(购自米力肯公司,备件号 131967)和热稳定性对流屏障层 1 制备层状物。将 PR1 的离散点印刷到热稳定性对流屏障层 2 上,然后用夹钳将 95gsm 尼龙外层纺织品贴附于热稳定性对流屏障层上,从而制成层状物。制成的层状物为通过 PR1 (40) 结合的热稳定性对流屏障层 (30) 和尼龙编织易熔外层纺织品 (10) 构成的两层层状物。将层状物放在钢桶上拉伸,并在大于约 50% 相对湿度下固化约 48 小时。

[0131] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0132] 实施例 11:

[0133] 用与实施例 4 的层状物相同的方式制成层状物,但区别在于,在形成三层层状物的两层层状物部分时用聚合物树脂-多磷酸铵混合物代替主动绝热材料 1。

[0134] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0135] 实施例 12:

[0136] 用与实施例 4 的层状物相同的方式制成层状物,但区别在于,在形成两层层状物时用聚合物树脂-三组分膨大剂混合物代替聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 1。

[0137] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。还检测样品的挠性和手感值,获得的值为 198。

[0138] 实施例 13:

[0139] 用与实施例 4 的层状物相同的方式制成层状物,但区别在于,用聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 5 代替聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 1 来制造三层层状物的两层层状物部分。

[0140] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。还检测样品的挠性和手感值,获得的值为 171。

[0141] 实施例 14:

[0142] 按照与实施例 3 相同的方式制成层状物,但用防水的透气性聚氨酯膜代替热稳定性对流屏障层 1。使用马萨诸塞州欧飞公司(Omniflex,Greenfield,MA)以备件号 1540 出售的市售的透气性单片热塑性聚氨酯膜。

[0143] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0144] 实施例 15:

[0145] 如图 8 所示,在实施例 10 的热稳定性对流屏障层 1(30) 的暴露侧印刷聚合物树

脂-可膨胀石墨混合物 1 的离散点 (20)。使各层一起通过夹钳从而在两层层状物的对流屏障层一侧附加额外的热稳定性对流屏障层 1(30')。基本按照与层状物实施例 1 所述相同的方式进行凹版印刷层压处理。所得第二对流屏障层 1(30'') 的暴露侧印刷有 PR1 的离散点 (40), 并贴附于 60gsm 芳族聚酰胺针织背衬纺织品 (50)。所得层状物为四层层状物, 将其在大于约 50% 相对湿度下固化约 48 小时。

[0146] 按照本文所述水平燃烧检测和自熄检测方法检测样品并报告在表 1 中。

[0147] 实施例 16 :

[0148] 基本按照实施例 4 的层状物制备三层层状物, 但用 PR1 来制备三层层状物的两层层状物部分, 而用聚合物树脂-可膨胀石墨混合物 1 将两层层状物变成三层层状物。

[0149] 表 1

[0150]

样品	沉积 (盎司/平方码)	MVTR (g/m ² /天)	破裂时间 (秒)	续燃* (秒)	熔化物 滴落
层状物实施例 1	1.2	> 8000	> 120	0	否
层状物实施例 10	-	> 10000	6	20*	是
层状物实施例 2	1.0	> 7600	> 120	0	否
层状物实施例 3	-	> 9300	> 120	0	否
层状物实施例 11	1.3	> 7500	21	20*	-
层状物实施例 12	1.3	> 11500	22	20*	-
层状物实施例 13	0.9	> 9500	31	20*	-
层状物实施例 14	-	-	3	20*	-
层状物实施例 15	-	> 7500	27	20*	是
层状物实施例 16	-	-	-	20*	-
层状物实施例 4	1.0	> 8900	> 120	0	否
层状物实施例 5	1.0	> 10300	> 120	0	否
层状物实施例 6	-	-	> 60	0	否
层状物实施例 7	-	-	> 120	0	否
层状物实施例 8	1.4	> 7800	> 120	0	否
层状物实施例 9	0.9	> 9400	> 120	0	否

[0151] * 样品继续燃烧, 必须人为熄灭。

[0152] 实施例 17-20:

[0153] 用另一种方法制备一系列实施例。首先从 WLGA 公司 (W. L. Gore and Associates,

Inc.) 以备件号 NASZ100000C 获得主要包含 ePTFE 膜和 20 克 / 平方米 (gsm) 熔喷 (melt blown) 聚酯无纺物的两层层状物。

[0154] 然后用易熔的粘合剂网 (备件号 PE2900, 购自俄亥俄州斯普伐公司 (Spufab, Ltd. Cuyahoga Falls, OH)) 将两层层状物 (NASZ100000C) 与第二无纺布层压在一起从而构成一系列三层层状物。按照该实施例制成的各层状物的组成列于表 2。按以下方式制造所有的三层层状物。

[0155] 称量表 2 所示量的可膨胀石墨并使其均匀分散在两层层状物的 ePTFE 表面上。将重约 17gsm 的粘合剂网放置在分布在两层层状物上的可膨胀石墨顶上。在该粘合剂网上放置第二无纺布。加温加压, 温度超过粘合剂熔化温度但低于 石墨膨胀温度时, 即约 163℃, 压力为 40psi, 维持 15 秒, 将各层融合在一起。

[0156] 按照上述方法检测各实施例的破裂时间和续燃时间。比较实施例 17 和实施例 18 和 19 显示, 加入可膨胀石墨改善了破裂时间; 然而, 续燃和熔化物滴落不如层状物实施例 1-9。将实施例 20 与层状物实施例 8 进行比较可以看出制造方法和材料的影响。实施例 20 和层状物实施例 8 具有基本相同沉积重量的基本相同的可膨胀石墨; 层状物实施例 8 有较长的破裂时间、较短的续燃、且没有熔化物滴落。

[0157] 表 2

[0158] 实施例	可膨胀	可膨胀	第二	破裂时间	续燃时间	熔化物
[0159] 编号	石墨	石墨沉积	无纺布	(秒)	(秒)	滴落
[0160]		(gsm)	(表层)			
[0161] 17	无	0	尼龙	6	20*	是
[0162] 18	ES100C10 ¹	4	尼龙	8	20*	是
[0163] 19	ES100C10 ¹	8.5	尼龙	8.5	20*	是
[0164] 20	Nyagraph 351 ²	8.5	尼龙	14	20*	是

[0165] 20* 表示火焰必须人为熄灭

[0166] 1. 原料 ES100C10-GK 公司 (Graphit Kropfmühl AG)

[0167] 2. Nyagraph 351--- 马萨诸塞州 NN 公司 (Nyacol Nano technologies, IncAshland, MA)

[0168] 按照 ASTM F1930-00 对层状物夹克实施例进行服装可燃性检测, 热流量为 2.0 卡 / 厘米²- 秒。组成的叠层为棉 T 恤和短裤, NyCo 衬衫和裤子, 以及层状物夹克。

[0169] 表 3

[0170] 实施例	样品描述	2度烧伤	3度烧伤	总的身体烧伤	层状物上	熔化物
[0171] 编号		百分数	百分数	百分数 (%)	的续燃	滴落
[0172] 21	层状物实施例 21 夹克	9.7	27	37	> 120 秒	是
[0173] 22	层状物实施例 4 夹克	0	0	0	1 秒	否
[0174] 23	层状物实施例 5 夹克	1.4	0	1.4	4 秒	否
[0175] 24	层状物实施例 4 夹克,	14	0	14	5 秒	否

[0176] 检测时无 NyCo 衬衫和

[0177] 裤子

[0178] 实施例 21-24:

[0179] 实施例夹克 21 用三层 PTFE 层状物（备件号 EXSH100050AZ，购自 WLGA 公司（W.L.Gore and Associates, Inc.））制成，且不含热反应性材料，并具有相同的易熔外层纺织品。实施例夹克 22、23 和 24 用基本按照实施例 4 和实施例 5 所述方法制成的层状物制备。按照 ASTM F1930-00，根据上述检测服装可燃性的服装可燃性检测方法（例如，在北卡罗来纳州立大学检测实验室称为 Pyroman 检测的检测方法）检测各实施例夹克，热流量为 $2.0 \text{ 卡/厘米}^2\text{-秒}$ ，如表 3 所示进行 4 秒。制成各实施例夹克，使表层纺织品直接面对火焰。由于夹克设计可能会影响服装可燃性检测的性能，因此在设计夹克时对拉链进行遮盖使其不暴露于火焰。表 3 所示的 Pyroman 层状物夹克结果表明，本发明提供的身体烧伤百分数值比不含热反应性材料的基本类似夹克低 10 个百分点。身体烧伤百分数值有可能比不含热反应性材料的基本类似夹克低 20 个百分点。续燃可能减少至少 100 秒。续燃减少了至少 60 秒。续燃减少了至少 30 秒。续燃减少了至少 20 秒。续燃减少了至少 10 秒。

[0180] 虽然本文阐述和描述了本发明的具体实施方式，但本发明并不限于这些阐述和描述。应理解，改变或改进可在以下热反应性材料范围内包括和体现作为本发明的一部分。

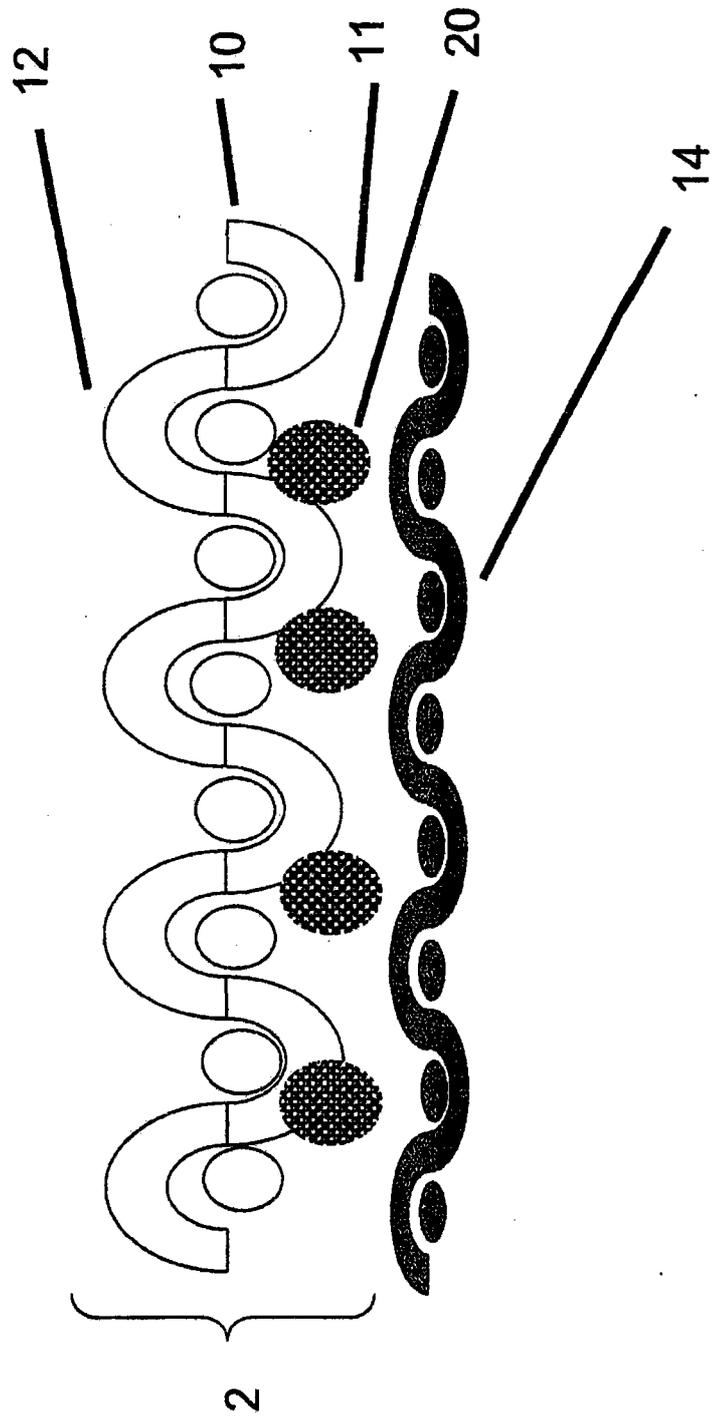


图 1

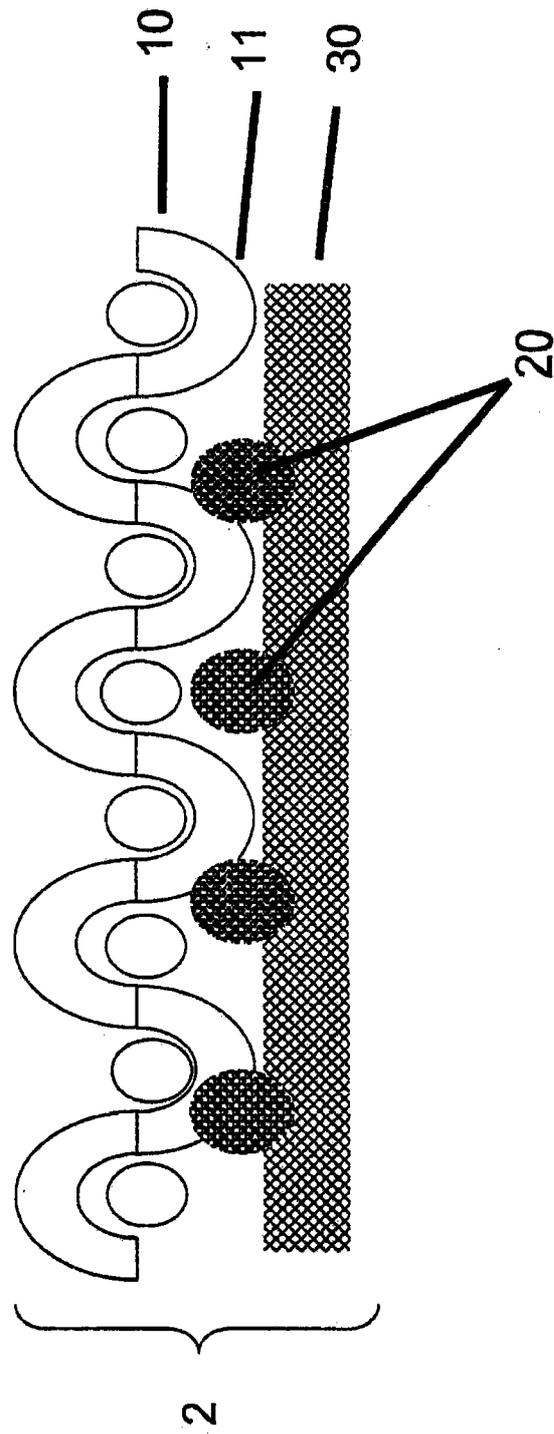


图 2

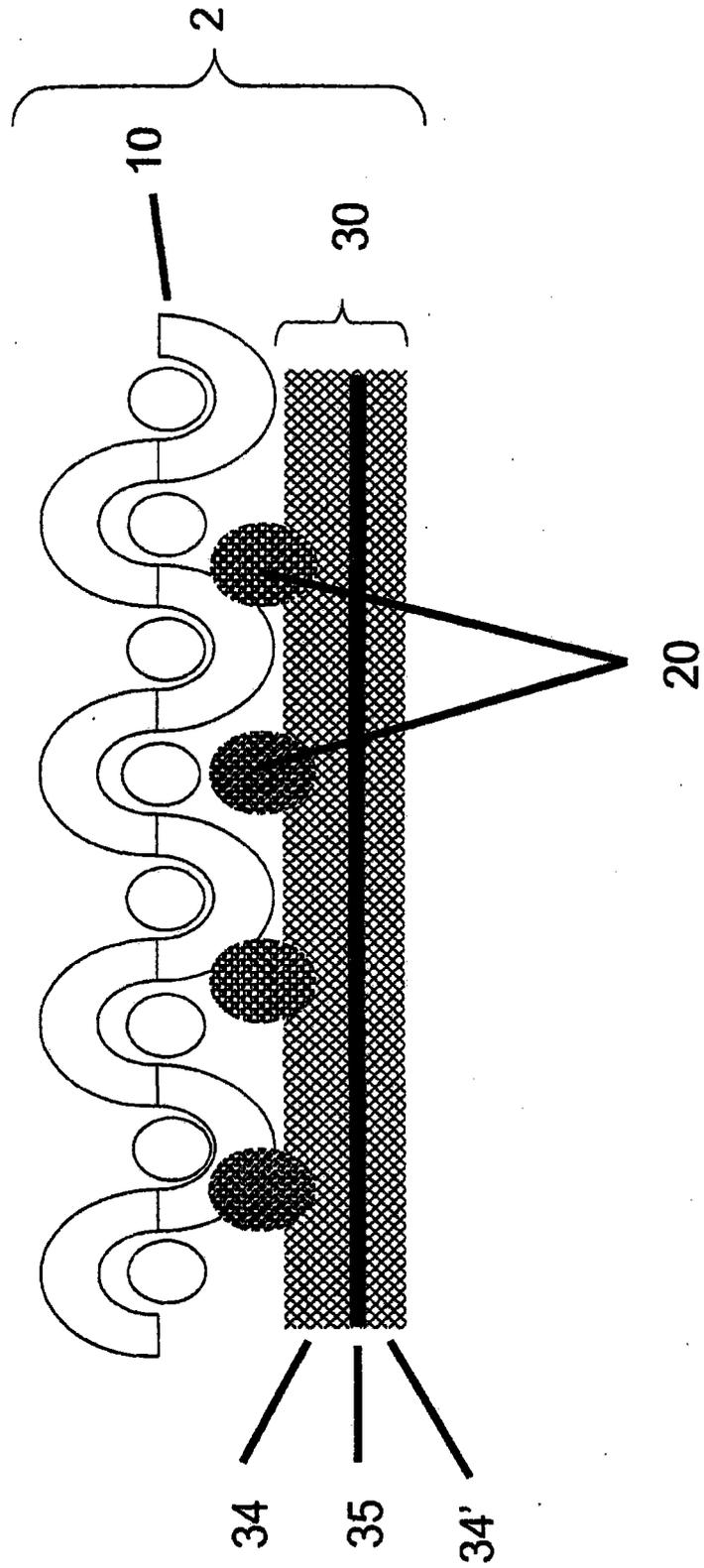


图 3

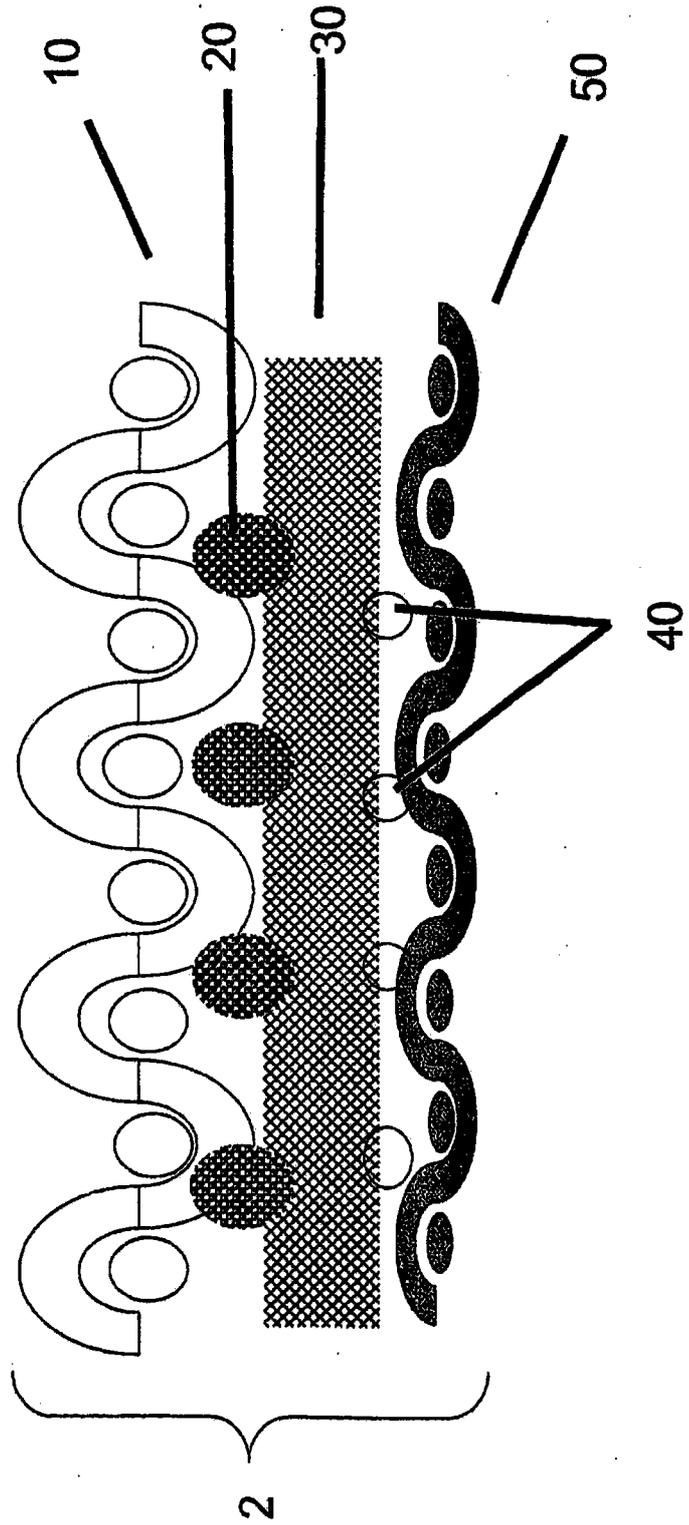


图 4

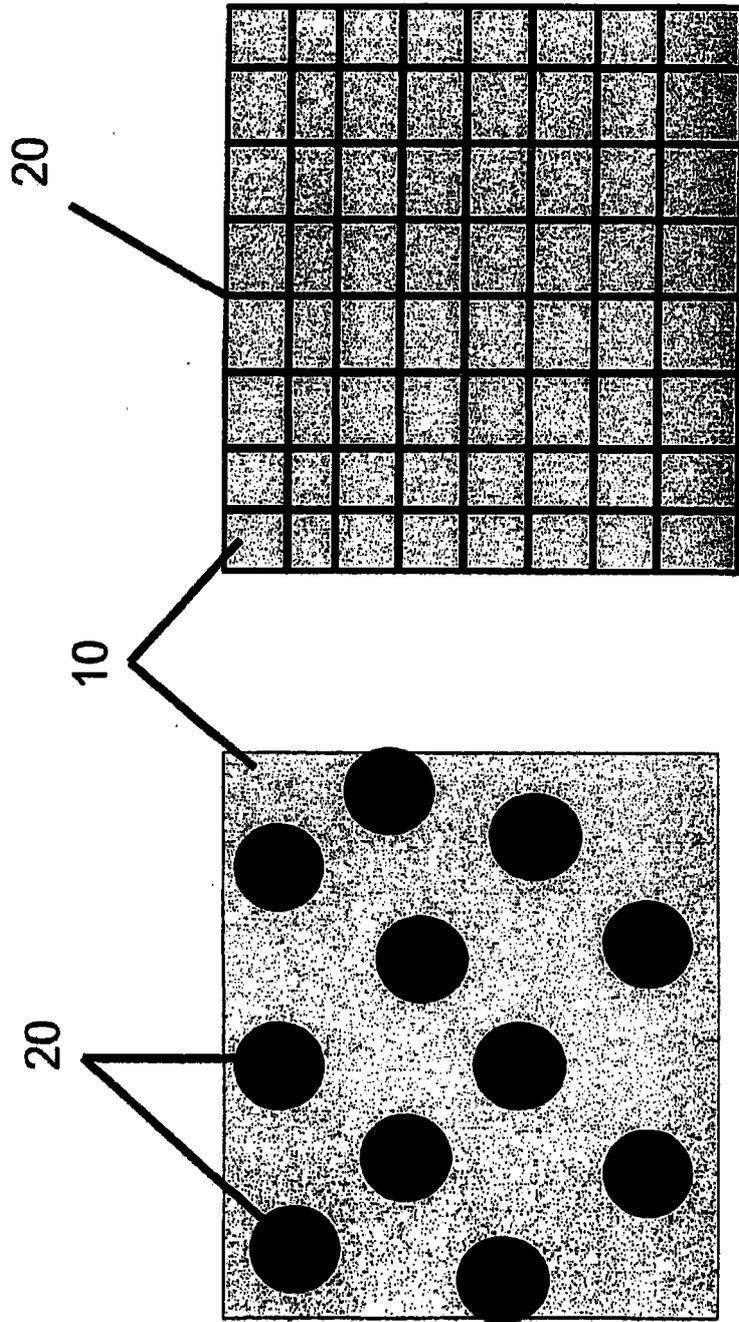


图 5A

图 5B

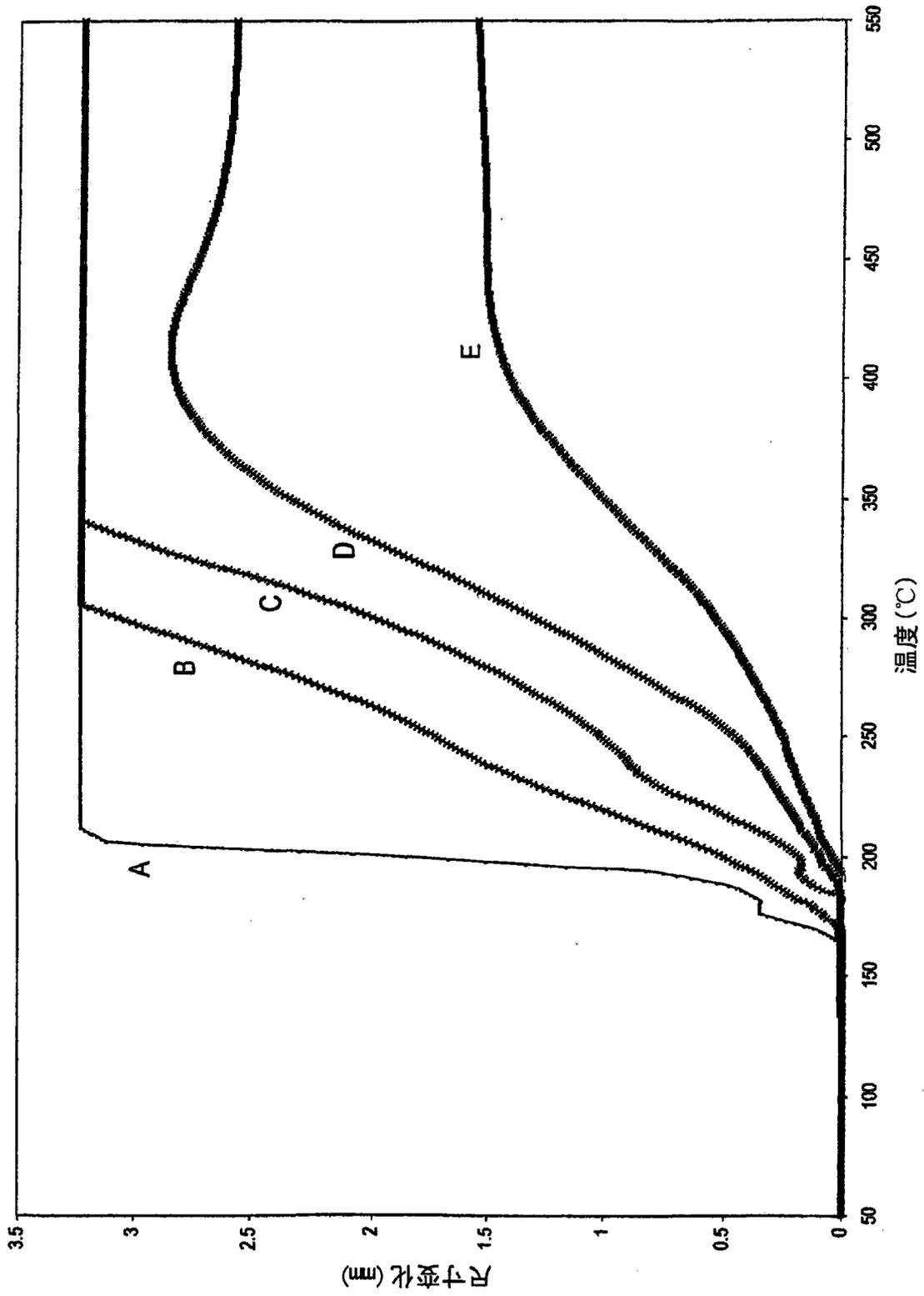


图 6

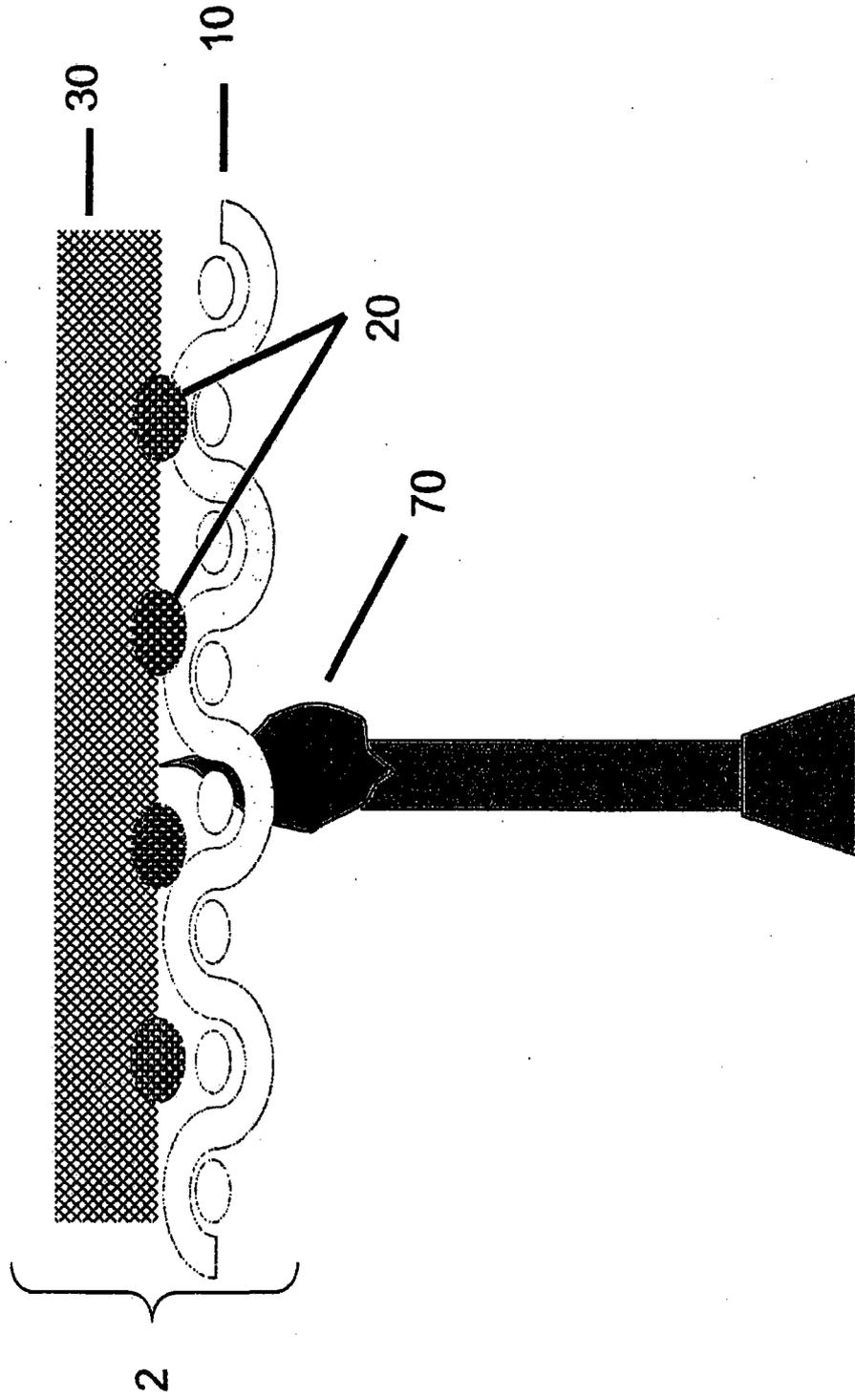


图 7

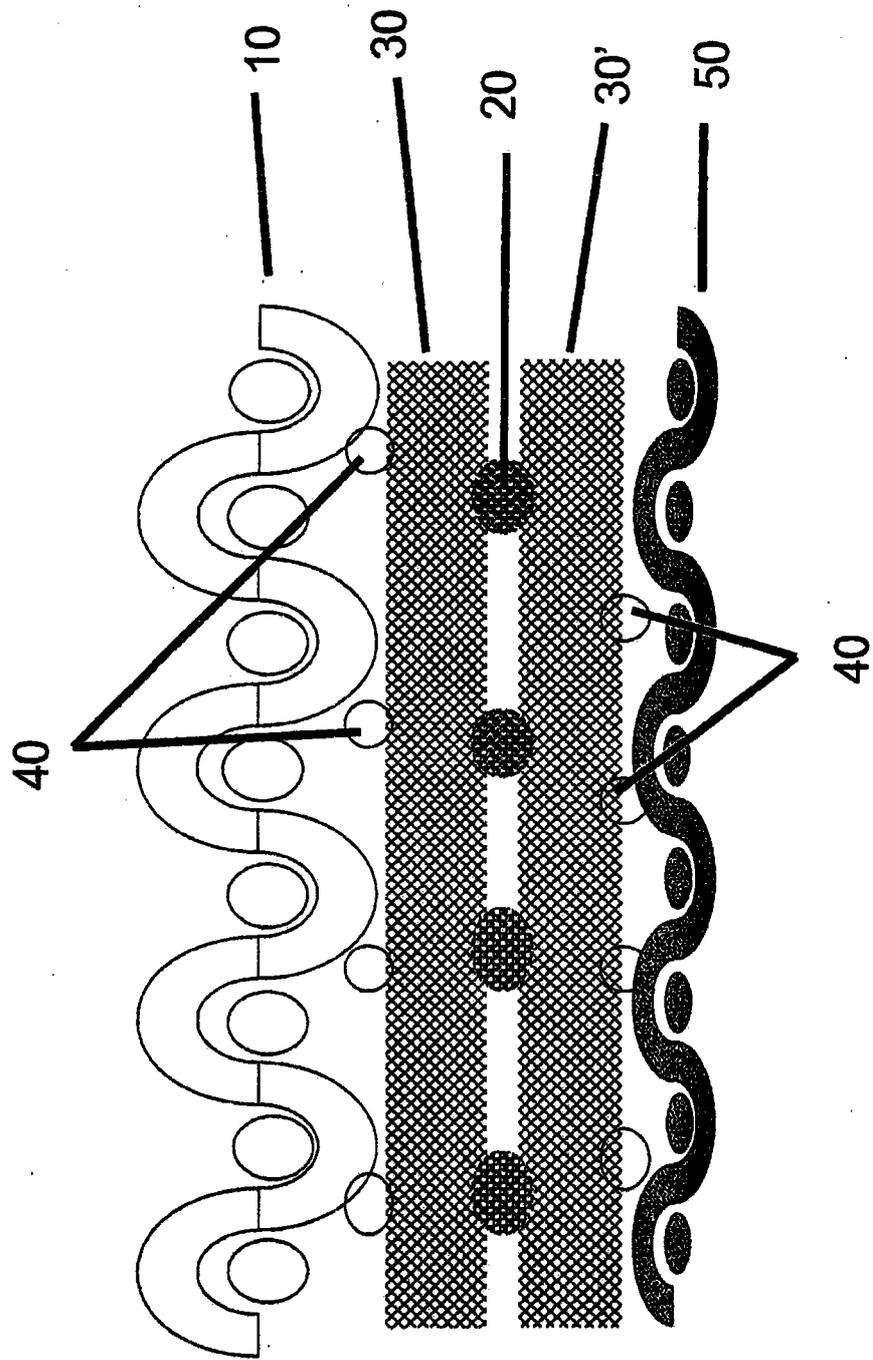


图 8