

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022445.4

[51] Int. Cl.

C08G 77/04 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 13 日

[11] 公开号 CN 1832980A

[22] 申请日 2004.5.28

[21] 申请号 200480022445.4

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 2 [33] US [31] 10/449,893

[86] 国际申请 PCT/US2004/017233 2004.5.28

[87] 国际公布 WO2004/108798 英 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.5

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 马修·D·巴茨 凯瑟琳·A·谢弗

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 5 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

用于纺织品的有机硅类阻燃剂体系

[57] 摘要

本发明提供了包含至少一种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物的有机硅组合物,所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物由至少一个氨基和至少三个能够交联的官能团官能化,其中所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物赋予含纤维素基体以阻燃性。本发明的其它实施方案包括用于制备包含上述有机硅组合物的纤维素基体的方法。

1. 有机硅组合物, 包括至少一种由至少一个氨基和至少三个能够交联的官能团官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物, 其中所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物赋予含纤维素基体以阻燃性。

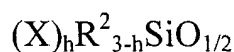
2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述至少一种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物具有通式



其中下标 a、b、c、d、e、f 和 g 是 0 或正整数, 受到下标 b、d 和 f 之和至少为 2 的限制, 条件是如果 d 和 f 是 0, 则 b 至少是 4; 其中 M 具有通式



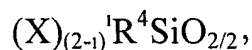
M' 具有通式:



D 具有通式



D' 具有通式:



T 具有通式:



T' 具有通式:



以及 Q 具有通式 $SiO_{4/2}$, 其中下标 h 介于 1 至 3 之间; 下标 i 是 0 或 1; 每一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 独立地为交联前体, 氢原子, C_{1-30} 烷基, C_{1-22} 烷氧基, C_{2-22} 链烯基, C_{6-14} 芳基, C_{6-22} 烷基取代的芳基, C_{6-22} 芳烷基, C_{1-22} 氟烷基, 或 C_{1-22} 聚醚; 每个 X 独立地为氨基或交联前体, 条件是, 每一个聚硅氧烷或硅氧烷低聚物分子有至少三个交联前体, 以及每一个聚硅氧烷或硅氧烷低聚物分子有至少一个氨基。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中交联前体包括羟基、烷氧基、氢, 或其组合。

4. 权利要求 3 的组合物, 其中交联前体包括羟基。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中氨基包括氨丙基、氨乙基氨丙基, 或其组合。

6. 权利要求 5 的组合物, 其中氨基包括氨乙基氨丙基。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中聚硅氧烷用氨基取代的硅原子与未被取代的硅原子的平均比值介于约 1 和约 5 之间。

8. 权利要求 1 的组合物, 其中含纤维素基体包括天然纤维, 再生纤维, 其共混物或组合。

9. 权利要求 8 的组合物, 其中含纤维素基体包括天然纤维。

10. 权利要求 1 的组合物, 其中组合物进一步包括铝化合物。

11. 权利要求 10 的组合物, 其中组合物进一步包括乳酸铝。

12. 有机硅组合物, 包括

(a) 至少一种由至少一个氨乙基氨丙基和至少三个官能羟基官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物; 和

(b) 乳酸铝,

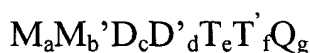
其中组合物赋予含纤维素基体以阻燃性。

13. 处理含纤维素基体的方法, 包括

(a) 用有机硅组合物的水溶液, 分散体或乳状液润湿含纤维素基体, 所述组合物包含至少一种由氨基和至少三个能够交联的官能团官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物; 和

(b) 在约 125°C 至约 220°C 的温度下固化润湿的含纤维素基体。

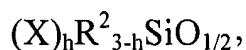
14. 权利要求 13 的方法, 其中所述至少一种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物具有通式



其中下标 a、b、c、d、e、f 和 g 是 0 或正整数, 受到下标 b、d 和 f 之和至少为 2 的限制, 条件是如果 d 和 f 是 0, 则 b 至少是 4; 其中 M 具有通式:



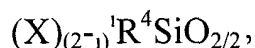
M' 具有通式:



D 具有通式:



D'具有通式:



T 具有通式:



T' 具有通式:



以及 Q 具有通式 $SiO_{4/2}$, 其中下标 h 介于 1 至 3 之间; 下标 i 是 0 或 1; 每一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 独立地为交联前体, 氢原子, C_{1-30} 烷基, C_{1-22} 烷氧基, C_{2-22} 链烯基, C_{6-14} 芳基, C_{6-22} 烷基取代的芳基, C_{6-22} 芳烷基, C_{1-22} 氟烷基, 或 C_{1-22} 聚醚; 每个 X 独立地为氨基或交联前体, 条件是, 每一个聚硅氧烷或硅氧烷低聚物分子有至少三个交联前体, 以及每一个聚硅氧烷或硅氧烷低聚物分子有至少一个氨基。

15. 权利要求 14 的方法, 其中交联前体包括羟基、烷氧基、氢, 或其组合。

16. 权利要求 15 的方法, 其中交联前体包括羟基。

17. 权利要求 13 的方法, 其中氨基包括 C_{1-30} 氨基烷基。

18. 权利要求 17 的方法, 其中氨基包括氨丙基、氨乙基氨丙基, 或其组合。

19. 权利要求 13 的方法, 其中聚硅氧烷用氨基取代的硅原子与未被取代的硅原子的平均比值介于约 1 和约 5 之间。

20. 权利要求 13 的方法, 其中含纤维素基体包括天然纤维、再生纤维, 其共混物或组合。

21. 权利要求 20 的方法, 其中含纤维素基体包括天然纤维。

22. 权利要求 13 的方法, 其中组合物进一步包括铝化合物。

23. 权利要求 22 的方法, 其中组合物进一步包括乳酸铝。

24. 权利要求 13 的方法, 其中在约 125°C 至约 220°C 的温度下固化润湿的含纤维素基体。

25. 处理含纤维素基体的方法, 包括

(a) 用有机硅组合物的水溶液、分散体或乳状液润湿含纤维素基体, 该有机硅组合物包括

(i) 至少一种由氨乙基氨丙基和至少三个官能羟基官能化的聚硅氧烷

或硅氧烷低聚物；和

(ii) 乳酸铝；以及

(b) 在约 125°C 至 200°C 的温度下固化润湿的含纤维素基体一段约 5 分钟至约 30 分钟的时间。

26. 含纤维素基体，包括至少一种由至少一个氨基和至少三个能够交联的官能团官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物。

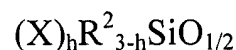
27. 权利要求 26 的基体，其中所述至少一种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物具有通式



其中下标 a、b、c、d、e、f 和 g 是 0 或正整数，受到下标 b、d 和 f 之和至少为 2 的限制，条件是如果 d 和 f 是 0，则 b 至少是 4；其中 M 具有通式



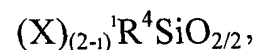
M' 具有通式：



D 具有通式



D' 具有通式：



T 具有通式：



T' 具有通式：



以及 Q 具有通式 $SiO_{4/2}$ ，其中下标 h 介于 1 至 3 之间；下标 i 是 0 或 1；每一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 独立地为交联前体，氢原子， C_{1-30} 烷基， C_{1-22} 烷氧基， C_{2-22} 链烯基， C_{6-14} 芳基， C_{6-22} 烷基取代的芳基， C_{6-22} 芳烷基， C_{1-22} 氟烷基，或 C_{1-22} 聚醚；每个 X 独立地为氨基或交联前体，条件是，每一个聚硅氧烷或硅氧烷低聚物分子有至少三个交联前体，以及每一个聚硅氧烷或硅氧烷低聚物分子有至少一个氨基。

28. 权利要求 27 的基体，其中交联前体包括羟基、烷氧基、氢，或其组合。

-
29. 权利要求 28 的基体，其中交联前体包括羟基。
30. 权利要求 26 的基体，其中氨基包括 C₁₋₃₀ 氨基烷基。
31. 权利要求 30 的基体，其中氨基包括氨丙基，氨乙基氨丙基，或其组合。
32. 权利要求 26 的基体，其中聚硅氧烷用氨基取代的硅原子与未被取代的硅原子的平均比值介于约 1 和约 5 之间。
33. 权利要求 26 的基体，其中含纤维素基体包括天然纤维、再生纤维，其共混物或组合。
34. 权利要求 33 的基体，其中含纤维素基体包括天然纤维。
35. 权利要求 26 的基体，其中含纤维素基体进一步包括铝化合物。
36. 权利要求 26 的基体，其中含纤维素基体进一步包括乳酸铝。
37. 含纤维素基体，包括
- (a) 至少一种由至少一个氨乙基氨丙基和至少三个羟基官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物；和
- (b) 乳酸铝。

用于纺织品的有机硅类阻燃剂体系

发明背景

本发明涉及用于纺织品涂覆的组合物。更具体地，本发明涉及牢固地附着在纺织品上并提供阻燃性的有机硅组合物。

用于服装工业的纺织品在它们可被销售之前必须遵守某些标准。根据政府的规定，服装外层必须表现出一定程度的阻燃性。阻燃性可以通过将阻燃性纺织品混纺到纤维中而获得。例如，在很多情况下棉布和聚酯混纺，以获得所需水平的阻燃性。遗憾的是，和阻燃性纺织品混纺的纤维对于最终纺织品的性质如柔软度有负面影响。在柔软度是争点时，可以通过用阻燃性材料处理来赋予阻燃性。例如用与纤维耐反应的磷类分子或聚羧酸盐(酯)处理纺织品能得到纤维的阻燃性。遗憾的是，这些处理物常常引起不能接受的纤维强度损失，或者需要特殊的处理设备。

因此需要制备可以用于处理纺织品的阻燃处理物，并提供消费者喜欢的织品优点以及显示出耐用性。因此，不断在寻求满足这些要求的新型处理物。

发明内容

本发明提供了包含至少一种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物的有机硅组合物，该聚硅氧烷或硅氧烷低聚物由至少一个氨基和至少三个能够交联的官能团官能化，其中所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物赋予含纤维素基体以阻燃性。

在另一实施方案中，本发明提供了处理含纤维素基体的方法，包括

(a) 用有机硅组合物的水溶液，分散体或乳状液润湿含纤维素基体，该组合物包含至少一种由氨基和至少三个能够交联的官能团官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物；和

(b) 在约 125°C 至约 220°C 的温度下固化润湿的含纤维素基体。

在又一实施方案中，本发明提供了含有至少一种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物的含纤维素基体，所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物由至少一个氨基和至

少三个能够交联的官能团官能化。

具体实施方式

本发明包含有机硅组合物，该组合物包含至少一种由含有胺的基团(下文也称为“氨基”)和至少三个能够用作交联位点的官能团(下文也称为“交联前体”)官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物。本发明的聚硅氧烷赋予天然纤维/纤维素基体或含天然纤维/纤维素的基体以阻燃性。

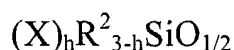
本发明包括至少一种具有以下通式的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物：



其中下标 a、b、c、d、e、f 和 g 是 0 或正整数，受到下标 b、d 和 f 之和至少为 2 的限制，条件是如果 d 和 f 是 0，则 b 至少是 4；其中 M 具有通式



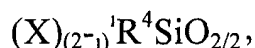
M' 具有通式：



D 具有通式



D' 具有通式：



T 具有通式：



T' 具有通式：



以及 Q 具有通式 $SiO_{4/2}$ ，其中下标 h 介于 1 至 3 之间；下标 i 是 0 或 1；每一个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 独立地为交联前体、氢原子、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-22} 烷氧基、 C_{2-22} 链烯基、 C_{6-14} 芳基、 C_{6-22} 烷基取代的芳基和 C_{6-22} 芳烷基，任意这些基团都可以被卤化，例如氟化以包含氟代烃如 C_{1-22} 氟烷基，或者可以包含通式为 $(CH_2CHR^6O)_k$ 的聚醚单体，其中每个重复单元中的 R^6 独立地为 CH_3 或 H，“k”介于约 4 至约 50 之间；每个 X 独立地为氨基或交联前体，条件是，所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物的每个分子具有至少三个交联前体和至少一个氨基。氨基通常为 C_{1-30} 氨基烷基的形式。氨基可以含有伯氨基、仲氨基、叔氨基、季氨基，或它们的任何混合物。它可以是或可以不是脂

肪环结构的一部分。它也可以构成芳环或被芳环隔断。氨基可以含有任意数目的氮原子，优选 1 或 2 个。优选的氨基是氨基丙基和氨基乙基氨基丙基。在本发明的各种实施方案中使用的术语“烷基”意指正烷基、支链烷基、芳烷基和环烷基。正烷基和支链烷基优选为含有约 1 至约 30 个碳原子的那些，且示范性的非限制性实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、十二烷基、十六烷基和十八烷基。所指的环烷基优选为含有约 4 至约 12 个环碳原子的那些。这些环烷基的一些示范性的非限制性实例包括环丁基、环戊基、环己基、甲基环己基和环庚基。优选的芳烷基是含有约 7 至约 14 个碳原子的那些。这些芳烷基包括但不限于：苯甲基、苯丁基、苯丙基和苯乙基。在本发明的各种实施方案中所用的芳基优选是含有约 6 至约 20 个环碳原子的那些并含有至少一个单环或多环基团，其中多环可以包括稠合环或连接环。这些芳基的一些示范性的非限制性实例包括苯基、联苯基和萘基。合适的卤代基团的示范性的非限制性实例是三氟丙基。

根据本发明，本文中使用的“交联前体”包括能够提供与本发明的其它氨基官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物，或者与添加的含有至少两个交联前体的交联化合物直接(即羟基)或间接(即烷氧基)交联的任何基团。典型的交联前体包括羟基、烷氧基、氢和结合有亲核基团的亲电子基团。最典型地，该交联前体是羟基。

在能够赋予含纤维素基体阻燃性的本发明的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物上的氨基数目至少为一个，然而，聚硅氧烷或硅氧烷低聚物上的所有硅原子都可以用氨基取代。在本发明的优选实施方案中，用氨基取代的硅原子与未被取代的硅原子的平均比值介于约 1 和约 5 之间。优选地，所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物是水溶性的或能够被乳化的。

本发明的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物一般是以上面描述的结构参数为条件，在合适催化剂存在下通过包含硅烷或氨基取代的低聚硅烷和交联前体的平衡反应而制备的。催化剂优选是碱性催化剂。

在本发明的一个实施方案中，有机硅组合物包含较大比例的特定直链、支链、交联或环状的聚硅氧烷。同样，合适的组合物可以包含一种或多种聚硅氧烷或硅氧烷低聚物，该聚硅氧烷或硅氧烷低聚物可以含有基于含硅物质总量约 0.0001wt%至约 5wt%含量的不定(adventitious)量的其它物质，例

如，在所述聚硅氧烷或硅氧烷低聚物的合成期间所产生的。在示范性实例中，合适的组合物可能含有不定量的 D_4 ，或包含 S-H，Si-OH，Si-O-烷基键的物质，及它们的不含氨基的混合物。

本发明的有机硅纤维处理物组合物也可任选包括添加剂，例如催化剂或催化剂混合物；交联剂；有机化合物；含有如磷、硼、铝、镁或锌的无机化合物或其组合，条件是这些添加物或添加物的基团对有机硅组合物的阻燃性没有负面效应。在本发明的优选实施方案中，有机硅组合物可以包括至少一种铝化合物，如乳酸铝。当存在时，该铝组合物存在的量占有机硅组合物的约 0.01 重量%至约 10 重量%，且更优选占有机硅组合物的约 0.5%至约 5%。

也可以存在加速纤维上有机硅组合物固化的催化剂。通常，催化剂存在的量基于组合物中的硅为约 0.0001 重量%至约 10 重量%，优选基于组合物的总量为约 0.001 重量%至约 5 重量%。固化催化剂的实例包括但不限于，有机或无机酸和碱。

本发明的有机硅组合物包括至少一种由至少一个氨基和至少三个能够交联的官能团官能化的聚硅氧烷或硅氧烷低聚物，通常赋予材料阻燃性，所述材料如纺织品，包括含有纤维素的表面，例如天然纤维和包括混纺物的再生纤维。本发明特别的优点在于，所述官能团能够将有机硅组合物牢固地粘附到含有纤维素的表面。

有机硅组合物可以通过本领域技术人员已知的任何方法施用至基体。例如，用于纺织品处理轧染法(padding process)是常见的。通常，在轧染法中，基体用有机硅组合物的水溶液、非水溶液、分散体或乳化液润湿。例如，可以以水的混合物供应有机硅组合物，该混合物可以含有基于混合物总量约 0.01 重量%至约 99 重量%的有机硅组合物。在将有机硅组合物施用至基体之后，可以固化该组合物一段约 5 分钟至约 2 小时的时间，优选一段约 5 分钟至 30 分钟的时间。通常，固化温度介于约 125℃至约 220℃之间，优选介于约 150℃和 200℃之间。或者，取代的有机硅或有机硅树脂可以以相同的方式施用至洁净的基底并固化。

为了本领域的技术人员能够更好地实施本发明，通过说明而非限制的方式给出以下实施例。

实施例

代表性的纤维处理物

将2英寸×6英寸大小的100%棉布片和含有5重量%硅氧烷低聚物(氨基乙基氨基丙基硅倍半氧烷低聚物, Gelest, Inc., 在表1中称为“硅氧烷”)和乳酸铝(基于纤维处理物组合物的总重量为0.9重量%或3.7重量%)的水溶液在室温下振荡。移出纤维并通过手翻布匹绞干机处理。测量到收集的湿份(wet)接近100%。重复进行总共14片试样。试样在鼓风烘箱中于150℃加热20分钟, 然后使其冷却至室温。5片试样在处理/加热后评价阻燃性能, 在火焰测试前洗涤另外5片。

纤维洗涤

在一加仑金属涂料罐中混合3.9克1993 AATCC洗衣用洗涤剂和1.5kg自来水。将罐安放在搅拌器/热板上, 并配置有悬挂的具有三片叶轮的机械搅拌器, 所述叶轮恰好位于水面下。以和水成45°角的方式插入金属热电偶插。加入七片处理的织物(全都出于同样的处理)。在搅拌器设定在60-70%时, 将试样在49℃下洗涤12分钟。然后移出织物试样并放在烧杯中, 在流动的冷自来水下(~15℃)冲洗5分钟。除去过量的水, 在室温下在支架上水平干燥试样过夜。

火焰测试

在测试之前, 将所有的织物片在鼓风烘箱中在105℃下调节30分钟。试样被分别放在试样架上并在干燥器中保持1-3小时。然后按照45°16CFR1610测试的标准约定进行试样的火焰测试。所用的火焰检测器是由Govmark Organization Inc.(Bellmore, NY)制造的。

表1 处理和未处理的100%棉布片的火焰测试数据

处理物	初始阻燃性				洗涤后的阻燃性			
	BB ¹	烧毁的 纱线	燃烧时 间(秒)	FR级 ²	BB ¹	烧毁的 纱线	燃烧时 间(秒)	FR级 ²
无 ³	5/5	5/5	1	3	5/5	5/5	8	2
5%聚硅氧 烷 +3.7% 乳酸铝	0/5	0/5	n/a	1	0/5	2/5	3	1

5%聚硅氧烷 +0.9% 乳酸铝	0/5	0/5	n/a	1	0/5	0/5	n/a	1
5%聚硅氧烷 +0.9% 胶态铝	0/5	0/5	n/a	1	0/5	2/5	3	1

¹测试的 5 个试样中显示基底烧毁的试样数目。

²根据 16CFR1610 测试确定阻燃性级别。

³在火焰测试中，在洗涤前后所有未处理的织物被完全烧毁。处理的试样没有被完全烧毁。

表 1 的数据清楚地表明，用有机硅组合物的混合物处理的棉布片在洗涤前后都显示了阻燃性。

尽管为了说明已经列出了典型的实施方案，但上面的描述不应认为是对本发明范围的限制。因此，在不偏离本发明的精神和范围下，本领域的技术人员可以进行各种变化、修改和替换。