



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03820619.6

[43] 公开日 2005 年 11 月 16 日

[11] 公开号 CN 1697900A

[22] 申请日 2003.7.22 [21] 申请号 03820619.6  
 [30] 优先权  
 [32] 2002.7.30 [33] FR [31] 02/09673  
 [86] 国际申请 PCT/FR2003/002317 2003.7.22  
 [87] 国际公布 WO2004/013403 法 2004.2.12  
 [85] 进入国家阶段日期 2005.2.28  
 [71] 申请人 塞杰·法拉利织造及织物整理股份有限公司  
 地址 法国圣让 - 苏丹  
 [72] 发明人 G·马丁 J-L·皮尔伦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
 标事务所  
 代理人 王 杰

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称 使用可被交联成弹性体的硅氧烷组合物浸渍处理建筑用织物的方法以及如此获得的涂布的建筑用织物

### [57] 摘要

本发明涉及利用可通过氢化硅烷化(聚加成反应)硫化的尤其是 RTV-2 型的弹性体硅氧烷组合物浸渍建筑用织物(特别是玻璃纤维,但并不限于此),来生产建筑用硅氧烷膜。本发明的目的是至少通过用一种由 100% 硅氧烷 RTV-2 构成的液体硅氧烷组合物浸渍纤维材料来改进一种处理方法。本发明方法包括下面的主要步骤: Ii) 将弹性体可交联液体硅氧烷组合物施用于纤维材料上,该组合物包含:(a) 乙烯基聚有机硅氧烷(POS), (b) 至少一种氢化 POS, (c) 铂催化剂, (d) 任选的粘合剂, (e) 任选的无机填料, (f) 任选的交联抑制剂, 任选的 POS 树脂和任选的功能性添加剂; Iii) 进行交联; III) 任选地进行至少一个其他操作序列,其包含在上述步骤 Ii 和 Iii 中定义的步骤 Ii 和 Iii(i 表示正整

数)。本发明方法的特征在于,纤维材料用步骤 Ii) 中如上定义的液体硅氧烷组合物充分浸渍,该液体硅氧烷组合物是流体,且无需稀释、溶解或乳化而获得。本发明还涉及用由 100% 的 RTV-2 构成的流体硅氧烷液体充分浸渍的建筑用硅氧烷膜(复合材料)。

1. 一种通过使用至少一种硅氧烷浸渍建筑用织物来制备建筑用硅氧烷膜的方法，它包括以下的主要步骤：

-Ii = 正整数-

向建筑用织物施用可交联成弹性体的液体硅氧烷组合物，该组合物包括：

- (a) 至少一种聚有机硅氧烷 (POS)，每个分子具有至少两个与硅相连的链烯基，优选 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基；
- (b) 至少一种聚有机硅氧烷，每个分子具有至少三个与硅相连的氢原子；
- (c) 催化有效量的至少一种催化剂，优选由至少一种属于铂族的金属组成；
- (d) 任选地，至少一种增粘剂；
- (e) 任选地，无机填料；
- (f) 任选地，至少一种交联抑制剂；
- (g) 任选地，至少一种聚有机硅氧烷树脂；以及
- (h) 任选地，用于赋予特定性能的功能性添加剂；

-IIIi = 正整数-

交联该硅氧烷组合物；

-III-

任选地，至少一个其他操作序列，包含步骤 Ii ≥ 2 和 IIIi ≥ 2 (i 是正整数)，对应于与上述针对步骤 Ii 和 IIIi 给出的相同的定义；

其特征在于：

- 步骤 Ii=1 是使用液体硅氧烷组合物浸渍到建筑用织物的芯的步骤，该组合物

➤ 具有：

- \* 在交联之前优选地在 25°C 下的动态粘度为 1000-7000mPa.s，更优选地在 25°C 下的动态粘度为 2000-5000 mPa.s，

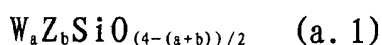
\* 和在通过在 150°C 下在排风烘箱中固化 30 分钟完全交联后的下述机械性能中的至少一种:

- 肖氏 A 硬度为至少 2, 优选 5-65,
  - 拉伸强度为至少 0.5N.mm<sup>-1</sup>, 优选至少 1.0 N.mm<sup>-1</sup>, 更优选至少 2 N.mm<sup>-1</sup>, 并且
  - 断裂伸长为至少 50%, 优选至少 100%, 更优选至少 200%,
- 而且是流体, 并且在不需稀释或溶解或乳化的情况下获得,
- 如此获得的建筑用硅氧烷膜具有小于 20mm, 优选小于 10mm, 更优选等于 0 的毛细上升, 该毛细上升是根据 T 试验来测量的。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 该浸渍步骤包括浸轧。

3. 权利要求 1-2 中任一项的方法, 其特征在于, 它包括至少一个步骤 III, 其中施用液体硅氧烷的步骤 Ii ≥ 2 是使用可交联成弹性体的液体硅氧烷组合物进行涂布。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其特征在于, 聚有机硅氧烷(a) 具有下式的单元:



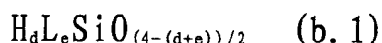
式中:

- W 是链烯基;
- Z 是一价烷基, 它对催化剂活性没有不利影响, 并且选自具有 1-8 个碳原子的烷基, 任选地被至少一个卤素原子取代, 或选自芳基;
- a 是 1 或 2, b 是 0、1 或 2, 且 a+b 为 1-3; 并且
- 任选地, 至少一部分其它单元是下述平均式的单元:



式中, W 具有与上述相同的含义, 而 c 具有 0-3 的数值。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法, 其特征在于, 聚有机硅氧烷(b) 包含下式的硅氧烷基单元:

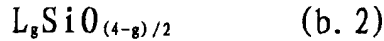


式中:

- L 是一价烷基, 它对催化剂活性没有不利影响, 并且选自具

有 1-8 个碳原子的烷基，任选地被至少一个卤素原子取代，或选自芳基；

- d 是 1 或 2，e 是 0、1 或 2，且 d+e 为 1-3 的数值；并且
- 任选地，至少一部分其它单元是下述平均式的单元：

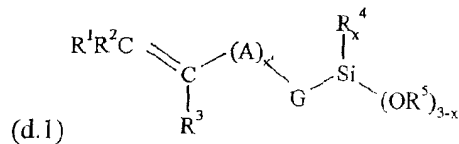


式中，L 具有与上述相同的含义，而 g 具有 0-3 的数值。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法，其特征在于，(a) 和 (b) 的比例要使得在 (b) 中与硅相连的氢原子与 (a) 中与硅相连的链烯基的摩尔比是 0.4-10。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法，其中增粘剂包括：

(d.1) 满足下述通式的至少一种烷氧基化有机硅烷：



式中：

- $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  是氢化的或烃基团，它们彼此相同或不同，表示氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  直链支化烷基或者苯基，任选地被至少一个  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  烷基取代；
- A 是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  直链或支化亚烷基；
- G 是价键；
- $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  是相同或不同的基团，表示直链或支化  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基；
- $x'=0$  或 1；并且
- $x=0-2$ ，

所述化合物 (d.1) 优选乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS)；

(d.2) 至少一种有机硅化合物，包括至少一个环氧基，所述化合物 (d.2) 优选 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO)；和

(d.3) 至少一种金属 M 螯合物和/或通式  $\text{M}(\text{OJ})_n$  的金属醇盐，其中  $n=\text{M}$  的化合价并且  $\text{J}=\text{C}_1$ - $\text{C}_8$  直链或支化烷基，M 选自 Ti、Zr、Ge、Li、Mn、Fe、Al 和 Mg，

所述化合物 (d.3) 优选钛酸叔丁酯。

8. 权利要求 1-7 中任一项的方法, 其特征在于, 该增粘剂以相对于组合物中所有成分的 0.1-10 重量%存在。

9. 建筑用硅氧烷膜, 它可通过权利要求 1-8 中任一项的方法获得, 其特征在于建筑用织物由交联硅氧烷弹性体浸渍到芯, 该交联硅氧烷弹性体是由在权利要求 1-8 的方法的描述中定义的液体硅氧烷组合物获得的。

10. 权利要求 9 的建筑用硅氧烷膜, 其特征在于作为一个组成部分的涂布的建筑用织物是由选自以下材料的纤维载体形成的: 玻璃、二氧化硅、金属、陶瓷、碳化硅、碳、硼、玄武岩、天然纤维如棉、羊毛、大麻纤维、亚麻; 人造纤维如粘胶或纤维素纤维; 合成纤维如聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸、“氟纤维”、聚烯烃、合成橡胶、聚乙烯醇、芳族聚酰胺、“氟纤维”、酚醛塑料。

11. 权利要求 9 或 10 的建筑用硅氧烷膜, 其特征在于, 毛细上升小于 20mm, 优选小于 10mm, 更优选等于 0, 该毛细上升是根据 T 试验测定的。

12. 权利要求 9-11 中任一项的建筑用膜, 其特征在于, 它的重量小于  $2000\text{g}/\text{m}^2$ , 优选为  $400 - 1500\text{g}/\text{m}^2$ 。

使用可被交联成弹性体的硅氧烷组合物  
浸渍处理建筑用织物的方法以及如此获  
得的涂布的建筑用织物

本发明涉及通过使用尤其是双组分(RTV-2)型的可通过氧化硅烷化反应(聚加成反应)硫化的硅氧烷弹性体组合物来处理纤维材料(尤其是柔性载体,如纺织物载体或无纺织物载体)的方法。

更具体地,本发明涉及建筑用硅氧烷膜的制备,其通过使用上述硅氧烷组合物,尤其是RTV2型硅氧烷组合物来浸渍建筑用织物而获得,该建筑用织物尤其是玻璃织物或合成纤维如聚酯的织物,但并不限于此。

本发明还涉及通过使用上述硅氧烷组合物,尤其是RTV2型硅氧烷组合物来浸渍建筑用织物(特别是玻璃织物,但并不限于此)而获得的建筑用硅氧烷膜。

术语“建筑用织物”可被理解为纺织物或无纺织物,并且更一般地是指涂布后用于制成下述制品的任何纤维载体:

- 遮蔽物,可动结构,织物建筑物,隔板,柔性门,帆布,帐篷,台或遮蓬;
- 家具,覆层,布告板,挡风玻璃或过滤器盘;
- 防日光板,天花板和遮帘。

使用可被交联成弹性体的液体硅氧烷组合物来处理建筑用织物在传统上是通过涂布或者当该组合物是乳液或溶液时通过浸渍来进行的。

硅氧烷涂布被定义为如下的作用:使用可交联液体硅氧烷组合物涂布织物,然后使涂布在载体上的膜交联,从而产生涂层,该涂层尤其用于保护载体并赋予其特定的性质(如赋予其疏水/疏油性、不渗透性或者提高的机械性能),或者适用于改善其外观。

浸渍被定义为如下的作用:基于可交联硅氧烷的高流动性液体渗

透到纤维载体内部（渗透到芯），随后使硅氧烷交联，以赋予织物上述类型的性质。

实际上，由于硅氧烷固有的性质，建筑用织物上的硅氧烷弹性体涂层具有很多优点。这些复合材料尤其具有良好的柔韧性、良好的机械强度和改进的耐火性能。

而且，与传统弹性体不同，由于其疏水性和优异的耐化学侵蚀性、耐热性和耐候性以及长使用寿命，硅氧烷尤其给它们以合适的保护。

但是，在硅氧烷复合材料用于织物建筑学的新兴领域中，通过涂布沉积硅氧烷的方法可能有缺陷。实际上，曝露于恶劣气候下的建筑用织物不应具有从边缘开始的毛细上升效应，这会损害它们的美观并降低使用寿命。而涂布并不是防止纤维材料的毛细上升现象的有效技术。

为了减轻此问题，直觉上可以理解的是使用这样的技术，即利用可交联成弹性体的液体硅氧烷组合物，如 RTV-2 型硅氧烷组合物，来浸渍织物。

但迄今为止已知用于浸渍织物的唯一的液体硅氧烷组合物是流体硅氧烷溶液或乳液。

实际上，在本发明之前存在一些技术偏见，认为由硅氧烷油构成的液体硅氧烷组合物，如 RTV-2 型的，不能用于浸渍纤维载体。

尽管这样，本发明人还是研究出了通过施用基于一种或多种油的可被交联成弹性体的液体硅氧烷组合物至少浸渍建筑用织物的处理方法，所述方法尤其应当具有这样的技术规范，即可以获得芯和表面均被处理的建筑用织物，以在机械加强、防水、不渗透性、外观、耐火性和最重要的耐毛细上升性方面具有改进的性能。

本发明人的另一个目的是生产由基于建筑用织物和硅氧烷的复合材料所形成的建筑用硅氧烷膜，该膜具有良好的机械性能和耐毛细上升性，该复合材料可根据本发明方法通过浸渍获得。

本发明人已经达到了这些目的和其它目的，尽管存在上述技术偏见，但本发明人出人意料地发现，一种液体硅氧烷组合物可被用在纤

维载体的浸渍处理方法中，以赋予它们令人非常满意的机械性能和耐毛细上升性能，其中所述组合物的液相基本上（甚至是唯一地）由一种或多种尤其在冷条件下可交联成弹性体的硅氧烷油构成。

因此，本发明首先涉及一种通过使用至少一种硅氧烷浸渍建筑用织物来制备建筑用硅氧烷膜的方法，它包括以下的主要步骤：

-Ii = 正整数-

向建筑用织物施用可交联成弹性体的液体硅氧烷组合物，该组合物包括：

(a) 至少一种聚有机硅氧烷 (POS)，每个分子具有至少两个与硅相连的链烯基，优选 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 链烯基；

(b) 至少一种聚有机硅氧烷，每个分子具有至少三个与硅相连的氢原子；

(c) 催化有效量的至少一种催化剂，优选由至少一种属于铂族的金属组成；

(d) 任选地，至少一种增粘剂；

(e) 任选地，无机填料；

(f) 任选地，至少一种交联抑制剂；

(g) 任选地，至少一种聚有机硅氧烷树脂；以及

(h) 任选地，用于赋予特定性能的功能性添加剂；

-IIi = 正整数-

交联该硅氧烷组合物；

-III-

任选地，至少一个其他操作序列，包含步骤 Ii > 2 和 IIi > 2 (i 是正整数)，对应于与上述针对步骤 Ii 和 IIi 给出的相同的定义；

其特征在于步骤 Ii=1 是使用如上定义的液体硅氧烷组合物浸渍到建筑用织物的芯的步骤，另外，所述组合物是流体，它不需要稀释或溶解或乳化即可获得。

就本发明人所知，这种可通过聚加成反应硫化的活性硅氧烷油流体组合物从未被用在浸渍纤维材料的方法中。



这种流体液体硅氧烷组合物（油）在交联之前优选地具有在 25°C 下的动态粘度为 1000-7000mPa.s，更优选地在 25°C 下的动态粘度为 2000-5000 mPa.s。

本发明中提到的所有粘度均对应于在 25°C 下的动态粘度值，即采用本身已知的方式，在剪切速率梯度足够低以使测量的粘度与该速率梯度无关的情况下测量的动态粘度。

有利地，浸渍步骤（ $I_i=1$ ）所选择的油质流体液体硅氧烷组合物在通过热作用完全交联之后，即在 150°C 下在排风烘箱中固化 30 分钟后，具有下述机械性能中的至少一种：

- 肖氏 A 硬度为至少 2，优选 5-65，
- 拉伸强度为至少  $0.5\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ，优选至少  $1.0\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ，更优选至少  $2\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ，并且
- 断裂伸长为至少 50%，优选至少 100%，更优选至少 200%。

浸渍建筑用织物的通用技术对于本领域技术人员来说是公知的：刮刀，特别是辊衬刮刀，浮动刮刀和带衬刮刀，或浸轧，即在两辊间挤压，或舐涂辊，回转机械，反转辊，转移或喷涂。

优选通过浸轧浸渍织物材料的一面或两面。接着优选通过热空气或红外线照射，尤其在 30 秒 - 5 分钟的时间，在不超过载体分解温度的交联温度下，进行干燥和交联。

浸轧是一种特别适合于本发明方法的技术。

按照本发明方法的一个优选实施方案，准备有至少一个步骤 III，其中施用液体硅氧烷的步骤  $I_i > 2$  是使用可交联成弹性体的液体硅氧烷组合物进行涂布。

将至少一个浸渍和至少一个硅氧烷涂布结合起来进行处理可以确保建筑用织物的质量，对于该建筑用织物来说，尤其希望改进其耐毛细上升性（而不损害其它机械性能）、防水性、耐火性和外观。

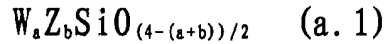
步骤  $I_i > 2$  的涂布用的可交联液体硅氧烷组合物的流动性与浸渍步骤  $I_i=1$  的流动性相同或不同。

有利地，涂布用硅氧烷液体的流动性小于浸渍用硅氧烷液体的流

动性。

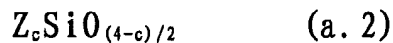
在本发明方法中使用的包含流体浸渍组合物的硅氧烷油组合物包括聚有机硅氧烷 (a) 和 (b) 的共混物。

在本发明中使用的聚有机硅氧烷 (a) 优选具有下式的单元:



式中:

- W 是链烯基;
- Z 是一价烃基, 它对催化剂活性没有不利影响, 并且选自具有 1-8 个碳原子的烷基, 任选地被至少一个卤素原子取代, 或选自芳基;
- a 是 1 或 2, b 是 0、1 或 2, 且 a+b 为 1-3; 并且
- 任选地, 至少一部分其它单元是下述平均式的单元:



式中, W 具有与上述相同的含义, 而 c 具有 0-3 的数值。

聚有机硅氧烷 (a) 可以主要由式 (a.1) 的单元形成, 或者它也可包含式 (a.2) 的单元。同样地, 它可具有线性结构且其聚合度优选为 2-5000。

W 通常选自甲基、乙基和苯基, 至少 60mol% 的 W 基是甲基。

式 (a.1) 的硅氧烷基 (siloxyl) 单元的例子是乙烯基二甲基硅氧烷单元、乙烯基苯基甲基硅氧烷单元和乙烯基硅氧烷单元。

式 (a.2) 的硅氧烷基单元的例子是  $SiO_{4/2}$ 、二甲基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基硅氧烷和苯基硅氧烷单元。

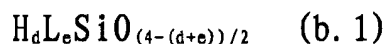
聚有机硅氧烷 (a) 的例子是二甲基乙烯基甲硅烷基封端的二甲基聚硅氧烷、三甲基甲硅烷基封端的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物、二甲基乙烯基甲硅烷基封端的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物和环状甲基乙烯基聚硅氧烷。

这种聚有机硅氧烷 (a) 的动态粘度  $\eta$  为 0.01-200Pa. s, 优选 0.01-100Pa. s.

优选地, POS (a) 包括至少 98% 的硅氧烷基单元 D:  $-R_2SiO_{2/2}$ , 其

中 R 满足与 W 或 Z 相同的定义，该百分数对应于每 100 个硅原子的单元数。

至于本发明的硅氧烷油组合物，优选的聚有机硅氧烷 (b) 组合物包含下式的硅氧烷基单元：



式中：

-L 是一价烃基，它对催化剂活性没有不利影响，并且选自具有 1-8 个碳原子的烷基，任选地被至少一个卤素原子取代，或选自芳基；

-d 是 1 或 2，e 是 0、1 或 2，且 d+e 为 1-3 的数值；并且

-任选地，至少一部分其它单元是下述平均式的单元：



式中，L 具有与上述相同的含义，而 g 具有 0-3 的数值。

聚有机硅氧烷 (b) 的例子可以包括聚(二甲基硅氧烷) (甲基氢硅氧烷基) - $\alpha$ ,  $\omega$ -二甲基氢硅氧烷。

聚有机硅氧烷 (b) 可以仅仅由式 (b.1) 的单元构成，或者可以包括式 (b.2) 的单元。

聚有机硅氧烷 (b) 可以具有线性、支化、环状或者网状结构。聚合度大于或等于 2，更一般地是小于 100。

这种聚有机硅氧烷 (b) 的动态粘度  $\eta_d$  为 5-1000mPa.s，优选 10-100mPa.s。

基团 L 具有与上述基团 Z 相同的定义。

式 (b.1) 的单元的例子是： $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 、 $HCH_3SiO_{2/2}$ 、 $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$ 。

式 (b.2) 的单元的例子与上述在式 (a.2) 单元的情况下给出的例子相同。

聚有机硅氧烷 (b) 的例子如下：

- 氢二甲基甲硅烷基封端的二甲基聚硅氧烷；
- 含有三甲基甲硅烷基封端的 (二甲基) - (氢甲基) 聚硅氧烷单元的共聚物；
- 含有氢二甲基甲硅烷基封端的二甲基-氢甲基聚硅氧烷单元的

共聚物；

- 三甲基甲硅烷基封端的氢甲基聚硅氧烷；

- 环状氢甲基聚硅氧烷；和

- 氢硅氧烷树脂，包含硅氧烷基单元 M:  $R_3SiO_{1/2}$ ，Q:  $SiO_{4/2}$  和/或 T:  $RSiO_{3/2}$  和任选的 D:  $R_2SiO_{2/2}$ ，其中 R=H 或者满足与 L 相同的定义。

可在上述 POS (a) 和 (b) 中存在的一价烃基 Z 或 L 的其它例子包括：甲基；乙基；正丙基；异丙基；正丁基；异丁基；叔丁基；氟甲基；二氟甲基； $\alpha$ -氟乙基； $\alpha, \beta$ -二氟乙基；氟甲基；二氟甲基； $\alpha, \beta$ -二氟乙基、3,3,3-三氟丙基；三氟环丙基；4,4,4-三氟丁基；3,3,5,5,5,5-六氟苯基； $\beta$ -氟乙基； $\gamma$ -氟丙基；苯基；对-氟苯基；间-氟苯基；3,5-二氟苯基；三氟苯基；四氟苯基；邻-、对-或间-甲苯基； $\alpha, \alpha, \alpha$ -三氟甲苯基；二甲苯基；2,3-二甲苯基；3,4-二甲苯基。

这些基团可任选地被卤化，或者可选自氟烷基。

卤素例如是氟、氯、溴和碘，优选氯或氟。

POS (a) 和 (b) 可由各种不同硅氧烷油的混合物构成。

优选地，(a) 和 (b) 的比例要使得在 (b) 中与硅相连的氢原子与 (a) 中与硅相连的链烯基的摩尔比是 0.4-10。

根据一种变化形式，该组合物的硅氧烷相包括至少一种在其结构中含有至少一个链烯基残基的聚有机硅氧烷树脂 (g)，并且该树脂的链烯基重量含量是 0.1-20 重量%，优选 0.2-10 重量%。这些树脂是众所周知的可商购的支化有机聚硅烷低聚物或聚合物。优选地，它们是硅氧烷溶液的形式，并且在它们的结构中含有选自式  $R_3SiO_{0.5}$  (M 单元)、 $R_2SiO$  (D 单元)、 $RSiO_{1.5}$  (T 单元) 和  $SiO_2$  (Q 单元) 的至少两个不同单元，这些单元中的至少一个是 T 或 Q 单元。

R 基团是相同或不同的，并且选自  $C_1$ - $C_6$  直链或支化烷基、 $C_2$ - $C_4$  链烯基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。烷基 R 例如可包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基和正己基，而链烯基 R 可包括乙烯基。

可以理解，在上述类型树脂 (g) 中的基团 R 中的一些是链烯基。

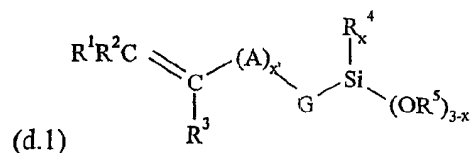
作为支化有机聚硅氧烷低聚物或聚合物的例子，可以提及的是MQ树脂、MDQ树脂、TD树脂和MDT树脂，链烯基官能团可由M、D和/或T单元携带。作为特别适合的树脂的例子，可以提及的是含乙烯基的MDQ或MQ树脂，具有的乙烯基重量含量是0.2-10重量%，这些乙烯基由M和/或D单元携带。

这种结构的树脂有利地以相对于组合物所有成分的10-70重量%，优选30-60重量%，更优选40-60重量%的浓度存在。

聚加成反应是本领域技术人员所熟知的。还可以在这种反应中使用催化剂。这种催化剂尤其可选自铂和铑化合物。特别是，可使用在US-A-3 159 601, US-A-3 159 602和US-A-3 220 972以及欧洲专利EP-A-0 057 459中描述的铂和有机物质的配合物，以及专利US-A-3 419 593、US-A-3 715 334、US-A-3 377 432和US-A-3 814 730中描述的铂和含乙烯基的有机硅氧烷的配合物。通常优选的催化剂是铂。在这种情况下，由铂金属重量计算的催化剂(c)的重量通常是2-400ppm，优选5-100ppm，这些数值基于聚有机硅氧烷(a)和(b)的总重。

在实施本发明方法的一个有利方法中，可使用增粘剂。这种增粘剂例如可以包括：

(d.1) 满足下述通式的至少一种烷氧基化有机硅烷：



式中：

-R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>是氢化的或烃基团，它们彼此相同或不同，表示氢、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>直链支化烷基或者苯基，任选地被至少一个C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基取代；

-A是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>直链或支化亚烷基；

-G是价键；

-R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>是相同或不同的基团，表示直链或支化C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基；

-x'=0或1；并且

$-x=0-2$ ,

所述化合物 (d.1) 优选乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS) ;

(d.2) 至少一种有机硅化合物, 包括至少一个环氧基, 所述化合物 (d.2) 优选 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO) ; 和

(d.3) 至少一种金属 M 螯合物和/或通式  $M(OJ)_n$  的金属醇盐, 其中  $n=M$  的化合价并且  $J=C_1-C_8$  直链或支化烷基, M 选自 Ti、Zr、Ge、Li、Mn、Fe、Al 和 Mg, 所述化合物 (d.3) 优选钛酸叔丁酯。

(d.1)、(d.2) 和 (d.3) 的比例, 以相对于三种物质总量的重量百分数表示, 优选如下:

$$(d.1) \geq 10,$$

$$(d.2) \geq 10,$$

$$(d.3) \leq 80.$$

而且, 这种增粘剂 (d) 优选地以相对于组合物中所有成分的 0.1-10 重量%, 优选 0.5-5 重量%, 更优选 1-2.5 重量存在。

还可以提供填料 (e), 优选地是无机填料。它可由选自硅质 (或非硅质) 材料的产品构成。

就硅质材料而言, 它们可以起到增强填料或半增强填料的作用。

增强硅质填料选自胶态二氧化硅、热解法二氧化硅粉末、沉淀二氧化硅粉末以及它们的混合物。

这些粉末的平均颗粒尺寸通常小于  $0.1 \mu m$ , BET 比表面大于  $50 m^2/g$ , 优选  $100-300 m^2/g$ 。

也可采用半增强硅质填料, 如硅藻土或研磨石英。

就非硅质无机材料而言, 它们可以起到半增强无机填料或疏松填料的作用。这些可单独使用或作为混合物使用的非硅质填料是炭黑、二氧化钛、氧化铝、水合氧化铝、膨胀蛭石、氧化锆、锆酸盐、非膨胀蛭石、碳酸钙、氧化锌、云母、滑石、氧化铁、硫酸钡和熟石灰。这些填料的颗粒尺寸通常是  $0.01-300 \mu m$ , BET 表面积小于  $100 m^2/g$ 。

出于实际的目的, 所采用的填料是二氧化硅, 但并不限于此。

该填料可采用任何合适的相容性试剂处理, 尤其是六甲基二硅氮

烷。这方面的更多细节请参阅例如专利 FR-B-2 764 894。

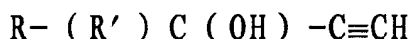
至于重量，优选使用占组合物所有成分的 5-30 重量%，优选 7-20 重量%的填料。

有利地，硅氧烷弹性体组合物还包括用于阻滞加成反应的至少一种阻滞剂 (f) (交联抑制剂)，选自：

- 聚有机硅氧烷，有利地是用至少一个链烯基取代的环状聚有机硅氧烷，四甲基乙烯基四硅氧烷是特别优选的；

- 吡啶；
- 有机磷和亚磷酸酯；
- 不饱和酰胺；
- 马来酸烷基酯；和
- 炔属醇。

作为优选的氢化硅烷化反应热封端剂 (bloqueur) 的一部分，这些炔属醇 (参见 FR-B-1 528 464 和 FR-A-2 372 874) 具有下式：



在该式中：

- R 是直链或支化烷基或者苯基；
- R' 是 H 或直链或支化烷基或苯基；
- R, R' 基团和位于三键 $\alpha$ 位上的碳原子可任选地成环；
- 在 R 和 R' 中包含的碳原子总数至少为 5，优选 9-20。

所述醇优选选自沸点高于 250°C 的那些。作为实例，可以提及的是：

- 1-乙炔基-环己醇；
- 3-甲基-1-十二炔-3-醇；
- 3, 7, 11-三甲基-1-十二炔-3-醇；
- 1, 1-二苯基-2-丙炔-1-醇；
- 3-乙基-6-乙基-1-壬炔-3-醇；和
- 3-甲基-1-十五炔-3-醇。

这些 $\alpha$ -炔属醇是可商购的产品。

这种阻滞剂 (f) 以相对于有机聚硅氧烷 (a) 和 (b) 总重的最多 3000ppm, 优选 100-2000ppm 的量存在。

至于可采用的功能性添加剂 (h), 它们可以是遮盖产品, 如颜料/着色剂, 或者稳定剂。

在本发明的方法中, 还使用该组合物的双组分前体系统。这种双组分系统的特征在于:

- 它采用两个独立的组分 A 和 B, 用于混合在一起形成组合物, 并且这些组分 A 和 B 之一包含催化剂 (c) 和单独一种聚有机硅氧烷 (a) 或 (b); 并且

- 包含聚有机硅氧烷 (b) 的组分 A 或 B 不包含增粘剂 (d) 的化合物 (d.3)。

因此, 组合物例如可由包含化合物 (d.1) 和 (d.2) 的组分 A 构成, 而组分 B 包含化合物 (d.3), 以获得双组分硅氧烷弹性体组合物 A-B。

如果使用填料, 有利地, 首先通过将无机填料与至少一些 POS (b) 和至少一些聚有机硅氧烷 (a) 混合来制备初级浆料。

这些浆料作为获得组分 A 的基础, 组分 A 是通过将所述浆料与聚有机硅氧烷 (b)、任选的交联抑制剂和最后的增粘剂 (d) 的化合物 (d.1) 和 (d.2) 混合而得到的。组分 B 是通过将上述浆料中的一些与聚有机硅氧烷 (a)、催化剂 (Pt) 和增粘剂 (d) 的化合物 (d.3) 混合而得到的。

组分 A 和 B 以及它们的混合物的粘度可通过改变各种成分的量并通过选择不同粘度的聚有机硅氧烷来调节。

如果使用一种或多种功能性添加剂 (h), 则可根据它们与 A 和 B 的内容物的亲合性将它们分散在组分 A 和 B 中。

一旦组分 A 和 B 混合在一起, 它们就形成现成可用的硅氧烷弹性体组合物 (RTV-2), 可采用任何适当的浸渍方式 (如浸轧) 和任选的任何适当的涂布方式 (如刮刀或辊) 将其施用到载体上。

施用到待浸渍, 或者甚至是待涂布的建筑用织物上的液体 (流体)



硅氧烷组合物的交联过程通常是通过将被浸渍或涂布的建筑用织物加热到 50-200°C 的温度来活化的，同时，显然要考虑到载体的最大耐热性。

本发明的另一个目的是能够通过本发明方法获得的建筑用硅氧烷膜(建筑用织物/硅氧烷复合材料)。

这种复合材料膜的特征在于，它由交联硅氧烷弹性体浸渍到芯，该交联硅氧烷弹性体是由在上述本发明方法的描述中定义的液体硅氧烷组合物获得的，另外，该组合物是流体，并且不需要进行稀释或溶解或乳化即可获得。

有利地，作为该膜的一个组成部分的建筑用织物是由下述物质形成的：纺织物、无纺物、编织物或者更一般地是选自下述材料的任何纤维载体：玻璃、二氧化硅、金属、陶瓷、碳化硅、碳、硼、玄武岩、天然纤维如棉、羊毛、大麻纤维、亚麻；人造纤维如粘胶或纤维素纤维；合成纤维如聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸、“氯纤维”、聚烯烃、合成橡胶、聚乙烯醇、芳族聚酰胺、“氟纤维”、酚醛塑料等。

本发明的目的还在于建筑用硅氧烷膜(建筑用织物/交联的硅氧烷弹性体复合材料)，其可通过本发明的方法获得或由上述双组分系统获得，其特征在于毛细上升小于 20mm，优选小于 10mm，更优选等于 0，该毛细上升是根据 T 试验测定的。

有利地，通过上述方法获得的，对应于如上定义的涂布建筑用织物的建筑用硅氧烷膜，尤其是由于其低的，甚至为 0 的毛细上升，而构成了可供内部或外部建筑结构或日光防护选择的膜。

根据一个优选特征，这种膜的重量小于 2000g/m<sup>2</sup>，优选重量为 400-1500g/m<sup>2</sup>。

附图简述：

图 1 是基于纤维材料的硅氧烷复合材料的截面显微图。

图 2 表示用于比较在三个织物条  $\alpha$  (对照物) 和  $\beta a$ 、 $\beta b$  (实施例 I. 7) 上进行的毛细上升的 T 试验结果。

下面给出的实施例是为了说明本发明的建筑用硅氧烷膜的特定实

施方案，但本发明并不限于这些简单的特定实施方案。

实施例 I: 本发明硅氧烷油组合物的制备、浸渍和性能

### I.1 - 制备

在室温下，在反应器中按照下面所示比例(重量份)逐步混合下面的材料:

- 96.6 份含有约 0.6% 的 Vi 的 MM(Vi)D(Vi)DQ 树脂;
- 11 份聚(二 Me)(Me 氢硅氧烷基)- $\alpha$ ,  $\omega$ -二 Me 氢硅氧烷基, 其粘度为 25mPa.s 并含有 20% 的 SiH;
- 0.025 份乙炔基环己醇;
- 1 份乙烯基三甲氧基硅烷;
- 1 份 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷;
- 0.4 份钛酸丁酯;
- 0.022 份 Karstedt 的铂交联催化剂。

注: Me 对应于甲基。

### I.2 - 由此制得的组合物的性能

#### - 粘度:

制得的组合物的粘度通过 Brookfield 粘度计测定: 粘度 = 2.3 Pa.s.

#### 反应性:

浴的反应性通过在 OSI 销售的 Gel Timer GelNorm 中测试其胶凝时间来评价: 70°C 下的反应性 = 30 分钟。

### I.3 - 浸渍

I.3-a 使用实验室压延机, 用该组合物浸渍 200g/m<sup>2</sup> 的聚酯织物。浸渍条件如下:

- 辊直径: 10cm(宽度 25cm)
- 运行速度: 1m/min
- 施加的压力: 20kg/cm
- 挤压度: 35%

I.3-b 使用实验室压延机, 用该组合物浸渍 300g/m<sup>2</sup> 的玻璃织物。

浸渍条件如下:

- 辊直径: 10cm(宽度 25cm)
- 运行速度: 1m/min
- 施加的压力: 22kg/cm
- 挤压度: 30%

#### I.4 - 交联

通过把试验 I.3-a 或 I.3-b 产生的建筑用膜(复合材料)在 150℃下在排风烘箱中放置 1 分钟来交联沉积的硅氧烷组合物。

#### I.5 - 交联后的硅氧烷浸渍弹性体的机械性能

按照本领域的标准测试机械使用性能,基于厚度为 6mm 的针测试硬度,基于厚度为 2mm 的试验板进行拉伸强度试验。通过在 150℃下在排风烘箱中固化 30 分钟来完成交联。

肖氏 A 硬度: 33

拉伸强度: 3.9Mpa

断裂伸长: 140%。

#### I.6 - 浸渍的检验

使用扫描电子显微镜方法观察组合物向织物中的渗透。

图 1 中的显微图表示在实施例 I.3a 中获得的复合材料的截面图。相应的数值范围在图象上显示。它表明了浸渍的质量,揭示出所产生的复合材料的紧密性。该显微图表示通过构成本发明主题的方法获得的浸渍的质量。不使用流化溶剂或乳液可防止在交联硅氧烷组合物的基质中形成溶剂孔穴。

#### I.7 - 耐毛细上升性

分析步骤:

按照 T 试验,通过与复合材料条端部接触的液体上升的高度来给出毛细上升值。

T 试验按如下步骤进行:

- 切割 2 × 20cm 的纤维/硅氧烷的复合材料条;
- 准备含有有色墨水(例如钢笔墨水)的容器;

- 将纤维材料切割条悬浮于墨水浴上，以使该条与墨水齐平；
- 将水平线 0 定义为该条上墨水的弯月面线；
- 将复合材料条放置到直至墨水的上升前沿处于平衡；
- 测量相当于水平线 0 与墨水沿着该条上升的最大液面之间的差值的高度 (H)，以毫米计。

毛细上升由距离 H 定义。耐毛细上升性与 H 成反比。

结果：

图 2 中的示意图表示三个织物条的这种毛细上升的踪迹之间的比较：

- 左边的对照物条  $\alpha$  对应于从用  $200\text{g}/\text{m}^2$  硅氧烷弹性体在每一面上涂布的未浸渍纤维材料上截下的条；

- 中间的条  $\beta a$  对应于从本发明复合材料上截下的条，即由按照本发明浸渍的基于聚酯的纤维材料制备，然后用  $120\text{g}/\text{m}^2$  硅氧烷弹性体在每一面上涂布；和

- 右边的条  $\beta b$  对应于从本发明复合材料上截下的条，即由按照本发明浸渍的基于玻璃的纤维材料制备，然后用  $100\text{g}/\text{m}^2$  硅氧烷弹性体在每一面上涂布。

本发明的硅氧烷建筑用膜(复合材料)的条( $\beta$ )具有零毛细上升，而对照物条( $\alpha$ )的毛细上升大于 100mm。

由此可以清楚地看到，本发明的浸渍防止毛细上升，当没有浸渍时，整个试样都会出现毛细上升。

已经证明了一种能够同时兼顾适合浸渍织物的低粘度和对于复合材料特性来说足够的机械性能的配方。应该指出，获得的性能可以使产物归类在弹性体的范围内；尤其是，伸长和硬度是该类别的特点。

通过使用这种组合物，织物的浸渍水平优异，因而限制了沿着织物纤维渗入而引起的毛细上升，该织物用疏水性聚合物不能得到充分地保护。

#### 实施例 II：本发明的流体硅氧烷油组合物

下面的实施例表明，使用非常易流动的组合物，如提出的那些，

可以覆盖宽硬度范围的弹性体，同时保持适当的机械性能。

如在第一实施例中提出的组合物通过简单混合来冷制备。然而，该组合物是以具有两种组分 A 和 B 的方式来制备的，就在使用它们之前才将它们以 100A/10B 的比例混合。

下表 (I) 和 (II) 给出这些组合物以及它们所增强的性能。

表 I

|  | 2-1     | 2-2     | 2-3     |
|--|---------|---------|---------|
| 组分 A   |         |         |         |
| MM <sup>i</sup> D <sup>i</sup> DQ 树脂, 含有 0.6%的 Vi, 由 17%的 M、0.5%的 Mvi、75%的 D、1.5%的 D <sup>i</sup> 和 6%的 Q 构成 | 92      | 90      | 45      |
| 聚二 MeMeVi $\alpha, \omega$ -乙烯基硅氧烷, 含有 2.5%的 Vi 且具有粘度为 0.4 Pa. s   | 0       | 0       | 45      |
| 四 Me, 四 Vi 四硅氧烷  | 0       | 2       | 0       |
| 聚二 Me 二 Me 氢, $\alpha, \omega$ -SiH, 含有 7.5%的 SiH 且具有粘度为 0.3 Pa. s   | 8       | 13      | 0       |
| 粘度为 0.02 Pa. s 的聚二 Me 氢, $\alpha, \omega$ -Me,   | 0       | 0       | 8       |
| $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷  | 1       | 1       | 1       |
| $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷   | 1       | 1       | 1       |
| 乙炔基环己醇   | 250 ppm | 250 ppm | 250 ppm |
| 组分 B   |         |         |         |
| MM <sup>i</sup> D <sup>i</sup> DQ 树脂, 含有 0.6%的 Vi, 由 17%的 M、0.5%的 Mvi、75%的 D、1.5%的 D <sup>i</sup> 和 6%的 Q 构成 | 96      | 96      | 38      |
| 聚二 MeMeVi $\alpha, \omega$ -乙烯基硅氧烷, 含有 2.5%的 Vi 且具有粘度为 0.4 Pa. s   | 0       | 0       | 58      |
| 原钛酸四丁酯   | 4       | 4       | 4       |
| 含有 10%铂的 Karstedt 催化剂  | 215 ppm | 215 ppm | 215 ppm |
| 硬度(肖氏 A)   | 40      | 45      | 67      |
| 拉伸强度(Mpa)  | 3.6     | 4.5     | 0.8     |
| 断裂伸长(%)  | 150     | 100     | 15      |
| A 的粘度(mPa. s)  | 2760    | 2040    | 2950    |
| B 的粘度(mPa. s)  | 4150    | 4190    | 2480    |
| A+B 的粘度(mPa. s)  | 3400    | 2250    | 2920    |

表 II

|   | 3-1     | 3-2     | 3-4     | 3-3     |
|---|---------|---------|---------|---------|
| 组分 A  |         |         |         |         |
| 粘度为 1.5 Pa.s 的 $\alpha, \omega$ -乙烯基 PDMS 中含有 25%增强二氧化硅的悬浮液       | 35      | 35      | 35      | 35      |
| 粘度为 1.5 Pa.s 的 $\alpha, \omega$ -乙烯基 PDMS                         | 55      | 55      | 35      | 37      |
| 粘度为 100 Pa.s 的 $\alpha, \omega$ -乙烯基 PDMS                         | 5       | 5       | 5       | 12      |
| 聚二 MeMeVi $\alpha, \omega$ -乙烯基硅氧烷, 含有 2.5%的 Vi 且具有粘度为 0.4 Pa.s   | 0       | 0       | 18      | 9       |
| 聚二 Me 二 Me 氢- $\alpha, \omega$ -SiH, 含有 7.5%的 SiH 且具有粘度为 0.3 Pa.s | 1.1     | 2.3     | 5       | 3.8     |
| 含有 5%的 SiH 的 $\alpha, \omega$ -SiH PDMS                           | 4.2     | 0       | 0       | 0       |
| $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷   | 1       | 1       | 1       | 1       |
| $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷  | 1       | 1       | 1       | 1       |
| 乙炔基环己醇  | 500 ppm | 500 ppm | 500 ppm | 400 ppm |
| 组分 B  |         |         |         |         |
| 粘度为 1.5 Pa.s 的 $\alpha, \omega$ -乙烯基 PDMS 中含有 25%增强二氧化硅的悬浮液       | 40      | 40      | 40      | 40      |
| 粘度为 1.5 Pa.s 的 $\alpha, \omega$ -乙烯基 PDMS                         | 56      | 56      | 56      | 56      |
| 原钛酸四丁酯  | 4       | 4       | 4       | 4       |
| 含有 10%铂的 Karstedt 催化剂   | 215 ppm | 215 ppm | 215 ppm | 215 ppm |
| 硬度(肖氏 A)  | 8       | 30      | 49      | 42      |
| 拉伸强度(Mpa)   | 0.76    | 1       | 1.5     | 2.25    |
| 断裂伸长(%)   | 250     | 170     | 65      | 135     |
| A 的粘度(mPa.s)  | 2910    | 3800    | 2580    | 4330    |
| B 的粘度(mPa.s)  | 3400    | 3400    | 3400    | 3280    |
| A+B 的粘度(mPa.s)  | 3270    | 4190    | 2870    | 4760    |

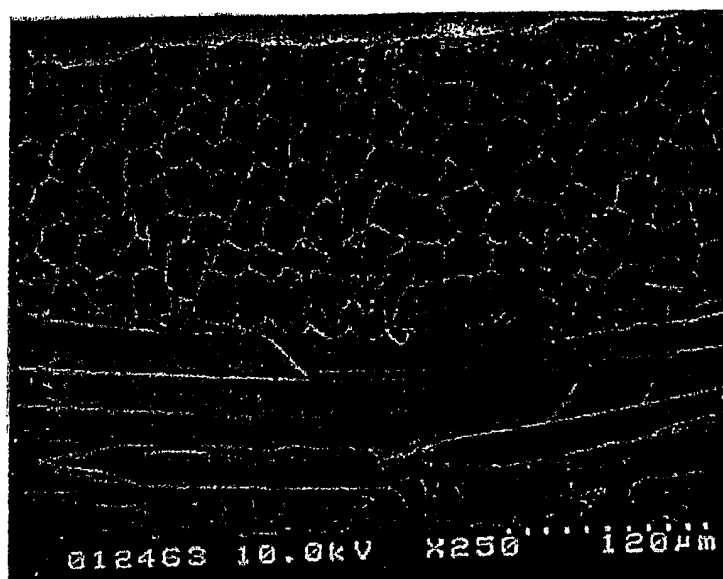


图1

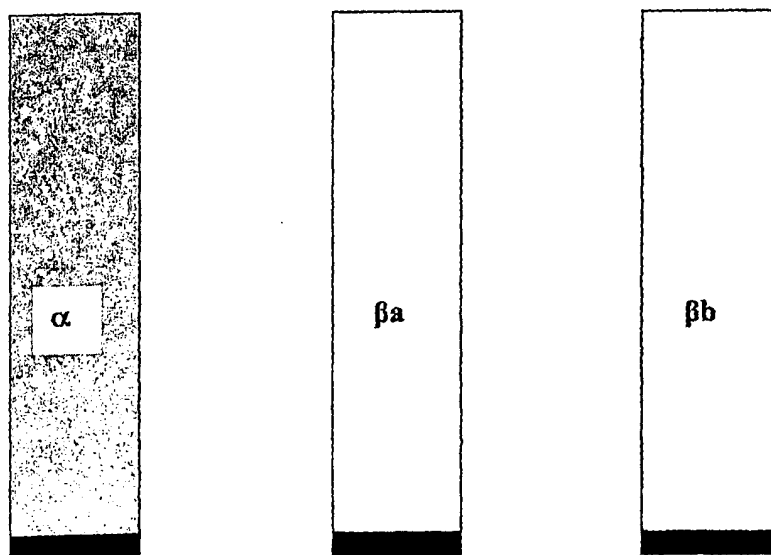


图2