

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817769.2

D06N 3/12 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338302C

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03817769.2
[30] 优先权
[32] 2002. 6. 18 [33] FR [31] 0207491
[86] 国际申请 PCT/FR2003/050012 2003. 6. 17
[87] 国际公布 WO2003/106759 法 2003. 12. 24
[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 25
[73] 专利权人 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
[56] 参考文献
US5827921A 1998. 10. 27
US5399402A 1995. 3. 21
US5998536A 1999. 12. 7
审查员 曲在丹

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
代理人 陈文平

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图 1 页

[54] 发明名称

使用硅酮水乳液用至少一层硅酮弹性体涂布建筑物纺织品的的方法以及具有这种涂层的建筑物纺织品

[57] 摘要

本发明涉及通过用硅酮涂布建筑物纺织品，尤其，但不仅仅是在玻璃织物上，以形成用于结构应用的硅酮膜的方法。本发明的目标是其中在建筑物纺织品上的沉积可以以低于 $40\text{g}/\text{m}^2$ 的涂布量容易和快速进行的方法。所述目标通过包括下列步骤的方法来实现：在所述建筑物纺织品上沉积至少一层能够通过加聚而交联成弹性体的聚有机硅氧烷 (POS) 乳液，该乳液包含：(A) 具有 $\equiv\text{Si}$ - 乙烯基的 POS，(B) 具有 $\equiv\text{SiH}$ 基团的 POS，(C) 特殊粘合促进剂 (聚乙烯醇) 或 POS(OH)，(D) 催化剂，(E) 至少一种表面活性剂，(F) 任选的具有 $\equiv\text{Si}$ - 乙烯基的 POS 树脂，(G) 任选的交联抑制剂，(H) 任选的 pH 稳定剂，(I) 任选的配制添加剂，(J) 任选的填料，

和 (K) 水，条件是 $0.05\text{wt}\% \leq (C) \leq 4\text{wt}\%$ ，以硅酮相为基准，随后交联，使得基于建筑物纺织品的干重的涂层的重量与重量比小于 0.2 和优选是 0.05 - 0.11。

1、通过用至少一硅酮弹性体层涂布建筑物纺织品来制备建筑物硅酮膜的方法，特征在于它包括下列步骤：

· 在所述建筑物纺织品上沉积至少一层能够通过加聚反应而交联成弹性体的聚有机硅氧烷水乳液的步骤，该乳液包含：

(A) 每分子具有键接于硅的至少两个 C₂-C₆ 链烯基类的饱和官能团的至少一种聚有机硅氧烷，

(B) 每分子具有键接于硅的至少三个氢原子的至少一种聚有机硅氧烷，

(C) 至少一种特定粘合促进剂，选自保护性水胶体，羟基化硅烷和 / 或携带至少一个羟基和至少一个胺化成盐官能团 / 分子的聚有机硅氧烷 的化合物和它们的混合物，

具有下列条件，根据该条件，相对于硅酮相的粘合促进剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.005-10% 的范围内，

(D) 至少一种催化剂，

(E) 至少一种表面活性剂，

(F) 任选的至少一种含有至少两个链烯基的聚有机硅氧烷树脂，

(G) 至少一种交联抑制剂，

(H) 任选的至少一种 PH 调节剂，

(I) 任选的至少一种配制添加剂，

(J) 任选的填料，

(K) 和水，

· 然后的交联步骤，以便获得涂有弹性体层的建筑物纺织品，使得用干基准表示的涂层的重量与建筑物纺织品的重量的比率小于 0.2。

2、如权利要求 1 所要求的方法，其中相对于硅酮相的粘合促进剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.03-5% 的范围内。

3、如权利要求 1 所要求的方法，其中相对于硅酮相的粘合促进

剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.05-4% 的范围内。

4、如权利要求 1 所要求的方法，其中用干基准表示的涂层的重量与建筑物纺织品的重量的比率为 0.05-0.11。

5、如权利要求 1 所要求的方法，特征在于沉积步骤是涂层步骤。

6、如权利要求 5 所要求的方法，特征在于该涂层通过刮刀，，通过轧染，或通过给液辊，旋转式机械，逆转辊，通过转移，通过丝网印刷，通过日光胶版术，或通过喷涂来进行。

7、如权利要求 6 所要求的方法，其中刮刀选自辊衬刮刀，浮刀或毯衬刮刀。

8、如权利要求 6 所要求的方法，其中轧染包括在两个辊之间挤压。

9、如权利要求 1-8 的任一项所要求的方法，特征在于建筑物纺织品包括选自下列材料中的纤维和 / 或纱线：玻璃，硅石，金属，陶瓷，碳化硅，碳，硼，天然纤维，人造纤维，合成纤维。

10、如权利要求 9 所要求的方法，其中所述的天然纤维选自棉、羊毛、大麻或亚麻。

11、如权利要求 9 所要求的方法，其中所述的人造纤维选自粘胶或纤维素纤维。

12、如权利要求 9 所要求的方法，其中所述的合成纤维选自聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸类、含氟纤维，聚烯烃，合成橡胶，聚乙烯醇，芳族聚酰胺，含氟纤维和酚醛塑料。

13、如权利要求 1-8 中的任一项所要求的方法，特征在于当从无机材料中选择时，一旦涂层，建筑物纺织品具有低于或等于 4200kJ/kg 的总热值。

14、由建筑物纺织品通过以下步骤获得的建筑物硅酮膜：

→ 在所述建筑物纺织品上沉积至少一层能够通过加聚反应而交联成弹性体并且适于浸渍建筑物纺织品的聚有机硅氧烷水乳液，该乳液包含：

(A) 每分子具有键接于硅的至少两个 C₂-C₆ 链烯基类的不饱和官

能团的至少一种聚有机硅氧烷，

(B) 每分子具有键接于硅的至少三个氢原子的至少一种聚有机硅氧烷，

(C) 至少一种特定粘合促进剂，选自保护性水胶体，羟基化硅烷和 / 或携带至少一个羟基和至少一个胺化成盐官能团 / 分子的聚有机硅氧烷的化合物和它们的混合物，

具有下列条件，根据该条件，相对于硅酮相的粘合促进剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.005-10% 的范围内，

(D) 至少一种催化剂，

(B) 至少一种表面活性剂，

(F) 任选的至少一种含有至少两个链烯基的聚有机硅氧烷树脂，

(G) 任选的至少一种交联抑制剂，

(H) 任选的至少一种 PH 调节剂，

(I) 任选的至少一种配制添加剂，

(J) 任选的填料，

(K) 和水，

→ 和然后使存在于沉积在纺织品上的乳液中的聚有机硅氧烷交联。

15、如权利要求 14 所要求的膜，其中相对于硅酮相的粘合促进剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.03-5% 的范围内。

16、如权利要求 14 所要求的膜，其中相对于硅酮相的粘合促进剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.05-4% 的范围内。

17、如权利要求 14 所要求的膜，其中用干基准表示的涂层的重量与建筑物纺织品的重量的比率为 0.05-0.11。

18、如权利要求 14 所要求的膜，特征在于它由包含选自下列材料中的纤维和 / 或纱线的纺织品组成：玻璃，硅石，金属，陶瓷，碳化硅，碳，硼，天然纤维，人造纤维，合成纤维，。

19、如权利要求 18 所要求的膜，其中所述的棉选自羊毛、大麻或亚麻。

20、如权利要求 18 所要求的膜，其中所述人造纤维选自粘胶或纤维素纤维。

21、如权利要求 18 所要求的膜，其中所述合成纤维选自聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸类、含氟纤维，聚烯烃，合成橡胶，聚乙烯醇，芳族聚酰胺，含氟纤维和酚醛塑料。

22、如权利要求 14 或 18 所要求的膜，特征在于所述膜的总热值低于或等于 4200kJ/kg。

23、如权利要求 22 所要求的膜，特征在于所述膜的总热值低于或等于 2500kJ/kg。

24、如权利要求 14-23 的任一项所要求或通过如权利要求 1-13 中的任一项所要求的方法获得的膜在室内和室外结构或遮阳中的用途。

25、如权利要求 24 所要求的用途，特征在于所述膜具有低于 1200g/m² 的重量。

26、如权利要求 25 所要求的用途，特征在于所述膜的重量为 100-500g/m²。

使用硅酮水乳液用至少一层硅酮弹性体涂布建筑物
纺织品的的方法以及具有这种涂层的建筑物纺织品

本发明涉及用由聚有机硅氧烷（POS）水乳液（它能够作为薄层在载体上施涂和交联）获得的至少一硅酮弹性体层涂布建筑物纺织品的的方法以及这样获得的建筑物硅酮膜。

更具体地说，本发明涉及通过用硅酮涂布建筑物纺织品，尤其但不限于纺织玻璃织物获得的建筑物硅酮膜的制备。

该制备由将液体硅酮组合物沉积在建筑物纺织品上和然后设法使所施涂的薄层交联（固化）和转化为弹性体。

术语“建筑物纺织品”被认为是指纺织织物或无纺织物和更通常在涂层之后计划用于制备下列的任何纤维载体：

- 简易棚，移动式结构物，纺织品建筑物，隔离物，弹性门，油布，帐篷，立柱或大帐篷；
- 家具，外挂板，广告屏幕，风档玻璃或滤波器盘；
- 遮阳设备，天花板和百叶窗。

硅酮涂层尤其起用于改进建筑物纺织品的机械性能，尤其撕裂强度、耐磨损性、柔性，乃至耐揉适应性的粘结剂的作用。

硅酮涂层还能够有助于赋予建筑物纺织品以一定程度的不渗透性和防水特性。

在不可燃的建筑物纺织品比如纺织玻璃布的情况下，重要的是，这些硅酮涂层不应有害地影响阻燃性和更尤其此类纺织品的热值。

除了保护纺织品材料以抗热和火之外，硅酮涂层还能够为它们提供对其它侵袭的保护和/或赋予它们某些应用所需的特定性能（例如介电性能）。

具有与在建筑物纺织品上制备弹性体涂层有关的几个重要的技术问题。

第一个问题与非交联硅酮组合物在纺织品上的沉积/浸渍的操作有关。重要的是，该操作能够容易、快速（工业速度）和因为明显的经济原因以减低的沉积率（例如低于 40 微米）进行。

第二个问题在于在纺织上硅酮涂层必须具有的粘合力的最低水平。

第三个问题来自于在没有不利地影响某些建筑物纺织品比如机织玻璃织物的不燃性质量的情况下，改进就机械性能、保护作用以及拒水和防水性能而言的硅酮弹性体涂层的性能的渴望。

对以上作为目标的第一个问题的考虑已经使本领域的技术人员开发出有或无填料的硅酮水乳液类的液体硅酮组合物。还有待于确定这些乳液是否可以适当地解决以上提到的第二和第三个问题。

欧洲专利申请 EP-A-0 535 649 提出了用于涂布气囊的方法，它涉及包括下列组分的硅酮乳液：

- POS 类的聚有机硅氧烷 (A)，例如 α, ω -二甲基羟基甲硅烷氧基 PDMS，作为在阴离子乳化剂的存在下在水中的乳液，
- 粘合促进剂 (B)，选自一方面氨基官能化硅烷或其水解产物和另一方面酸酐，环氧官能化硅烷或其水解产物，和/或具有异氰酸酯基和可水解基团的有机硅烷，或其水解产物（例如 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 + 马来酸酐）的反应产物，
- 胶态硅石 (C)，
- 和催化剂 (D)。

在该方法中使用的乳液遭受了以下缺点：就乳液的粘合力、反应性和稳定性而言的不充分的兼顾，尤其硅酮与基材的粘合力不充分，以及所使用的硅烷和表面活性剂与以含有 $\equiv\text{SiH}$ 的油和铂催化剂为基础的加聚体系的不相容性。

同样，欧洲专利申请 EP-A-0 552 983 描述了用通过在乳化剂（十二烷基苯磺酸盐和聚乙烯醇，PVA）的存在下在水中乳化由 (A) 具有至少两个链烯基的有机聚硅氧烷 [α, ω -二甲基乙烯基甲硅烷氧基聚(二甲基)乙烯基甲基硅氧烷]，(B) 具有至少三个氢原子的有机氢聚硅氧烷 [α, ω -三甲基甲硅烷氧基聚(甲基氢)硅氧烷]，(C) 铂交联催化剂，(D)

乙炔基环己醇类的交联抑制剂，(E) 环氧化三烷氧基硅烷或氨基官能化硅烷类的粘合促进剂（第4页34行）和(F)任选的补强填料比如胶态二氧化硅获得的相同类型的乳液涂布的方法。

在该涂布方法中使用的乳液具有下列缺点：不充分的粘合力（对基材）/（乳液的）稳定性的兼顾；尤其，十二烷基苯磺酸盐和非成盐氨基官能化硅烷的使用导致了加聚乳液的有限稳定性。

欧洲专利 EP-B-0 758 666 涉及使用包括下列组分的水乳液涂布柔性载体的方法：

1) 在链端乙烯化（乙烯基二甲基甲硅烷氧基）的聚二甲基硅氧烷（PDMS）类的 POS；

2) α, ω -三甲基甲硅烷氧基聚（甲基氢）-（二甲基）硅氧烷类的氢化 POS；

3) Karstedt 铂类的铂催化剂；

4) 通过让乙烯基三乙酰氧基硅烷和用缩水甘油基官能化的三甲氧基硅烷反应所生成的粘合促进剂；

5) 乙炔基环己醇类的交联抑制剂；

6) MT 类的硅酮树脂，其中 $M=(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})$ 和 $T=(\text{MeSiO}_{3/2})$ ；

7) 十二烷基苯磺酸钠类的乳化剂。

该加聚硅酮乳液优选在纺织品涂层的制备中应用（气袋：聚酰胺载体）。

欧洲专利申请 EP-A-1 010 721 涉及与在 EP-B-0 758 666 中所述相同的乳液，只是它具有由炭黑组成的附加添加剂。

专利申请 FR-A-2 738 830 涉及用聚有机硅氧烷水乳液涂布纺织品材料的方法。该乳液通过混合预制乳液 A 和预制乳液 B 来获得。

预制乳液 A 包括：

- 1) α, ω -二甲基乙烯基甲硅烷氧基 PDMS 类的 POS 油；

- 2) α, ω -二甲基氢甲硅烷氧基 POS 类的氢化 POS 油；

- 3) 聚（二甲基）（甲基氢）硅氧烷类的氢化 POS 硅油；

- 4) 以下类型的粘合促进剂：乙烯基三甲氧基硅烷，3-环氧丙氧

基丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO), 4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷, 原钛酸丁酯类的螯合物, 或最后, 对于能够通过加聚交联的硅酮组合物, 氨基官能化三甲氧基硅烷或三乙氧基硅烷类的胺化硅烷;

- 5) 乙炔基环己醇类的交联抑制剂;
- 6) 和填料 = 在硅油中疏水化的胶态硅石。

预制乳液 B 包括:

- 1') 与乳液 A 的那种相同的 α, ω -二乙烯化 POS 油;
- 4') 钛酸丁酯类的粘合促进剂;
- 7) 铂催化剂;
- 6') 与乳液 A 中相同类型的胶体填料。

预制乳液 A 和 B 分别通过在水和聚乙烯醇 (PVA 25/140 Rhodoviol®) 的存在下搅拌上述组合物来制备。一旦它们已经单独获得, 将预制乳液 A 与 B 彼此混合。

制备该硅酮水乳液的方法不是最佳的。可以指出下列缺点: 非常粗的乳液, 相对不灵活的和高花费的方法, 因为必须制备中间硅酮混合物, 以及难以制备高浓度乳液。

鉴于这种技术状况, 本发明的主要目的之一是提供使用硅酮乳液涂布建筑物纺织品的的方法, 该乳液可通过加聚交联, 并且具有使得它易于以高速和按照有限的沉积率 (例如低于 $40\text{g}/\text{m}^2$) 沉积/施涂于建筑物纺织品上的流变性能。

本发明的另一个主要目的是提供形成保护建筑物纺织品的精细涂层 (薄层) 的方法, 这些硅酮弹性体涂层具有优异的机械特性 (内聚力, 柔性) 和在建筑物纺织品上赋予了良好的耐磨损性和耐撕裂性以及良好的耐揉适应性。

本发明的另一个主要目的是提供形成用于保护建筑物纺织品的精细涂层 (薄层) 的方法, 其中沉积是容易的和所使用的乳液的量是有限的, 并且获得了具有良好的不燃性质量的硅酮涂层载体, 例如用低于 $4200\text{kJ}/\text{kg}$ 和优选低于 $2500\text{kJ}/\text{kg}$ 的根据 NFP 92510 测量的总热值表示。

本发明的另一个主要目的是提供在不是非常有利于粘附的无机或

聚合建筑物纺织品上形成硅酮涂层的方法，该涂层附着于纤维上并且在其上赋予了不粘、防水和不渗透性能和符合有限量和低成本的容易沉积的规定。

本发明的另一个主要目的是提供建筑物纺织品的硅酮涂布方法，以便形成保护性、不渗透、任选不燃、柔性和耐久的硅酮涂层，其中使用具有使得对于建筑物纺织品来说该弹性体膜是能够赋予涂层纺织品以强度、内聚力和柔性的良好粘结剂，同时尽可能限制在折叠时出现印痕的现象的组成的乳液。

本发明的另一个主要目的是提供硅酮涂布方法，其中使用化学稳定（ $\equiv\text{SiH}$ 和反应性的保持）和物理稳定（有限的分层和有限的在乳液储存过程中的聚结）并且通过干燥处理的织物而表现了就反应性（加聚交联）和对载体的粘合力来说的良好特性的乳液。

本发明的另一个主要目的是提供使用硅酮水乳液涂布建筑物纺织品的的方法，该乳液能够通过加聚来交联和具有上述技术规格，该方法必须是简单的、经济的和可工业应用，同时可以形成柔性的，在折叠时不产生印痕，耐撕裂和磨损，并且任选具有不燃特性（例如用低于 4200kJ/kg 和优选低于 2500kJ/kg 的根据 NFP 92510 测量的总热值(GCV)表示)的涂层建筑物纺织品。

本发明的另一个主要目的是提供根据在以上目的中定义的那类方法，用通过涂布和加聚交联硅酮水溶液获得的硅酮弹性体薄膜涂层的建筑物纺织品，这些涂层建筑物纺织品目的用于制备室内和室外装饰纺织品结构和遮阳的膜。

尤其，这些目的通过本发明来获得，它首先涉及通过用至少一硅酮弹性体层涂布建筑物纺织品来制备建筑物硅酮膜的方法，特征在于它包括下列步骤：

· 在所述建筑物纺织品上沉积至少一层能够通过加聚反应而交联成弹性体的聚有机硅氧烷（POS）水乳液的步骤，该乳液包含：

(A) 每分子具有键接于硅的至少两个 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基类的饱和官能团的至少一种 POS，

(B) 每分子具有键接于硅的至少三个氢原子的至少一种 POS,

(C) 至少一种特定粘合促进剂,选自保护性水胶体,羟基化硅烷和/或携带至少一个羟基和至少一个胺化和成盐官能团/分子的 POS 的化合物和它们的混合物,

具有下列条件,根据该条件,相对于硅酮相的粘合促进剂(C)的重量百分数严格地是在 0.005-10%,优选 0.03-5%和更优选 0.05-4%的范围内,

(D) 至少一种催化剂,

(E) 至少一种表面活性剂,

(F) 任选的至少一种含有至少两个链烯基的 POS 树脂,

(G) 至少一种交联抑制剂,

(H) 任选的至少一种 pH 调节剂,

(I) 任选的至少一种配制添加剂,

(J) 任选的填料,

(K) 和水,

· 然后的交联步骤,以便获得涂有弹性体层的建筑物纺织品,使得用干基准表示的涂层的重量与建筑物纺织品的重量的比率小于 0.2 和优选是 0.05-0.11。

优选地,粘合促进剂(C)的重量/由纺织品产生的表面积比率是 0.1-10mg/m²和优选 0.2-5mg/m²。

按照本发明,“由纺织品产生的表面积”被理解为指由构成建筑物纺织品的纤维产生并被乳液覆盖的表面积。

沉积步骤有利地是涂覆。

涂层步骤尤其能够通过刮刀,尤其辊衬刮刀,浮刀,毡衬刮刀,通过轧染,尤其在两个辊之间挤压,或通过给液辊,旋转式机械,逆转辊,通过转移,通过丝网印刷,通过日光胶版术,或通过喷涂来进行。

能够涂布纺织品材料的一个或两个表面,两个表面的涂层那么有利地在用乳液浸渍机织物之后通过轧染来进行。在辊之间通过之后,纺织品均匀地涂有薄层乳液。随后进行干燥和交联,优选借助热空气或红

紫外线辐射，尤其 30 秒到 5 分钟，在不超过基材的降解温度的交联温度下进行。

当仅涂布一面时，优选使用刮刀。将乳液连续沉积在纺织品的上面和然后在刮刀下面通过，之后如以上干燥和交联。

优选地，涂覆如下进行：

- ◆ 在如以上定义的乳液浴中浸渍建筑物纺织品，
- ◆ 排水，优选通过在辊之间压缩，
- ◆ 和当交联根据加聚机理进行时，然后交联，优选热活化。

弹性体层优选是 $5 - 200\text{g/m}^2$ 。在双组分乳液的情况下，该方法包括混合双组分的预先步骤。

有利的是，建筑物纺织品是机织织物，无纺织物，针织织物或更通常包含纤维的任何纤维载体和/或选自下列材料中的纤维：玻璃，硅石，金属，陶瓷，碳化硅，碳，硼，天然纤维，比如棉，羊毛，大麻或亚麻，人造纤维，比如粘胶，或纤维素纤维，合成纤维，比如聚酯，聚酰胺，聚丙烯酸类，含氟纤维，聚烯烃，合成橡胶，聚（乙烯醇），芳族聚酰胺，含氟纤维，酚醛塑料等。

当从无机材料，比如玻璃、硅石、金属、陶瓷、碳化硅、碳或硼中选择时，一旦涂层，建筑物纺织品具有引入注目的低于或等于 4200kJ/kg ，优选低于或等于 2500kJ/kg 的总热值（GCV）。

有利地是，涂覆的建筑物纺织品显示了低于 1200g/m^2 和优选 $100 - 500\text{g/m}^2$ 的总重量，可以制备用于室内和室外装饰建筑物或遮阳的显示良好的不燃性能的复合膜。

在根据本发明的方法中使用的硅酮水溶液属于能够通过室外（RTV）下的加聚而交联的那类，已知的是，通过铂催化的该交联能够热活化（ $100 - 200^\circ\text{C}$ ）。

根据本发明的方法的硅酮水乳液可粘附于众多建筑物纺织品，例如由玻璃纤维制成，任选由聚酯或聚酰胺类的合成纺织纤维制成。

至于无机类的建筑物纺织品，使用以上乳液的方法可以获得防水的，具有良好的柔性、耐撕裂性和耐磨损性，并且具有低热值（例如

GCV \leq 2500kJ) 的涂有薄层硅酮弹性体的机织玻璃织物。

在根据本发明的方法中使用的乳液的主要成分之一是特殊粘合促进剂 (C)，它被仔细地选择，使得通过下列组分引入粘性：

- 至少一种保护性水胶体，优选 PVA，它们还能够本身或与其它乳化剂结合用作表面活性剂 (E)，
- 或仔细选择的特定硅烷和/或 POS，即羟基化和氨基成盐硅烷和/或 POS，
- 或保护性水胶体，优选 PVA，和羟基化和氨基成盐硅烷和/或 POS。

根据本发明的第一个实施方案，保护性水胶体，优选 PVA 仅仅起粘合促进剂 (C) 的作用。

根据本发明的第二个实施方案，表面活性剂 (E) 能够至少部分由至少一种保护性水胶体，优选 PVA 组成。

在第一个实施方案中，保护性水胶体，优选 PVA 以减低的量存在于乳液中，使得它仅能够完全地起粘合促进剂 (C) 的作用和不完全地起乳化剂的作用。结果，该乳液不得不包含主要乳化剂或表面活性剂 (E)。

在本发明的第二个实施方案中，作为粘合促进剂和乳化剂的保护性胶体，优选 PVA 以 1.5-7% 的干燥 PVA 的比例存在，以硅油的总重量为基准计。

从定量的观点来看，可以指出的是，保护性水胶体优选是聚乙烯醇 (PVA) 或 PVA 共混物，优选在水溶液 (4% 和 20 $^{\circ}$ C) 中具有 5-40mPa.s 和优选 10-30mPa.s 的标准动态粘度 ($td\eta$) 和高于或等于 80，优选高于或等于 100 和尤其 120-200 的酯值的 PVA 等级。

优选地，PVA 以具有 5-40mPa.s 和优选 10-30mPa.s 的标准动态粘度 ($td\eta$) 和高于或等于 80，优选高于或等于 100 和尤其 120-200 的酯值的水溶液的形式使用。

聚乙烯醇 (PVA) 是通过在水性介质中水解或通过在水性介质中醇解而间接地由它们的酯获得的化合物。实际上，用作起始原料的酯通常

是聚乙酸乙烯酯。一般，获取 PVA 的酯溶解是不完全的。酰基保留在分子中，它们的比例影响了 PVA 的性能，尤其它的溶解度。定义 PVA 的一种方法因此以酯值 (EN) 的表示为基础，它与水解度成反比。EN 以本身已知的方式通过中和聚乙烯醇的可能酸度，皂化酰基和滴定过量碱度来测量。

根据本发明的聚乙烯醇还用它们的缩合度来表征，后者能够通过测定标准溶液的动态粘度 (在本公开物中用 $td\eta$ 表示) 来评价，据大家所知，该变量随缩合度的增加而增加。

$td\eta$ 粘度对应于使用奥斯特瓦尔德粘度计在 $20\pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下测量的 PVA 的 4wt% 水溶液的动态粘度的系数。

还可以提及的其它保护性水胶体是水分散性磺化聚酯，尤其磺化聚对苯二甲酸乙二醇酯类的聚酯。

水分散性磺化聚酯是已知的和可以购买到的产品。它们能够通过常用的聚酯化催化剂比如原钛酸四异丙基酯的存在下共缩合有机二酸 (比如饱和或不饱和脂族二酸，芳族二酸，具有几个芳族环的二酸或芳脂族二酸)，其二酯或其酸酐和磺化有机二酸之一或其二酯之一与二醇来制备。

下列物质可以作为通常用于水分散性磺化聚酯的制备的起始单体来提及：

- 有机二酸：饱和或不饱和脂族二酸和芳族二酸，比如丁二酸，己二酸，辛二酸和癸二酸，马来酸，富马酸，衣康酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸或对苯二甲酸，这些酸的酸酐，和它们的二酯比如二甲酯，二乙酯，二丙酯和二丁酯，优选的化合物是己二酸和邻苯二甲酸，间苯二甲酸和对苯二甲酸；

- 磺化有机二酸：磺酸钠二酸或它们的二酯比如间苯二甲酸二烷基酯类和磺基丁二酸二烷基酯类，如间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠或丁二酸二甲酯磺酸钠；

- 二醇：脂族二醇比如乙二醇，二甘醇，二丙二醇和高级同系物，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，新戊二醇，和环烷烃二醇比如环己二醇和二

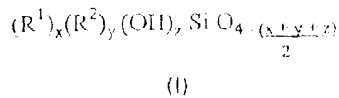
环己烷二醇丙烷，优先选择的二醇是乙二醇和二甘醇。

优选的水分散性磺化聚酯是具有 10,000 - 35,000 的数均分子量，低于 5mg KOH/g 的酸值及 0.8-2wt% 和优选 1.2-1.8% 的硫含量的那些。尤其可以使用以 Gerol PS20 的商品名称由 RHODIA 出售的产品作为这类聚酯。

可以是促进剂 (C) 的组成成分的羟基化和氨基成盐硅烷由非成盐前体获得；在它们当中，例如可以提及任选通过 SiOH 基团的部分缩合而低聚的单胺三羟基单硅烷比如 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OH})_3$ 。

这已经被规定，该水溶性粘合促进剂 (C) 优选包括羟基化、胺化和成盐 POS。

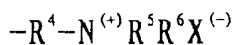
构成促进剂 (C) 的这些胺化和成盐 POS 有利地由以下平均化学式 (I) 的几个重复单元形成：



其中：

· R^1 是不含氮的单价基团，其性质在各重复单元之间可以是相同或不同的，对应于 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基，芳基， $\text{C}_2\text{-C}_3$ 链烯基或丙烯酸酯，这些基团各自任选是取代的；

· R^2 在各重复单元之间具有相同或不同的性质，并且对应于下列化学式：



* R^4 是任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，

* 基团 R^5 和 R^6 相同或不同且表示氢，任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或 $-\text{R}^4\text{-NH}_3^{(+)}\text{X}^{(-)}$ ，

* 或基团 R^5 和 R^6 不是氢，一起形成了含有至少一个杂原子，优选氮或氧的 5-7 元环，

- * 和 X 表示选自羧酸根和卤素中的抗衡阴离子;
- x, y 和 z 是小于 4 的正整数或小数;
- 和 $x+y+z < 4$ 。

优选地, 胺化成盐 POS 是具有大于 2 的平均硅官能度的树脂, 对应于 $x+y < 2$:

- x 优选 < 2 和还更优选 $0.1 \leq x \leq 1$;
- y 优选 < 1.2 和还更优选 $0.1 \leq y \leq 1.1$ 。

这对应于具有下列属性的 POS 树脂:

- 一方面是羟基化的和包含 T 和任选的 M 和/或 D 和/或 Q 甲硅烷氧基单元, 或 Q 和 M 和/或 D 和/或 T 甲硅烷氧基单元;
- 和另一方面携带至少一个胺化成盐单元。

POS (C) 的 M、D、T 和 Q 甲硅烷氧基单元如以下所定义:

- 单元 M = $R_3SiO_{1/2}$,
- 单元 D = $R_2SiO_{2/2}$,
- 单元 T = $RSiO_{3/2}$
- 单元 Q = $SiO_{4/2}$

基团 R 相同或不同, 对应于:

- 如以上定义的基团 R^1 , 比如烷基 (例如甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基, 正己基), 羟基或链烯基 (例如乙烯基, 烯丙基),
- 或如以上定义的具有氨基可成盐或已成盐 R^2 单元。

作为能够用作促进剂 (C) 的线性羟基化 POS 树脂的实例, 可提及其两端携带羟基和其中各硅原子携带氨基可成盐或已成盐的单元的聚甲基硅氧烷。

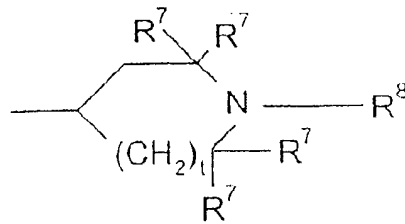
更尤其选择的树脂是 T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH) 或 MDQ(OH) 类型的那些或它们的混合物。在这些树脂中的各 OH 基团由属于单元 D、T 或 Q 的硅原子所携带。

这些树脂是由携带可缩合基团 (优选羟基性质的) 的 POS 单体、低聚物或聚合物的缩合产物 (单缩合或缩聚, 杂缩合或均缩合)。

除了这些羟基以外，促进剂（C）携带彼此相同或不同的一个或多个氨基可成盐或已成盐的单元。

在这些单元中，胺能够是伯胺、仲胺或叔胺。根据可供选择的形式，该胺能够包含在环中，或能够包含在异氰脲酸酯基或 HALS 基团（哌啶类型或其它类型）中。

在本发明的意义上，HALS 基团能够被定义为下式的环烃链（HALS）：



其中：

- 基团 R⁷彼此相同或不同，选自具有 1-3 个碳原子的线性或支化烷基，以及苯基和苄基；

- R⁸选自氢原子，具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基，其中烷基是具有 1-18 个碳原子的线性或支化残基的烷基羰基，苯基和苄基以及基团 0；

- t 是选自 0 和 1 中的数值；

- 优选地，基团 R⁷是甲基，基团 R⁸是氢原子或甲基和 t 有利地是等于 1 的值。

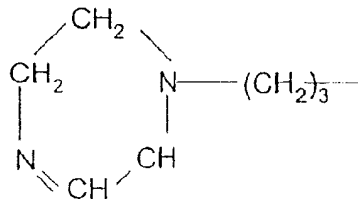
有利地选择氨基可成盐或已成盐的单元，使得它们能够结合于施涂了乳液的纺织品载体，从而提供粘合力，因此，没有损害促进剂（C）所需要的水溶性。

关于氨基可成盐或已成盐和羟基化水溶性硅酮树脂类的这些促进剂（C）以及它们的制备的进一步细节，可以参考专利 FR-B-2 753 708 或欧洲专利申请 EP-A-0 675 128，它们的内容在本申请中引入供参考。

作为氨基可成盐单元的具体实例，尤其可以提及的是：

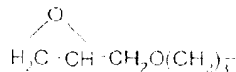
- 氨基丙基：(H₂N)(CH₂)₃-，

- N-甲基-3-氨基丙基: $(\text{H}_3\text{CNH})(\text{CH}_2)_3-$,
- N-氨基乙基-3-氨基丙基: $(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2(\text{NH})(\text{CH}_2)_3-$,
- 3-脲基丙基: $(\text{H}_2\text{NCONH})(\text{CH}_2)_3-$,
- 3-(4,5-二氢咪唑-1-基)丙基:



任选地, 含有氨基可成盐单元的促进剂还能够携带非胺化官能团, 比如下列这些:

- 3-甲基丙烯酰氧基丙基: $(\text{H}_2\text{C}=\text{C})(\text{CH}_3)(\text{COO})(\text{CH}_2)_3-$,
- 3-环氧丙氧基丙基:



- 3-巯基丙基: $(\text{HS})(\text{CH}_2)_3-$
- 3-氯丙基: $(\text{Cl})(\text{CH}_2)_3-$,
- 乙烯基: $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

这些单元可以通过本领域的技术人员已知的技术引入, 尤其通过胺化烷氧基硅烷与携带上述单元的非胺化烷氧基硅烷的共水解/共缩合来引入。

还可以将携带这些非胺化单元的烷氧基硅烷加入到含有成盐氨基硅烷的乳液中。

根据本发明选择的促进剂(C)的基本特性之一是它通过如上所述和包括至少一个 $\equiv\text{N}^+\text{X}$ 的胺化单元成盐, 其中X是选自羧酸根和卤素中的抗衡阴离子, 优选乳酸根, 乙酸根或氯。

为了使促进剂 (C) 成盐, 最好设法使分散体的连续水相具有使得所述促进剂 (C) (优选羟基化 POS 树脂) 保持电离形式的 pH。按照本身已知的方式根据对应于所使用的抗衡阴离子的酸的 pKa 来选择 pH。

优选的羟基化树脂形式的促进剂 (C) 包含在分散体的连续水相中。它溶解或精细分散在其中。

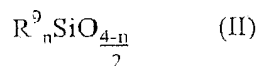
根据一个可供选择的形式, 可以设想, 仅一部分的促进剂 (C) 为成盐形式, 其余未成盐。

本发明还包括了不同性质的促进剂 (C) 的混合物。

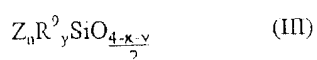
在根据本发明的方法中使用的乳液的硅酮相包括用于根据加聚机理通过在室温 (23°C) 下的交联/固化形成弹性体的 POS。可以通过在室温以上的温度下的热活化来加速交联。加聚室温硫化弹性体和加聚热硫化弹性体均是在本发明的范围内。

属于根据本发明的组合物的主要成分的这些聚有机硅氧烷能够是线性、支化或交联的和含有烷基和/或反应性基团比如羟基, 可水解基团, 链烯基, 氢原子等。应该指出的是, 有机基聚硅氧烷组合物充分描述在文献和尤其 Walter Noll 的标题为 “Chemistry and Technology of Silicones” 的著作, Academic Press, 1968, 第 2 版, 386-409 页中。

更准确地说, 属于根据本发明的组合物的主要成分的 POS 由下列通式的甲硅烷氧基单元:



和/或下列通式的甲硅烷氧基单元组成:



在这些通式中，各种符号具有以下含义：

- 符号 R^9 相同或不同，各自表示非水解性烃性质的基团，该基团可以是：

* 烷基或具有 1-5 个碳原子和含有 1-6 个氯和/或氟原子的卤代烷基，

* 环烷基和具有 3-8 个碳原子和含有 1-4 个氯和/或氟原子的卤代环烷基，

* 芳基、烷芳基和具有 6-8 个碳原子和含有 1-4 个氯和/或氟原子的卤代芳基，

* 具有 3 或 4 个碳原子的氟基烷基。

- 符号 Z 相同或不同，各自是氢原子或链烯基；

- n 是等于 0, 1, 2, 或 3 的整数；

- x 是等于 0, 1, 2, 或 3 的整数；

- y 是等于 0, 1, 或 2 的整数；

- 总和 $x+y$ 是 1-3。

为了举例说明，以下基团可以作为直接键接于硅原子的有机基团 R^9 提及：甲基；乙基；丙基；异丙基；丁基；异丁基；正戊基；叔丁基；氯甲基；二氯甲基； α -氯乙基； α, β -二氯乙基；氟甲基，二氟甲基； α, β -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, 4, 4, 5, 5-六氟戊基； β -氟基乙基； β -氟基丙基；苯基；对氯苯基；间氯苯基；3, 5-二氯苯基；三氯苯基；四氯苯基；邻、对或间甲苯基； α, α, α -三氟甲苯基；和二甲苯类比如 2, 3-二甲基苯基和 3, 4-二甲基苯基。

优选地，键接于硅原子的有机基团 R^9 是甲基或苯基，这些基团任选可以是卤化的，或氟基烷基。

符号 Z 能够是氢原子或乙烯基。

可以使用在室温下或在热的作用下依靠加聚反应，实质上通过氢化甲硅烷基与链烯基甲硅烷基通常在金属催化剂，优选铂催化剂的存在下

的反应来交联的各种各样的双组分或单组分有机聚硅氧烷组合物，所述组合物例如公开在专利 US-A-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 和 4 340 709 中。参与这些组合物的有机聚硅氧烷一般包括一方面以由其中残基 Z 是链烯基和 x 等于至少 1 的单元 (III) 组成和任选结合了单元 (II) 的至少一种线性、支化或交联聚硅氧烷为基础，另一方面以由其中残基 Z 那么表示氢原子和 x 等于至少 1 的单元 (III) 组成和任选结合了单元 (II) 的至少一种线性、支化或交联氢化聚硅氧烷为基础的配对物。至于含有单元 (III) 的不饱和聚硅氧烷成分，它能够是具有 200-500,000mPa.s 的 25°C 动态粘度的油。如果需要，还能够使用具有高于 500,000mPa.s 和能够高达 10^6 mPa.s 的粘度的以上述油和不饱和和胶为基础的混合物作为该组分。

优选地，当涉及加聚组合物时，在本发明中使用的乳液另外含有至少一种非羟基化硅酮树脂 (F)。这些硅酮树脂是众所周知的并可以购买到的支化 POS 聚合物。在每分子中，它们具有选自化学式 $R^{10}_3SiO_{1/2}$ (单元 M)， $R^{10}_2SiO_{2/2}$ (单元 D)， $R^{10}SiO_{3/2}$ (单元 T) 和 $SiO_{4/2}$ (单元 Q) 的那些中的至少两种不同单元。

基团 R 相同或不同，并且选自线性或支化烷基，乙烯基，苯基和 3,3,3-三氟丙基。烷基优选具有 1-6 个碳原子 (包含端值)。更具体地说，作为烷基 R，可以提及甲基，乙基，异丙基，叔丁基和正己基。

有利的是，在加聚类的乳液中，基团 R^{10} 的至少一部分是乙烯基残基 (Vi 含量尤其是 0.1-2wt%)。这些乙烯基官能团由单元 M、D 或 T 单元携带。可以提及的实例是乙烯化 MDQ 树脂，比如 $MD^{Vi}Q$ ，或 $MM^{Vi}Q$ 树脂。

至于除了保护性水胶体 (PVA) 以外的表面活性剂 (E)，它们能够是阴离子 (除了在其中乳液包含成盐胺作为促进剂 (C) 的情况下以外)，阳离子或非离子；尤其，它们能够是一种或多种聚乙氧基化脂肪醇。优选地，表面活性剂 (E) 是非离子的。表面活性剂的作用尤其是减小乳液的粒度和任选改进稳定性。

该乳液还能够含有其它配制添加剂 (I)，比如可以促进胺化成盐硅烷或 POS 的甲硅烷醇的缩合，而不抑制铂催化的缩合催化剂 (例如钛

或锆盐或任选的某些锡盐)，杀菌剂，一种或多种无机或有机颜料和一种或多种有机增稠剂（聚氧化乙烯，黄原胶，羟乙基纤维素，丙烯酸或阳离子聚合物等）或一种或多种无机增稠剂（合成锂皂石）。

有利的是，根据本发明的乳液包括用于将 pH 保持在碱性值，例如 7 - 8 的体系。该 pH 保持体系能够例如是碳酸氢钠。

用于调节和保持 pH 的试剂优选是包含 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 和/或 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 的缓冲体系。因此，为了获得所需的缓冲效果，根据本发明，适当的是引入 HCO_3^- 和/或 H_2PO_4^- 盐比如 NaHCO_3 和/或 Na_2CO_3 和/或 NaH_2PO_4 和/或 Na_2HPO_4 。不言自明的是，具有不同抗衡阴离子的任何其它盐（例如 K）将是适合的。在特别优选的方式中，在实际中使用由 NaHCO_3 组成的缓冲体系，它被引入到乳液中。

这可以稳定乳液或通过乳液的混合物产生的涂布或轧染浴。该配置更详细地披露在专利申请 FR-A-2 773 166 中，它的内容在本公开物中引入供参考。

任选地，该乳液能够含有优先选自热解法硅石和沉淀硅石中的无机补强或增量填料。它们具有至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，尤其 $50 - 400\text{m}^2/\text{g}$ 和优选大于 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的按照 BET 方法测量的比表面积，小于 0.1 微米 (μm) 的初级颗粒的平均粒度和低于 $200\text{g}/\text{L}$ 的堆密度。

这些亲水性硅石优选原样引入到乳液的（连续）水相中。根据一个可供选择的方案，这些硅石能够任选用通常用于该应用的一种或多种有机硅化合物处理。根据另一个可供选择的形式，硅石能够预分散在硅油中。这些化合物包括甲基聚硅氧烷比如六甲基二硅氧烷或八甲基环四硅氧烷，甲基聚硅氮烷比如六甲基二硅氮烷或六甲基环三硅氮烷，氟硅烷比如二甲基二氟硅烷，三甲基氟硅烷，甲基乙烯基二氟硅烷或二甲基乙烯基氟硅烷，或烷氧基硅烷类比如二甲基二甲氧基硅烷，二甲基乙烯基乙氧基硅烷或三甲基甲氧基硅烷。在该处理过程中，硅石的初始重量能够增加至多 20%。

除了含硅填料以外，或者代替含硅填料，还可以使用其它无机填料比如碳酸钙，石英粉，煅烧粘土和硅藻土，任选以水分散体（淤浆）的

形式存在。

至于非硅无机材料，它们能够作为半补强无机填料，增量无机填料或具有特定性能的无机填料包括。能够单独或以混合物使用的这些非硅填料的实例是炭黑，二氧化钛，氧化铝，水合氧化铝，膨胀蛭石，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。这些填料具有一般 0.001-300Mm 的粒度和小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

一般，可以使用 0.5-60wt% 和优选 10-25wt% 的填料，基于该配制料的硅酮相的重量。

在本发明中使用的乳液的组成例如如下所示：

◆ 100 重量份的具有 2-100meq/100g 的乙烯基含量的 α, ω -二乙烯化 POS 油 (A)；

◆ 0-150 重量份的补强、半补强和/或增量填料 (J) 在水或 α, ω -二乙烯化 POS 油中的分散体 (在分散体中的填料的比例为 10-60%)；

◆ 1-7 重量份的含有 $\equiv\text{Si-H}$ ，使得 Si-H 基团的数目与 Si-链烯基的数目的比率为 0.4-10 和优选 0.6-5 的至少一种 POS 油 (B1)；

◆ 0.2-5 重量份的粘合促进剂 (C)，采取干燥状态；

◆ 由属于铂族的至少一种金属组成的加聚催化剂 (D)，其中铂的比例为 2-150ppm；

◆ 0.5-10 重量份的表面活性剂 (E)；

◆ 0-100 重量份的 POS 树脂 (F)；

◆ 0-1 重量份的交联抑制剂 (G)；

◆ 0-n 重量份的 pH 调节剂 (H)，n 应使得 pH 保持在 7-8 之间；

◆ 0-m 重量份的配制添加剂 (I)；

◆ 0-150 重量份的补强、半补强和/或增量填料 (J) 在 α, ω -二乙烯化 POS 油中的分散体，其中在分散体中的填料的比例为 10-80%；

◆ 40-2000 重量份的水 (K)，使得用于处理机织织物的最终乳液或浴 (通过混合几种乳液与水所产生) 具有 5-65% 的固体含量。

根据其另一个方面，本发明还涉及制备如以上所定义的 POS 水乳液的方法，特征在于乳化通过将成分 (A) - (K) 引入到同一反应器中来

进行。

然而，优选地，该乳液通过混合加聚必需的由于不含所有反应性实体而各自不能单独交联的预制乳液和催化剂（ $\text{POS} \equiv \text{SiVi} + \text{POS} \equiv \text{SiH} + \text{铂}$ ）来生产。例如，可以制备含有 $\equiv \text{SiVi}$ 实体、 $\equiv \text{SiH}$ 实体和抑制剂的乳液（部分 A）和以铂和 $\equiv \text{SiVi}$ 油为基础的催化乳液（部分 B），它们在配制涂层浴的过程中被合并。

这大大有利于稳定乳液的生产，后者能够在工业条件下容易地制备。可以设想使用以含有或不含有其它成分（D）-（J）的预制乳液形式提供的成分（A）和/或（B）和/或（C）。

因此，根据一个可供选择的形式：

· 制备以下预制乳液：

(i) 以 POS（A）为基础的预制乳液，

(ii) 以 POS（B）为基础的预制乳液（交联乳液），

(iii) 以催化剂（D）为基础的预制乳液（催化乳液），例如由在乙烯化硅油中稀释的铂催化剂的水乳液组成；

· 混合这些预制乳液，预制乳液（i）-（iii）的任何一种可以另外含有表面活性剂（E），任选的 POS 树脂（F），任选的交联抑制剂（G）和/或任选的 pH 调节剂（H）和/或任选的配制添加剂（I）。

优选地，在应用于建筑物纺织品之前，在配制浴的过程中将催化乳液加入到另一种硅酮乳液（尤其以 SiH 为基础的那种）中。

根据本发明的有利形式：

· 当使用表面活性剂（E）作为唯一的乳化剂时，乳化通过直接途径或通过相转化来进行；

· 当使用（全部或一部分）PVA（C）作为唯一的乳化剂时，乳化仅仅通过直接途径来进行。

直接途径包括将硅酮相倒入到含有表面活性剂的水溶液中。

本发明的另一有利的方式能够包括只有在制备涂层浴的时候引入粘合促进剂（C），尤其胺化成盐硅烷或 POS。

另一可行办法是制备不含粘合促进剂的乳液部分 A 和 B 或预制乳液

(i), (ii)和(iii), 以及准备在混合 A 和 B 或(i)、(ii)和(iii)的过程中单独地引入后者。

本发明的另一个主题是如以上定义的 POS 水乳液。

本发明还涉及能够根据本发明的以下方法由建筑物纺织品获得的任何建筑物硅酮膜:

→ 在所述建筑物纺织品上沉积至少一层能够通过加聚反应而交联成弹性体并且适于浸渍建筑物纺织品的聚有机硅氧烷 (POS) 水乳液, 该乳液包含:

(A) 每分子具有键接于硅的至少两个 C_2-C_6 链烯基类的饱和官能团的至少一种 POS,

(B) 每分子具有键接于硅的至少三个氢原子的至少一种 POS,

(C) 至少一种特定粘合促进剂, 选自由保护性水胶体, 羟基化硅烷和/或携带至少一个羟基和至少一个胺化成盐官能团/分子的 POS 和它们的混合物组成的化合物组,

具有下列条件, 根据该条件, 相对于硅酮相的粘合促进剂 (C) 的重量百分数严格地是在 0.005-10%, 优选 0.03-5%和更优选 0.05-4%的范围内,

(D) 至少一种催化剂,

(E) 至少一种表面活性剂,

(F) 任选的至少一种含有至少两个链烯基的 POS 树脂,

(G) 任选的至少一种交联抑制剂,

(H) 任选的至少一种 pH 调节剂,

(I) 任选的至少一种配制添加剂,

(J) 任选的填料,

(K) 和水,

→ 和使存在于沉积在建筑物纺织品上的乳液中的 POS 交联。

根据本发明的一个有利方案, 建筑物纺织品是机织织物, 它选自由从下列材料中选择的纤维和/或纱线组成的材料: 玻璃, 硅石, 金属, 陶瓷, 碳化硅, 碳, 硼, 天然纤维, 比如棉, 羊毛, 大麻或亚麻, 人造

纤维，比如粘胶，或纤维素纤维，合成纤维，比如聚酯，聚酰胺，聚丙烯酸类，含氟纤维，聚烯烃，合成橡胶，聚（乙烯醇），芳族聚酰胺，含氟纤维和酚醛塑料。

它的总热值（GCV）值得注意地是低于或等于 4200kJ/kg 和优选低于或等于 2500kJ/kg。

有利地是，对应于如以上定义的涂层建筑物纺织品或通过上述方法获得的建筑物硅酮膜构成了用于室内和室外结构或遮阳的膜。

这种膜优选具有低于 1200g/m² 和更优选 100 - 500g/m² 的重量

另外，由柔性材料组成的这些膜目的用于室内或室外纺织品结构（油布，帐篷，售货棚，大帐篷等）或遮阳。

通过涂布根据本发明的乳液并交联而获得的涂有薄层的机织玻璃织物尤其是有利的，特别是因为它们具有良好的抗撕裂性和耐磨损性。此外，它们是柔性的和在折叠时不产生印痕。而且，它们的总热值是低的：GCV ≤ 4200kJ/kg 和优选 ≤ 2500kJ/kg。

现在更详细地使用非限制性实施例来描述本发明。

实施例

实施例 1：在根据本发明的方法中使用的乳液的制备

1.1- 所使用的化合物：

- POS A-1：具有 60,000mPa.s 的动态粘度 ($td\eta$) (23°C) 和含有 0.073wt% 的 Vi 的 α, ω -二甲基乙烯基甲硅烷氧基 PDMS 油

- POS A-2：含有 Me₂SiO 和 MeHSiO 单元，具有 25mPa.s 的粘度和含有 0.7wt% 的 H 的氢化 POS 油

- 表面活性剂 (D) = Rhodiasurf ROX，由 RHODIA 出售的乙氧基化脂肪醇的 85% 水溶液，或 PVA = 具有 RHODOVIOL® 商标的 25/140 聚乙烯醇（4% 溶液的粘度：23/酯值：140）的 10% 水溶液

- 粘合促进剂 (B) 和表面活性剂 (D) = PVA

- 催化剂 (C) = 在乙烯化 POS 油中稀释和验明内含 10% Pt 的 Karstedt 铂

- 树脂 (E. 1) = MD^{VI}Q 树脂在具有 60,000mPa.s 的动态粘度 ($\text{td}\eta$) (23°C) 的 α, ω -二甲基乙基甲硅烷氧基 PDMS 油中的 40% 溶液, 该树脂溶液含有 0.7wt% 的 Vi

- (F) = ECH: 乙炔基环己醇。

重量组成 (按 g 计):

	部分 (A1)	部分 (A2)	部分 (B) (催化乳液)
POS (A-1)-乙烯化油	280	280	106
(F)=ECH	0.7	0.7	0
树脂 (E. 1)	280	280	0
表面活性剂 (D)=Rhodasurf ROX	35	-	-
(B)+(D)=PVA	-	162	56
POS (A-2)-氢化油	25	25	0
含有 10% Pt 的催化剂 (C)	-	-	0.9
山梨酸	0.225	0.225	0
100% 碳酸氢钠	-	-	1.9
软化水	409	270	35
总计	1030	1018	200

最终乳液的性能

用 Coulter LS130 测量的平均粒度 (μm)	0.3	2.9	2.4
固体含量 (%) (2g, 1h, 120°C)	59.6	59.6	60.9
通过将 100 重量份的乳液 A+10 重量份的催化乳液 B 混合而获得的浴的 SiH/SiVi (摩尔比)	2.07		
通过将 100 重量份的乳液 A+10 重量份的催化乳液 B 混合而形成的浴的 pH	7-8		

1.2-制备乳液的工序:

部分 (A1):

将 Rhodasurf ROX, 35g 的水和 POS (A-1) 油 (其中预先分散有抑制剂 ECH) 引入到装有刮锚搅拌器和底座的 IKA 实验室反应器中 (通过冷水循环来冷却)。在 80rpm 下搅拌 15 分钟之后, 获得了具有粘性凝胶的外观的浓水包油乳液。

然后在搅拌下 (80rpm) 用 85 分钟注入树脂 (E. 1), 最终温度是大约

30℃。乳液的平均粒度那么是 0.28 μm 。

将乳液搅拌另外 30 分钟，然后用 15 分钟倒入 POS (A-2) 油（氢化聚二甲基硅氧烷油）；随后倒入 80g 的水。

在此阶段，用 Coulter LS130 表征的乳液的平均粒度是 0.29 μm 。

该乳液通过先后逐步添加剩余的软化水（即 310g）和山梨酸来稀释，最终乳液用聚乙烯瓶包装。

部分 (A2)：

将聚乙烯醇 (Rhodoviol 25/140) 的 10% 水溶液和山梨酸引入到装有刮锚搅拌器和底座的 IKA 实验室反应器中（通过冷水循环来冷却）。

在搅拌下，用 170 分钟倒入树脂 (E.1)，最终温度是大约 22℃。

然后经 150 分钟倒入其中预分散有乙炔基环己醇 (ECH) 的 POS (A-1) 油（具有等于 60,000mPa.s 的粘度和含有 0.07% Vi 的 ViMe_2SiO -封闭的聚二甲基硅氧烷油），最终温度达到 17℃。

在此阶段，用 Coulter LS130 表征的乳液的平均粒度是 5.9 μm 。

然后添加 Ultra-Turrax 转子-定子 (IKA)，并将乳液在 16,000rpm 下剪切 1 小时 30，20 分钟和然后在 13,000rpm 下剪切 1 小时 10 分钟。

初始温度 = 22.9℃，最终温度 = 28.6℃。

平均粒度下降到 3 μm 。

然后经 20 分钟倒入 POS (A-2) 油（含有 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 和 $\text{MeHSiO}_{2/2}$ 单元，具有 25mPa.s 的粘度和含有 0.7wt% 的 H 的硅油）； $T = 24.5^\circ\text{C}$ 。

该乳液通过经 60 分钟逐步添加软化水来稀释； $T^\circ = 27.3^\circ\text{C}$ 。

部分 B:

根据与乳液 A2 相同的工序通过将 POS-1 621V60000 油（其中预分散有催化剂 (C)）倒入到聚乙烯醇的 10% 水溶液中来制备乳液 B。最后，将碳酸氢盐加入到稀释的乳液中。

部分 A + B:

在应用于机织织物之前，在形成涂层浴的过程中，将 100 份的 A1 或 A2 与 10 份的 B，加上任选的为了调节浴的粘度和浓度的稀释水（目的是调节沉积在机织织物上的硅酮的量）一起混合。浴的 pH 是 7-8。

实施例 2: 实施例 1 的乳液的施涂方法

通过轧染（在两个辊之间挤压）。

机织织物垂直地到达辊之间，在那里乳液被连续沉积，当离开辊时，机织织物两面被浸渍。随后，该机织织物进入烘箱达 1 分钟。

该装置在 10m/min 下操作。烘箱的进口和出口温度分别被调至 120 °C 和 160 °C。挤压辊上的压力是大约 1.5 巴。

在涂层之前和之后称量机织织物，以便测定沉积的重量。

实施例 3: 实施例 1 的乳液的施涂方法

本实施例与实施例 2 相同，只是挤压辊上的压力是大约 1 巴。

在涂层之前和之后称量机织织物，以便测定沉积的重量。

实施例 4: 实施例 1 的乳液的施涂方法

通过轧染（在两个辊之间挤压）。

将机织织物浸渍在位于挤压辊上游的槽中和以 20° 的角度到达辊之间，挤压压力是 1.5 巴。随后，机织织物进入烘箱达 1 分钟。

该装置在 10m/min 下操作。烘箱的进口和出口温度分别被调至 120 °C 和 160 °C。在涂层之前和之后称量织物，以便测定沉积的重量。

实施例 5: 在应用中的验证 - 用乳液 A2 + B 的混合物（无添加剂）获得的性能

5.1 重 350g/m² 的玻璃织物

该机织织物按照实施例 4 的方法用根据实施例 1 的乳液（乳液 A2 + B 的混合物（无添加剂））涂层。

该浴的固体含量被调至 55.7%，然后被调至 48%。

在这些条件下，沉积量是 $22\text{g}/\text{m}^2$ ，按干重表示。

涂层机织织物具有美丽的外观。

根据 NFP 92-510 测量的总热值是 $1900\text{kJ}/\text{kg}$ 。

耐磨损性是良好的；它用高于 35N 的根据 DIN 54301 测量的耐梳刷性来表示。

5.2 重 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的玻璃织物

该机织织物按照实施例 2 的方法用根据实施例 1 的乳液（乳液 A2 + B 的混合物（无添加剂））涂层。

该浴的固体含量被调至 55.7% ，然后被调至 42% 。

在这些条件下，沉积量是 $15\text{g}/\text{m}^2$ ，按干重表示。

涂层机织织物具有美丽的外观。

根据 NFP 92-510 测量的总热值是 $2150\text{kJ}/\text{kg}$ 。

耐磨损性是良好的；它用高于 35N 的根据 DIN 54301 测量的耐梳刷性来表示。

5.3 重 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的玻璃织物

该机织织物按照实施例 3 的方法用根据实施例 1 的乳液（乳液 A2 + B 的混合物（无添加剂））涂层。

该浴的固体含量被调至 55.7% ，然后被调至 42% 。

在这些条件下，沉积量是 $12\text{g}/\text{m}^2$ ，按干重表示。

涂层织物具有美丽的外观，尤其在已经接受乳液的上面。

根据 NFP 92-510 测量的总热值是 $1800\text{kJ}/\text{kg}$ 。

耐磨损性是良好的；它用高于 35N 的根据 DIN 54301 测量的耐梳刷性来表示。

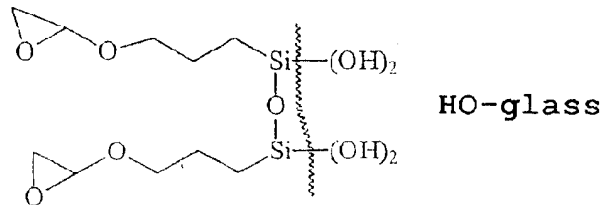
实施例 6：在配制涂层浴的过程中将胺化成盐硅烷或 PVA 引入到乳液 A 中

进行添加粘合促进剂的实验，以便使乳液在玻璃纤维或合成纤维上

的粘合力更高。所试验的水溶性硅烷是：

6.1 对比试验

该促进剂是由 Degussa-Sivento 出售的 Dynasylan® HS 2926，环氧基硅烷，pH=3，60%水溶液：

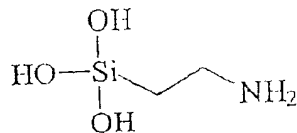


6.2 试验 6.2

由 Degussa-Sivento 出售的 Dynasylan® HS2929，成盐和缩合丙烯酸胺化硅烷，pH=4，60%水溶液。

6.3 实验 6.3

该促进剂是由 Witco-OSI 出售的 Silquest® VS142，胺化硅烷，pH=12，大约 25% 水溶液，它由部分经由其 SiOH 基团缩合的下述硅烷低聚物组成。



该硅烷在成盐之后使用，成盐通过添加足量的乙酸，使其 pH 达到 6-7 而中和水溶液来获得。

在制备浴 (A2 + B 的混合物) 之前 24 小时，以 2% 的比例 (按硅烷的干重计，以油为基准) 将试验 6.1、6.2 和 6.3 的这些促进剂直接加入到实施例 1 的乳液的部分 A2 中。当浴被制备时，根据下述操作程序进行用丝网印刷涂布机织织物的试验和剥离试验。在附图 1 和 2 中示出

了对聚酯和布料类机织玻璃纤维的粘合力的结果，按剥离强度表示（根据下述的 180° 剥离试验来测量， $N/(g/m^2)$ ）。

图 1 对应于由机织聚酯织物制成的纺织品。

图 2 对应于由机织玻璃织物制成的纺织品。

注：在两个图中，对照物对应于当机织织物用如在实施例 1 的 § 1.2 中所述制备的乳液处理，不添加另外的粘合促进剂时所获得的粘合力结果。

可以发现，胺化成盐硅烷明显改进了对玻璃织物的粘合力。胺化成盐硅烷 6.2 还改进了对机织聚酯织物的粘合力。

在纤维基材上的 180° 剥离试验是 PA 乳液的粘合力的衡量标准。该试验的操作程序如下所示：

1、原理

测量分离 2 条在建筑物纺织品上涂有试验混合物并交联的载体所需的力。

2、试剂

使用亚甲基蓝来帮助两条涂层机织织物的重叠的定位（对于测量不是必需的）。

3、设备

- 1 台热压机：将压板温度设定到 120°C 。
- 2 个烘箱：一个 80°C 和另一个 160°C 。
- 应用丝网印刷的装置（使用筛目直径 $\sim 200\mu\text{m}$ 的布）。
- 1 台天平。
- 1 台 Lhomargy® DY30 测力计。

4、操作程序

a- 试样的制备

* 所使用的机织织物载体：

从建筑物纺织品上切取 $\sim 12 \times 17\text{cm}$ 的带条。为了便于该操作和避免磨损，在机织织物上标记出来的轮廓线上涂布在冷条件下快速交联的硅酮弹性体（RTC）。因此使用枪沉积少量的 RTC 和用刮刀沿着轮廓线摊

开。一旦 RTC 干燥，切取带材更加容易。

* 混合物的制备:

10g 的部分 B 对 100g 的部分 A。需要 ~ 20g 的混合物来准备 3 个试验。添加 1 滴亚甲基蓝以有利于两个涂层面的重叠。

b- 施涂

使用丝网印制法，将混合物沉积在彼此平行和相隔 ~ 2cm 的两件 10 × 5cm 带条上。称量涂层之前和之后的纺织品试件，以便了解沉积量。

* 在压机下的干燥和交联:

- 在 80°C 下 5 分钟，
- 2 个涂层面以一层压一层的方式重叠，
- 在 120°C 的压机（放置在 2 张纸之间）和 ~ 2 吨下 5 分钟，
- 在 160°C 下 5 分钟。
- 在室温下放置 ~ 1/2 天。

6.4 用下列混合物：部分 A1 + B，A1 + B + 成盐 VS142，A1 + B + PVA 的应用实验

这些浸渍通过按照实施例 3 的轧染在玻璃织物载体 (200g/m²) 上进行。让这些样品进入 150°C 的烘箱达 2 分钟。沉积的重量是可比的和典型的。

进行耐梳刷性试验以便测定样品耐磨损的能力。

部分	沉积重量	耐梳刷性 (DIN54301)
A1 + B	18 - 20	11
A1 + B + 成盐 VS142	18	44
A1 + B + 1.8%PVA	19 - 20	24
A1 + B + 3.6%PVA	17	14
A1 + B + 5.4%PVA	16 - 19	16

能够发现，用组合物 A1 + B + VS142（存在成盐胺化硅烷）获得了用梳刷试验代表的最佳耐磨损性。

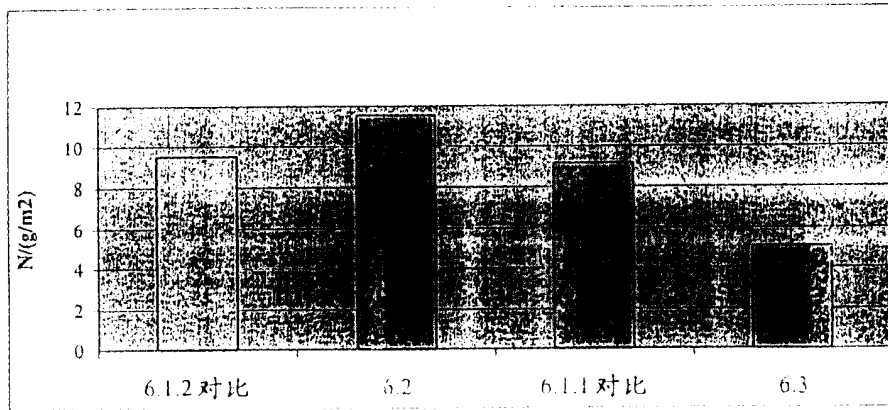


图1

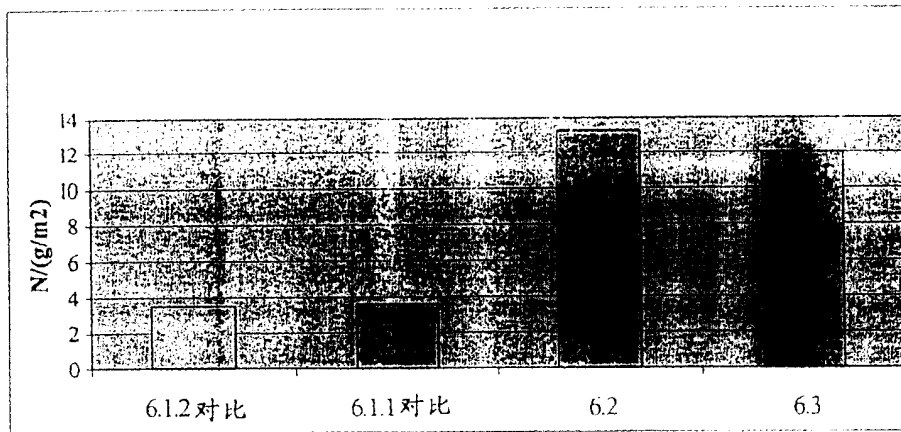


图2