



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102869829 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 09

(21) 申请号 201180021567. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 04. 19

D06N 7/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/329, 411 2010. 04. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 10. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/033021 2011. 04. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02011/136977 EN 2011. 11. 03

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 刘军 阮 朗 · N · 阮

卡尔 · B · 里赫特 罗伊 · 王

帕努 · K · 措勒尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

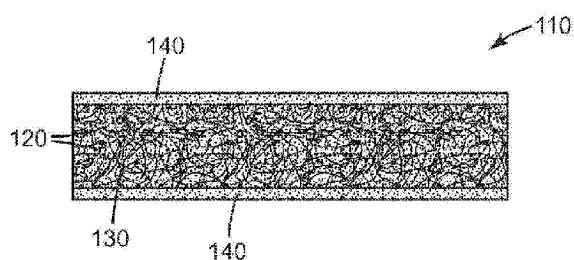
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电子束固化的硅化纤维幅材

(57) 摘要

本发明描述了硅化的纤维幅材。所述硅化的幅材包括以电子束固化的有机硅组合物饱和的纤维幅材。本发明还描述了具有电子束固化的有机硅涂层的硅化的幅材。本发明还描述了制备涂布的和未涂布的硅化的纤维幅材二者的方法。



1. 一种制备硅化幅材的方法,该方法包括:以含有一种或多种聚硅氧烷材料的第一组合物饱和纤维幅材从而形成饱和的幅材,和电子束固化所述第一组合物从而交联所述聚硅氧烷材料以形成固化的饱和的幅材。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一组合物中的所述聚硅氧烷材料选自非官能化聚硅氧烷、硅烷醇封端的聚硅氧烷和烷氧基封端的聚硅氧烷。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述第一组合物中的所述聚硅氧烷材料包括聚二甲基硅氧烷。

4. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其中所述第一组合物中的所有聚硅氧烷材料为非官能化聚硅氧烷。

5. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其中所述第一组合物基本上不含催化剂和引发剂。

6. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其中所述第一组合物包含不超过5重量%的溶剂。

7. 根据前述任一项权利要求所述的方法,该方法还包括以含有一种或多种聚硅氧烷材料的第二组合物涂布所述固化的饱和的幅材,和电子束固化所述第二组合物从而交联所述聚硅氧烷材料以形成固化的饱和的和涂布的幅材。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,该方法还包括以含有一种或多种聚硅氧烷材料的第二组合物涂布所述饱和的幅材,和电子束固化所述第一组合物和所述第二组合物从而交联所述聚硅氧烷材料以形成固化的、饱和的和涂布的幅材。

9. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其中所述幅材包含玻璃纤维。

10. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述幅材包括聚酰胺、聚酯、聚氨酯和棉中的至少一者。

11. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述幅材包括金属。

12. 根据前述任一项权利要求所述的方法,其中所述幅材为织造织物、非织造织物或针织物。

13. 一种硅化的幅材,其根据权利要求1至12的方法中的任意一种制备。

14. 一种硅化的幅材,其含有以电子束固化的含有交联的聚硅氧烷材料的组合物饱和的幅材。

15. 根据权利要求14所述的硅化的幅材,其中所述组合物基本上由一种或多种非官能化的聚硅氧烷流体构成,其中所述聚硅氧烷流体已被交联。

16. 根据权利要求14或15所述的硅化的幅材,其中所述组合物包含硅烷醇封端的聚硅氧烷流体和/或烷氧基封端的聚硅氧烷,其是已交联的。

17. 根据权利要求14至16中任一项所述的硅化的幅材,其中所述组合物基本上不含催化剂和引发剂。

电子束固化的硅化纤维幅材

技术领域

[0001] 本发明涉及以电子束固化的有机硅材料饱和的纤维幅材和制备这种幅材的方法。

发明内容

[0002] 简而言之,在一个方面,本发明提供制备硅化幅材的方法。这些方法包括以含有一种或多种聚硅氧烷材料的第一组合物饱和纤维幅材从而形成饱和的幅材和电子束固化该第一组合物从而交联该聚硅氧烷材料从而形成固化的饱和的幅材。在一些实施例中,该方法包括以含有一种或多种聚硅氧烷材料的第二组合物涂布固化的饱和的幅材和电子束固化该第二组合物从而交联该聚硅氧烷材料从而形成固化的饱和的和涂布的幅材。在一些实施例中,该方法包括以含有一种或多种聚硅氧烷材料的第二组合物涂布饱和的幅材和电子束固化该第一组合物和该第二组合物从而交联聚硅氧烷材料从而形成固化的饱和的和涂布的幅材。

[0003] 在另一方面,本发明提供了含有以电子束固化的第一组合物所饱和的幅材的硅化幅材,该第一组合物含有交联的聚硅氧烷材料。在一些实施例中,硅化幅材也包含在该硅化幅材的一个或两个主表面上的含有交联的聚硅氧烷材料的电子束固化的第二组合物。

[0004] 在一些实施例中,一种或两种组合物的聚硅氧烷材料选自非官能化聚硅氧烷、硅烷醇封端的聚硅氧烷和烷氧基封端的聚硅氧烷。在一些实施例中,一种或两种组合物的聚硅氧烷材料包含聚二甲基硅氧烷。在一些实施例中,一种或两种组合物中的所有聚硅氧烷材料为非官能化聚硅氧烷。在一些实施例中,一种或两种组合物基本上不含催化剂和引发剂。在一些实施例中,一种或两种组合物包含不超过 5 重量 % 的溶剂。

[0005] 在一些实施例中,幅材包含玻璃纤维、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、棉和金属中的至少一种。在一些实施例中,幅材为织造织物、非织造织物或针织织物。

[0006] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个或多个实施例的细节还在以下描述中给出。本发明的其它特征、目标和优点从描述和从权利要求书中将显而易见。

附图说明

[0007] 附图示出根据本发明的一些实施例的示例性硅化幅材。

具体实施方式

[0008] 常常涂布纤维幅材以在其中需要减小或消除幅材的孔隙度从而获得期望的水密封和 / 或气密封性能的应用中使用。由于有机硅提供的性能如热稳定性、耐化学性、耐火性、抗 UV 性和防水性的独特的组合,在有机材料中常常选择有机硅涂料。

[0009] 硅化纤维幅材,如织造织物和非织造织物,在宽泛的应用中使用。示例性应用包括不粘束带和套管、防水制品(包括防水油布、焊接毯、烘焙垫、充气艇)和汽车应用(诸如用于安全气袋、折合式车顶和箱套的材料)。另外的应用包括热气球、帆布、帐篷、遮篷和构造形

式。

[0010] 用于制备硅化幅材的当前工艺通常使用热固化的溶剂基有机硅。当前工艺常常需要使用大量的溶剂以提供用于饱和幅材所需的粘度。此外,由于可能需要多次涂布/饱和、干燥和热固化步骤,这些工艺常常是缓慢的。

[0011] 适用于本发明的纤维幅材可以由任何已知材料制成。示例性材料包括聚合物材料(如聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚酰亚胺和聚烯烃)、有机纤维(棉、羊毛、大麻和亚麻);和无机纤维(如玻璃纤维、陶瓷和金属)。纤维幅材有多种形式,包括如织造幅材、非织造幅材、针织物、稀松布和网状物。

[0012] 使用特定类型的催化剂通过热工艺固化常规的有机硅材料。例如已将铂催化剂与加成固化体系一起使用,已将过氧化物(如过氧化苯甲酰)与夺氢固化体系一起使用,并且已将锡催化剂与湿/缩合固化体系一起使用。

[0013] 通常,这些方法需要附着至硅氧烷主链的反应性官能基团。例如,加成固化、铂催化体系通常有赖于硅键合的乙烯基官能团和硅键合的氢之间的硅氢化反应。根据成本和其它问题,可能有利的是为了正确的固化而使用不需要特定官能团的材料。具有可不使用催化剂和/或引发剂来固化的有机硅体系也是可用的。

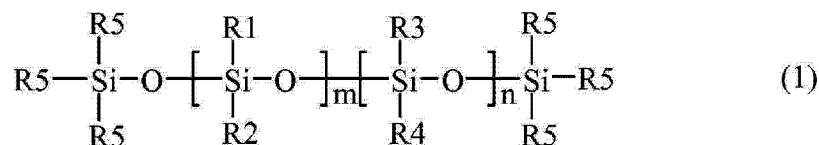
[0014] UV固化的和电子束固化的有机硅材料是已知的。这些体系通常需要使用催化剂和特定的官能团。具体地讲,丙烯酸酯官能化和环氧树脂官能化有机硅在催化剂存在时已被辐射固化。

[0015] 本发明人已发现用于制备硅化幅材的新方法。通常,该方法包括电子束固化有机硅材料从而形成交联的聚硅氧烷幅材。通常,该方法可使用非官能化有机硅材料。也可使用官能化有机硅材料;然而,由于交联中通常不涉及特定的官能团,所以这些官能团的性质和存在不是关键的。

[0016] 相比于用于固化有机硅材料的先前方法,本发明的方法不需要使用催化剂或引发剂。因此本发明的方法可以被用于固化那些“基本上不含”这种催化剂或引发剂的组合物。如本文所用,如果组合物不包含“有效量”的催化剂或引发剂,则该组合物“基本上不含催化剂和引发剂”。应当理解,催化剂或引发剂的“有效量”取决于多种因素,包括催化剂或引发剂的类型、可固化材料的组成、以及固化方法(如热固化、UV固化等等)。在一些实施例中,如果相对于在相同固化条件下不含催化剂或引发剂的同一组合物的固化时间而言,特定催化剂或引发剂的量没有将组合物的固化时间减少至少10%,则这些催化剂或引发剂不是以“有效量”存在的。

[0017] 通常,可用于本发明的有机硅材料是聚硅氧烷,即包含聚硅氧烷主链的材料。在一些实施例中,非官能化的有机硅材料可以是由下式描述的线性材料,下式示出具有脂肪族和/或芳族取代基的硅氧烷主链:

[0018]



[0019] 其中R1、R2、R3和R4独立地选自烷基和芳基,各个R5是烷基,n和m为整数,并且m或n中至少一个不为0。在一些实施例中,烷基或芳基中的一者或多者可含有卤素取代基,

例如氟。例如,在一些实施例中,烷基的一者或多者可以是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 。

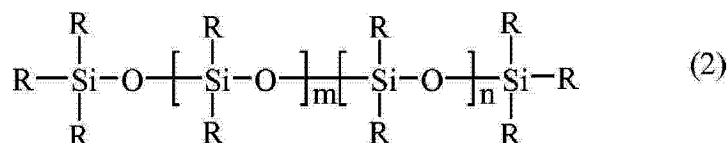
[0020] 在一些实施例中, R5 是甲基,即,所述非官能化聚硅氧烷材料由三甲基硅氧基封端。在一些实施例中, R1 和 R2 是烷基并且 n 为 0,即该材料是聚(二烷基硅氧烷)。在一些实施例中,烷基是甲基,即聚(二甲基硅氧烷) (“PDMS”)。在一些实施例中, R1 是烷基, R2 是芳基,并且 n 是 0,即该材料是聚(烷基芳基硅氧烷)。在一些实施例中, R1 是甲基,并且 R2 是苯基,即该材料是聚(甲基苯基硅氧烷)。在一些实施例中, R1 和 R2 是烷基,并且 R3 和 R4 是芳基,即该材料是聚(二烷基二芳基硅氧烷)。在一些实施例中, R1 和 R2 是甲基,并且 R3 和 R4 是苯基,即该材料是聚(二甲基二苯基硅氧烷)。

[0021] 在一些实施例中,所述非官能化聚硅氧烷材料可以是支链的。例如, R1、R2、R3 和 / 或 R4 基团中的一个或多个可以是具有烷基或芳基(包括卤代的烷基或芳基)取代基和 R5 端基的直链或支链的硅氧烷。

[0022] 本文所用的“非官能化基团”是由碳、氢组成的烷基或芳基,在一些实施例中是由碳、氢和卤素(例如氟)原子组成的烷基或芳基。本文使用的“非官能化聚硅氧烷材料”指材料中的 R1、R2、R3、R4 和 R5 基团是非官能基团的材料。

[0023] 通常,官能有机硅体系包括特定的反应性基团,该特定的反应性基团附着于原料(例如,羟基和烷氧基)的聚硅氧烷主链上。如本文所用,“官能化聚硅氧烷材料”指式 2 中的 R 基团中至少一个是官能基团。

[0024]



[0025] 在一些实施例中,官能化聚硅氧烷材料指材料中的 R 基团中至少 2 个是官能基团。通常,式 2 的 R 基团可以独立地选择。在一些实施例中,全部官能基团是羟基和 / 或烷氧基。在一些实施例中,官能化聚硅氧烷是硅烷醇封端的聚硅氧烷,例如,硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷。在一些实施例中,官能化有机硅是烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷,例如,三甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0026] 除了官能化 R 基团外, R 基团也可以是非官能化基团,例如烷基或芳基,包括卤代的(例如氟代)的烷基和芳基。在一些实施例中,官能化聚硅氧烷材料可以是支链的。例如, R 基团中的一者或多者可以是具有官能化和 / 或非官能化取代基的直链或支链硅氧烷。

[0027] 通常,有机硅材料可以是油、流体、胶、弹性体或树脂,例如脆性固体树脂。通常,较低分子量、较低粘度的材料被称为流体或油,而较高分子量、较高粘度的材料被称为胶;然而,在这些术语之间并没有明显的不同。弹性体和树脂具有比胶更高的分子量,并且通常不能流动。本文所用的术语“流体”和“油”是指 25°C 下的动态粘度不高于 1,000,000 mPa·sec (例如低于 600,000 mPa·sec) 的材料,而在 25°C 下的动态粘度高于 1,000,000 mPa·sec (例如,至少 10,000,000 mPa·sec) 的材料被称为“胶”。

[0028] 为了得到用于饱和幅材通常所需的粘度,可能需要用溶剂对高分子量材料进行稀释,以便于将它们涂布或以其它方式施加于基底上。然而,在一些实施例中,无溶剂体系可为优选的。在一些实施例中,组合物包含小于 5 重量%,如小于 2 重量%,如小于 1 重量%的溶剂。

[0029] 为了避免使用溶剂,在一些实施例中,可以优选使用低分子量的有机硅油或有机硅流体,包括在 25°C 时动态粘度不超过 200,000mPa·sec,不超过 100,000mPa·sec,或者甚至不超过 50,000mPa·sec 的有机硅油或有机硅流体。在一些实施例中,可以使用较高粘度的材料,在饱和期间通过加热有机硅材料可以将粘度减小。

[0030] 为了促进幅材的饱和而需要的有机硅材料的粘度取决于幅材的开放区域。较粘稠的材料可用于较稀松的织物和较低织物经纬密度的幅材。较致密织物和较高织物经纬密度的幅材可能需要较低的粘度。在一些实施例中,有机硅材料在 25°C 时的运动粘度为不大于 250,000 厘沲 (cSt),例如,不大于 100,000cSt,或者甚至不大于 50,000cSt。在一些实施例中,可能有利的是使用有机硅材料的组合,其中有机硅材料中的至少一种在 25°C 时的动态粘度为至少 5,000 厘沲 (cSt),例如,至少 10,000cSt,或者甚至至少 15,000cSt。在一些实施例中,可能有利的是使用在 25°C 时动态粘度在 1000cSt 和 50,000cSt 之间,例如,在 5,000cSt 和 50,000cSt 之间,或者甚至在 10,000cSt 和 50,000cSt 之间的有机硅材料。

[0031] 通常,在有机硅组合物中可以包含任何已知的添加剂。通常,应该选择添加剂以避免干扰固化工艺。在一些实施例中,应该选择添加剂(例如填充剂)的尺寸以避免在饱和步骤中被过滤掉。

[0032] 实例

[0033] 实例 1. 空气中玻璃纤维的硅化。将一片玻璃纤维织物(玻璃织物得自北卡罗来纳州格林斯博罗的 BGF 工业公司 (BGF Industries, Inc., Greensboro, North Carolina), 经纱:39 织物经纬密度 / 厘米 (100 / 英寸), 纬纱:14 织物经纬密度 / 厘米 (36 / 英寸), 厚度:140 微米 (0.0055 英寸)) 置于两层聚对苯二甲酸乙二醇酯隔离衬垫 (2 CL 聚对苯二甲酸乙二醇酯 5100/5100, 得自威斯康辛州哈蒙德的耐恒北美公司 (Loparex North America, Hammond, Wisconsin)) 之间,并以硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷流体 (XIAMETER OHX-4040, 50,000cP, 得自道康宁公司 (Dow Corning)) 涂布。按压被夹的样品以饱和遍及两层衬垫之间的玻璃纤维的有机硅流体。然后,根据电子束固化工艺将该构造暴露于 300 千电子伏和 20 毫拉德的电子束辐射。

[0034] 电子束固化工艺。电子束固化在型号 CB-300 电子束产生装置(可得自马萨诸塞州威尔明顿 (Wilmington, MA) 的能源科学公司 (Energy Sciences, Inc.)) 上进行。一般来讲,使支承膜(例如,聚酯对苯二甲酸酯支承膜)穿过该装置的情化室 (<50ppm 氧气)。将未固化材料的样品附接到支承膜,并以约 4.9 米 / 分钟 (16 英尺 / 分钟) 的固定速度传送通过该情化室并且暴露于电子束辐射。为了获得 16 毫拉德的总电子束剂量,单次穿过该装置是足够的。为了获得 20 毫拉德的总电子束剂量,需要两次穿过该装置。

[0035] 在暴露于电子束辐射之后,移除聚对苯二甲酸乙二醇酯隔离衬垫。有机硅看起来并没有被显著地交联,因为其可以被涂污并且是发粘的。

[0036] 实例 2. 氮气中玻璃纤维的硅化。使用实例 1 的材料和工艺制备样品,不同的是在氮气情化手套箱中以有机硅材料涂布玻璃纤维。把手套箱中的氧气含量减小至 100ppm 和 500ppm 之间。在移除衬垫时,涂布的玻璃纤维的两个表面均为无污迹的和无粘性的。这些表面与典型的硅化的商业玻璃纤维束带具有同样的橡胶感觉。

[0037] 在硅化之前和之后在显微镜下检查玻璃纤维幅材的横截面。这些图像反映出有机硅材料已经饱和了幅材的全部横截面。此外,每根玻璃纤维丝线均由一束单体纤维或细丝

构成。微观分析还反映出每根丝线由固化的有机硅饱和,从而将单体纤维或细丝在该丝线内粘合在一起。

[0038] 实例 3。氮气中尼龙织物的硅化。使用实例 2 的材料和工艺制备样品,不同的是使用商购的尼龙织物(可购自乔安织物和工艺品商店(Jo-Ann Fabric and Craft Stores)的矢车菊糙面薄纱(UPC4000075511041))取代玻璃纤维作为纤维幅材。在移除衬垫时,涂布的尼龙织物的两个表面均为无污迹的和无粘性的。这些表面与典型的硅化的商业玻璃纤维束带具有同样的橡胶感觉。微观分析反映出固化的有机硅涂布了单体纤维和遍及织物的横截面的多个单体纤维之间的空间。

[0039] 实例 4。氮气中聚酯针织织物的硅化。使用实例 2 的材料和工艺制备样品,不同的是使用商购的聚酯针织织物(得自乔安织物和工艺品商店(Jo-Ann Fabric and Craft Stores)的白色消光硬纱(UPC400097489632))取代玻璃纤维作为纤维幅材。在移除衬垫时,涂布的聚酯针织织物的两个表面均为无污迹的和无粘性的。这些表面与典型的硅化的商业玻璃纤维束带具有同样的橡胶感觉。微观分析反映出固化的有机硅涂布了单体纤维和遍及织物的横截面的多个单体纤维之间的空间。

[0040] 实例 5。织造玻璃织物的硅化。使用以 2630 白色硅橡胶(道康宁)涂布的织造玻璃织物(BGF 类型 2116,未处理,平纹织造,经纱 ECE225 1/0,纬纱 ECE 225 1/0,厚度:100 微米(0.0039 英寸);可得自北卡罗来纳州格林斯博罗的 BGF 工业公司(BGF Industries, Greensboro, North Carolina))作为基底。手工以硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷(DMS-S42, 18,000cSt,得自 Gelest)刮涂这个基底。然后,根据电子束固化工艺将这个构造暴露于 300 千电子伏和 16 毫拉德的电子束辐射。

[0041] 将所得的固化的硅化幅材评价为有机硅束带。

[0042] 剥离测试程序。将一卷双面涂布的丙烯酸系泡沫条带(加入丙烯酸的条带(Acrylic Plus Tape)EX4011,可得自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, Minnesota))退绕,从而暴露无衬垫侧的粘合剂。用这种粘合剂层将条带的 2.5cm 的带材粘附至面板。然后移除衬垫从而暴露衬垫侧的粘合剂层。将一片实例 5 的硅化束带施加至泡沫条带的暴露粘合剂层并手工卷开。在表 1 汇总的条件下老化该构造。在每个老化步骤之后,使用拉伸试验机(得自马萨诸塞州诺伍德的英斯特朗公司(Instron, Norwood, Massachusetts))以 90 度角和 30cm/分钟(12 英寸/分钟)从条带移除硅化的束带并且记录平均剥离力。然后,将相同的束带再次施加至新的条带样品、老化和再次测试。

[0043] 为比较,使用以常规热固化的加成固化有机硅制备的类似的硅化束带进行相同的工艺。结果汇总在表 1 中。老化条件“1 分钟”是指在室温下老化一分钟。老化条件“5 分钟”是指在室温(23°C)下老化五分钟。老化条件“7d/70°C”是指在 70°C 老化七天,接着在室温下保压二至四天,然后进行测试。

[0044] 表 1:90° 剥离上的老化结果。

剥离循环	老化条件	剥离力(克/2.54cm)	
		实例 5	对比物
1	5 分钟	27.4	26.3
2-21 (*)	1 分钟	不适用	不适用
22	5 分钟	32.2	29.0
23	7d/70°C	58.9	64.4
[0045] 24	5 分钟	45.8	33.6
25	7d/70°C	67.7	70.8
26	5 分钟	34.2	38.9
27	7d/70°C	63.1	67.8
28	5 分钟	51.4	64.8
29	7d/70°C	51.9	49.1
30	5 分钟	31.6	21.2

[0046] (*) 20 个循环, 每个循环一分钟保压。手工移除样品, 因此, 没有得到剥离力 (“N. A.”)。

[0047] 根据本发明的一些实施例的示例性的饱和幅材在图 1 中示出。饱和幅材 110 包括以电子束固化的有机硅材料 120 饱和的幅材 130。在一些实施例中, 幅材 130 的一个或两个主表面可以相同或不同的固化的有机硅材料 140 涂布。

[0048] 在不脱离本发明范围和精神的前提下, 对本发明的各种修改和更改对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。

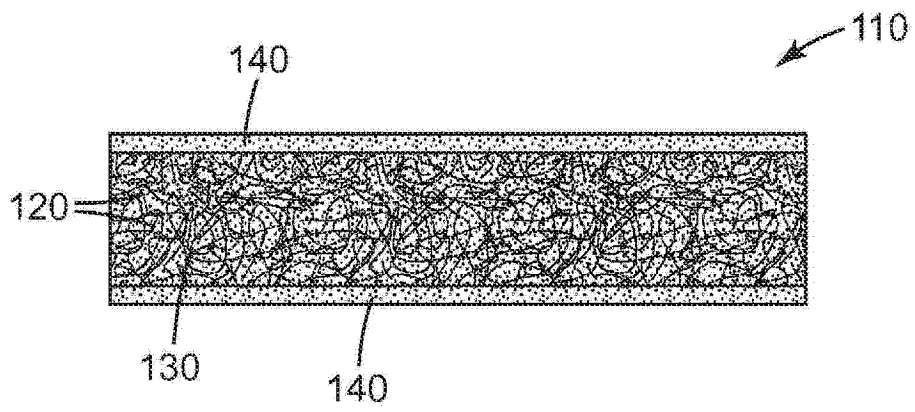


图 1