



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90108467.0

[51] Int.Cl⁵
C09K 3/10

[43] 公开日 1991年5月15日

<p>[22]申请日 90.10.17 [30]优先权 [32]89.10.19 [33]DE [31]3934870.9 [32]90.8.2 [33]DE [31]4024550.0 [71]申请人 亨克尔两合股份公司 地址 联邦德国杜塞尔多夫 [72]发明人 海尔母·咯思 泊·克诺泼 道·泊多拉 克·海尔奔思坦</p>	<p>[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 代理部 代理人 樊卫民 E04B 1/66</p>
	<p>说明书页数: 12 附图页数:</p>

[54]发明名称 早期防雨填缝料

[57]摘要

本发明涉及早期防雨填缝料,它含有水溶性聚合物分散体(I)由羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丙基纤维素形成的非离子型纤维素醚(II)以及必要时的常规添加剂,如填料、颜料、增塑剂、增光剂、增稠剂、去泡剂、分散助剂、pH 调节剂以及防腐剂和抗老化剂,填缝料可通过将 I 组分与其他组分充分混合而制得。为了能将 II 组分的加入量超过溶解极限,此缝隙密封料的特征是将 II 组分以延迟方式悬浮于少量水中,然后加入并混合。

<23>

权 利 要 求 书

1. 早期防雨填缝料，它包含：

——聚合物水分散体（I）

——由羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丙基纤维素形成的非离子型纤维素醚（II）以及

——必要时，常规添加剂，如填充剂、颜料、增塑剂、增光剂、增稠剂、去泡剂、分散助剂、该填缝料、PH调节剂以及防腐剂和抗老化剂，可通过将I组份与一般组份充分混合来制备，其特征为II组份以延迟方式悬浮在少量水中，在悬浮后再加入并混合。

2. 权利要求1的填缝料，其特征是含有具有成膜能力的聚丙烯酸酯和/或丙烯酸酯共聚物的分散体。

3. 权利要求1的填缝料，其特征是含有具有成膜能力的聚合物或共聚物，它们选自乙烯/醋酸乙烯酯、丁二烯/苯乙烯、醋酸乙烯酯/马来酸酯、硅氧烷、氨基甲酸乙酯、醋酸乙烯酯甲基丙烯酸/氯丁二烯、异戊二烯聚合物以及共聚物。

4. 上述权利要求中任一项的填缝料，其特征在于含有多硫聚合物的水分散体。

5. 上述权利要求中任一项的填缝料，其特征在于聚合物分散剂中固体含量为40—75重量%，最好是45—65重量%。

6. 上述权利要求中任一项的填缝料，其特征在于含有纤维素醚，按Brookfield法测，其2%水溶液在20℃时粘度至少为5000 mpa·s，较好的至少为25000 mpa·s，最好为至

少 70000 mpa. s。

7. 上述权利要求中任一项的填缝料，其特征在于纤维素醚和自由水的比例应选择得使纤维素醚不能进行完全溶解。

8. 上述权利要求中任一项的填缝料，其特征在于它含有：

25 - 90 重量% 聚合物分散体，对高填料的填缝料，最好为 25 - 40 重量%的聚合物分散剂，

0 - 60 重量%，最好是 2 - 60 重量%的填料，

0 - 1 重量%，最好是 0.3 - 0.5 重量%的湿润剂，

0 - 20 重量%，最好是 5 - 15 重量%的增塑剂和

0 - 10 重量%，最好是 4 - 6 重量%的其他常规添加剂如增稠剂、去泡剂和颜料，

直至 1.5 重量%的纤维素醚，各重量%均以总量为基准。

9. 上述权利要求中任一项填缝料，其特征为在制备时，纤维素醚以与水 1 : 2 到 1 : 4，最好是约 1 : 3 的悬浮液形式使用。

10. 上述权利要求任一项的填缝料，其特征为，在制备时，加入纤维素醚后加入 pH 调节剂，特别是碱。

11. 上述权利要求的填缝料的制备方法，其特征在于，先加入聚合物分散体，然后混合加入除 pH 调节剂以外的常规添加剂，然后将得到的混合物与悬浮在水中的纤维素醚混合，加入填料后加入 pH 调节剂并混合。

12. 上述权利要求的方法，其特征是在溶胀延迟结束之前，就加入在水中悬浮的延迟的纤维素醚。

13. 权利要求 9 - 11 的填缝料的方法，其特征在于，在加入

P H 调节剂之后加入填料。

1 4 . 填缝料的应用，尤其是在填缝料可能遭受喷淋水或雨水洗涮场合下的应用。

早期防雨填缝料

本发明涉及早期防雨填缝料，它包含如下组份：

——聚合物的水分散体（I）

——由羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丙基纤维素形成的非离子型纤维素醚（II）

——必要时，通常的添加剂如：填料、颜料、增塑剂、增光剂、增稠剂、去泡剂、分散助剂、PH调节剂以及防腐剂和抗老化剂，该填缝料可通过将I组份与其他组份充分混合而制得。本发明还涉及这类填缝料的制备方法及其应用。

填缝料是专业人员所熟悉的，并在实践中已成功地得到使用。在填缝料硬化以前，可能会经受如喷水或雨水的冲击，这样在有此危害及可能发生的地方使用填缝料，就存在着麻烦。所以迄今许多用在外面的填缝料，在刚涂上不久，就被剧烈的雨水浇淋而完全地或部份地被洗刷掉。从DE 3 8 1 4 0 7 8 - A - I了解到在以丙烯酸酯分散体为基础的填缝料和涂料中可使用非离子型纤维素醚。据说在这类填缝料中使用一定的纤维素醚能改善其被水（如雨水）洗刷掉的性能以及平滑性能。这里所用的纤维素醚的量取决于丙烯酸酯的固体含量。对于“自由”水与纤维素醚的比值没有给出明确的说明。从实施例中可以看出，制备填缝料所用的组份是在行星式搅拌机中混合的。但是关于各组份是以什么方式和次序进行相互混合，并未给出说明。

在实践中已发现，制备这类早期防雨填缝料时，各组份的加入次序及其形式并不是任意的。例如纤维素醚按实验室规模可以少量掺入聚合物分散体中并溶解之，但在生产规模上以及纤维素醚的量相对

于“自由”水的量太大以致于不能达到完全溶解的目的时就不行。这样的尝试，必然会造成结块以及破坏分散。尽管结块的纤维素有时有可能再均化，但是一旦凝聚则不可能再分散成分散颗粒。关于用其他的聚合物水分散体代替这里给定的丙烯酸酯分散体来制备这类早期防雨填缝料的可能性，D E 3 8 1 4 0 7 8 - A - 1 也没有对专业人员提供任何说明。

非离子型纤维素醚作为涂料和油漆的组份也是众所周知的。如在 D E 1 2 8 4 0 0 7 中所述的组份是以有机硅氧烷的水分散体为基础或者如在 D E 2 1 0 8 3 6 4 中所述的组份是以醋酸乙烯酯/马来酸二丁基酯分散体为基础的。但是专业人员也没有从中得到这样的说明，即这类纤维素醚也适用于以相同的聚合物分散体为基础的填缝料，并能达到所要求的效果。

在专业杂志 Resin Review 3 5, 2 中说明了一种屋顶涂料，它除了含有填料和其它助剂外，还含有羟乙基纤维素作为增稠剂以及聚丙烯酸酯分散体作为粘合剂。此涂料被称之为特别能抗洗刷。

这项性能归功于，专为这类涂料开发和使用的聚丙烯酸酯乳液所具有的特殊凝固性能。所以向专业人员提出使用羟乙基纤维素改善填缝料的早期防雨性能的建议。

此外涂料也满足不了对填缝料所提出的要求。这就是，如由德国工业标准 D I N 5 2 4 5 6 关于“密封料可加工性的规定”和由标准 D I N 5 2 4 5 4 关于“稳定性”(Standvermögen)提出的特殊要求。

不象涂料那样，填缝料特别需要具有稳定性，即此填缝料填入 U 型模中垂直放置时不流失或只有少量流失。因为涂料一方面可通过喷

射或滚压进行铺覆，另一方面显示出一定的流动性，以使涂层平整，所以涂料一般是低粘性的。虽然原则上填缝料以及涂料可由同一组份制备，有可能通过稀释填缝料而制备出勉强可用的涂料，但以相反的方式进行推论是行不通的。

从 Ullmann 的“工业化学百科全书” (Enzyk - Lopädie der technischen chemie, 4. Auflag, Bad 9, Verlag chemie, Weinheim / Bergstraße 1974, seite 208 - 209) 可知非离子型纤维素醚衍生物如羟乙基纤维素 (HEC), 羟乙基甲基纤维素 (HEMC) 和羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 被用于聚合灰泥粉刷料和分散颜料中, 以改善保水能力、暴露时间、湿粘附性以及增稠性和凝固性能。专业人员还未得到这样的启示, 即这类纤维素醚会在填缝料中改善涂抹性能、平滑性能和密封料表面未硬化前的耐水溅性能。此外像分散颜料和人造灰浆这样的油漆属于另一技术领域, 它们不能与填缝料相比, 虽然聚合泥灰粉刷料亦可用于充填缝隙, 但一般不会有显著的密封性能, 与填缝料不同, 不能分割开并用泥刀施工。

本发明任务在于提供以聚合物分散体为基础的填缝料, 它除了有好的平滑性能外, 还显示出未硬化前的早期防雨性能, 并且不影响其他所希望有的性能如: 弹性模数, 断裂伸长和复原能力以及耐迁移性和抗凝聚性, 抗斑点性。

本发明的进一步任务是提供一种生产这类填缝料的方法。

该项任务的解决是通过包含有如下组份的早期防雨填缝料得到解决:

——聚合物的水分散体 (I)

——由羟乙基纤维素，羟乙基甲基纤维素，羟丙基甲基纤维素和羟丙基纤维素形成的非离子型纤维素醚（Ⅱ）以及

——必要时，通常的添加剂如填料，颜料，增塑剂，增光剂，增稠剂，去泡剂，分散助剂，PH调节剂以及防腐剂和抗老化剂，该填缝料是通过将（Ⅰ）组份与其他组份充分混合而制得的，其特征在于将（Ⅱ）组份以延迟方式在少量水中悬浮，并在悬浮后再加混合。

专业人员对填缝料的各组份也是熟悉的，如从DE 3814078-A-1 可得知。制备填缝料的其他适宜的聚合物分散体可在市场上买到或是专业人员在专利文献中了解到，如：E Flick 著的建筑和结构粘合剂和密封剂，Noyes Publication Park Ridge 1988，或E. Flick 著的粘结剂和密封剂配方，Noyes Publication Park Ridge 1978。特别优越的填缝料含有具有成膜能力的聚丙烯酸酯和/或丙烯酸酯共聚物分散体。按本发明的填缝料的优点是以具有成膜能力的聚合物以及共聚物分散体为基础，它们选自乙烯/醋酸乙烯酯，丁二烯/苯乙烯，醋酸乙烯酯/马来酸酯，硅氧烷，氨基甲酸乙酯，醋酸乙烯酯甲基丙烯酸/氯丁二烯以及异戊二烯聚合物或共聚物。也可由各种不同的聚合物分散体组成。多硫化物分散体与有成膜聚合物分散体相结合也特别适宜。为简便起见下文只称为聚合物分散体。

大部份组份是普通市售的，不管是延迟的还是非延迟的纤维素醚均可在市场上买到。延迟的纤维素醚是指，加入水后其溶胀要比非延迟的来得晚的纤维素醚，如在DE 2415556 中所述的那样，这

是通过在纤维素醚颗粒表面上与乙二醛交联来达到。至今一般的做法是将纤维素醚以水溶液的形式或以一定的量加入，上述加入量能使它顺利地溶解于填缝料中已经含有的“自由”水中。但本发明的填缝料是以与加入纤维素醚有关的一种新的制备方法为特征的。

将适用于本发明的纤维素醚悬浮于少量水中，所谓少量水应理解为水量不足以将加入的纤维素醚顺利地溶解。在形成悬浮液后，必需立即加入悬浮水液并混合。所谓立即是指，在未出现明显的增粘以及甚至出现凝胶以前，就加入悬浮液。在水中悬浮的纤维素醚的溶胀过程应该尚未开始或还未进一步展开。在生产条件下，这段时间适宜在15分钟以内，特别是在10分钟以内。专业人员知道这段时间间隔就是溶胀延迟。

本发明的填缝料中的水分散体具有40—75重量%，最好是45—65重量%的固体含量。它的PH值至少是6，最好是7—9，如果需要可调整到此值。

本发明的填缝料中包含的纤维素醚的2%水溶液在20℃下的粘度至少是5000 mPa·s(按Brookzield法则)。优先考虑的是如中等粘性的羧乙基纤维素，其值至少为25000 mPa·s，特别适宜的是所谓高粘度纤维素醚类，如高粘性羟乙基纤维素，其相应的值为70000 mPa·s。在20℃时一般市售的2%的高粘性羟乙基纤维素溶液的粘度已达到100000 mPa·s。

按照制备说明书，如对于牌号为Natrosol 250 HHR的羟乙基纤维素，其粘度超过200000 mPa·s时已不能实现完全溶解。对一些亲水的、本发明可用的纤维素醚，所容许的界限还要低一

些。如对羟丙基纤维素约为 $150000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 或对羟丙基甲基纤维素约为 $100000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。采用更高的浓度时，将形成大量的凝胶状浆料。看来它对本发明的填缝料的早期防水性起着特别重要的作用。尽管其确实的机理尚未弄清楚，但可以推测在超过此溶解极限后，形成凝的趋势增加，这将使填缝料在未硬化状态下具有抗或大体上抗像雨水等的水洗刷的性能。

这方面显然同纤维素醚与“自由水”水的量比有关，它对溶解极限是被超过还是未被超过起着决定性作用。这里“自由水”是指填缝料中可供溶解纤维素醚使用的含水量。相应的计算，不能采用填缝料中的总含水量。确切地说，必须考虑其他组份也同样要求有一定量水，即固体中或多或少的结合水。对大多数填充料的所谓的含水值是已知的。例如对重晶石来说，每 100 克重晶石的含水量为 11 克，对硅酸（比如 Wacker - Chemie 的 HDKV 15 型）来说，每 100 克硅酸的含水量在 $350 - 400$ 克之间。这些值给专业人员提供了依据，即为了获得“自由”水量，必须从填缝料的总含水量中减掉“结合的”水量。相对于使用的各种类型的纤维素醚量的自由水量宜高于特定溶解极限值。

如果确认被分散的聚合物含有成盐基团，专业人员就须考虑所需水量，事情就变得复杂了。如果要考虑这一附加水量，必要时专业人员必须参考相应的生产厂家的说明书，根据经验值估计所需水量或者通过简单的手工实验确定其近似值。要制备一种能超过所述溶解极限的填缝料，纤维素醚不能以常规形式即以溶液的形式加入。本发明的方法提供了一种制备这类填缝料的途径。

此外，本发明的填缝料中含有填料的量为0—60重量%，最好为2—60重量%（以填缝料总量为基准）。如果只含有少量或不含有填料，这类填缝料就显示出高度的透明性。对于像硅酸那样能引起附加增稠效应的填料，可主要采用低填充含量。如果使用不具有这类附加效应的填料，其含量一般限制在35—60重量%，称之为高填充的填缝料。

在本发明的另一个有利的实施方案中，填缝料含有作为增塑剂的氯化烃，尤其是氯化链烷烃以及作为湿润剂的非离子型表面活性剂。优选的是市售的链长为10—18碳原子的氯化链烷烃，其含氯量约为40—70重量%。

在一个优选的实施方案中，填缝料含有：

25—90重量%的聚合物分散体，对高填充填缝料则最好是

25—40重量%的聚合物分散体，

0—60重量%，最好是2—60重量%的填充料，

0—1重量%，最好是0.3—0.5重量%的湿润剂，

0—20重量%，最好是5—15重量%的增塑剂和

0—10重量%，最好是4—6重量%的其他常用的添加剂如增稠剂、去泡剂和颜料，

至多1.5重量%纤维素醚，各重量%均以总重量为基准。

纤维素醚含量不应比0.1重量%少太多特别在考虑了如纤维素醚类型和自由水含量等基本参数后，纤维素醚含量大约在0.1—0.5重量%（以总量为基准）的范围内对填缝料显示出良好的结果。

如前所述，在制备本发明的填缝料时，正如已提到过那样，纤维素醚在添加前被悬浮于少量水中。纤维素醚和液体的比值宜在1：2到1：4范围内，特别的是大约为1：3。制备时有利的做法是：PH调节剂特别是碱的加入，只是在加入了纤维素醚之后才进行。这对延迟的纤维素醚特别有利，因为在碱性范围内延迟会很快中止。另一方面填缝料从中性调到碱性，对其稳定性，特别是剪切稳定性起着有利的作用。

在制备本发明的填缝料时，一般是先加入聚合物分散体。在一个优选的方法中，接着加入除PH调节剂以外的常规添加剂并与聚合物分散体混合。紧接着将分散体与悬浮在水中的纤维素醚相混合，在加入填料后，紧接着加入PH调节剂并混合。

如果在加入PH调节剂后再加入填充料，这也是有益的
为避免混入空气和在产品中形成气泡，搅拌在真空中进行。

本发明的填缝料宜直接使用，特别适合于在硬化前遭受喷淋水、雨水或其他形式的水的场合下使用。

下面借助于优选的实施例对本发明作进一步说明。

实施例

本实施例所述的填缝料以及为用作比较而制备的填缝料进行喷淋试验，设备采用DE 3 8 1 4 0 7 8 - A - 1 中图1所示的喷淋设备，同一设备的侧视图见图2。

淋雨设备外壳由透明塑料组成，它高70 Cm宽60 Cm深60 Cm设备包括外壳1、莲蓬头2、试样盘3、泵4、底部排水口5和流出截止阀6。试样盘由大小为7×7 Cm的容器组成，深为2.5 Cm。莲蓬

头如一般用于冲洗的手握莲蓬头那样，并能调节的能对试样进行均匀喷淋。试样 3 和莲蓬头 2 之间的距离为 30 Cm。

设备使用软化水，操作时由泵产生约为 0.4 巴的压力。水流量为 300 升/时。每次在灌满被试填缝料和进行表面平整一分钟后，用水喷淋 5 分钟。喷淋雨前后的重量差用于确定洗刷性能（重量%）。

可加工性按标准 DIN 52456 测量，用 4 毫米钻，2 巴压力和 200 毫升试样体积。

还对实施例中所述的填缝料进行平滑性的测试。该测试由 7 名工作人员各自独立进行，在一个光滑、平整、黑色的底板上涂上 30 Cm 长的填缝料条，用括铲和手指进行平整，平滑性能由 1（非常好）到（不足）的等级进行评判。

实施例 1

将下列组份在行星式搅拌机中充分混合，约 30 分钟：

1200 克市售的含有约 55%（重量）的固体物质和游离羧基的丙烯酸酯共聚物的分散体，商品名为 Primal E 1785，

200 克 聚丁烯，作为增光剂

20 克 氧化乙烯加成物，作为湿润剂

4 克 一般市售卤化防腐剂（AKTIZITL 526）

200 克邻苯二甲酸丁苄酯，作为增塑剂

200 克 水

80 克 脂族的、无芳香烃的溶剂（SHELLSO D 60）

4 克 高粘性羟乙基纤维素（NATROSOL 250 HHR）

2040 克 未涂覆的白垩

40克 二氧化钛
12克 25%氨水溶液

可加工性 (按标准 DIN 52456) 1000克/分
平滑性 好
洗刷性 损失4.3%

过程如下：先放入分散体，然后是聚丁烯、氧化乙烯加成物、防腐剂、增塑剂和大部份水以及溶剂进行相互混合。将羟乙基纤维素以1:3的比例悬浮于剩余的水中，然后加入得到的悬浮液，混合并搅拌5分钟。接着加入白垩和二氧化钛，再搅拌10分钟。加入氨后，再在真空中在40毫巴下均匀地搅拌15分钟。

实施例2

将下列组份在行星式搅拌机中充分混合约45分钟：

1750克市售的以醋酸乙烯酯和乙烯共聚物为基础的分散体 (约60%固体)，其PH值约为4.5，20℃时粘度约为1600 mpa·s，Wacker厂出品，商品名：Vinnapas EP 17)

250克 氯化链烷烃 (C₁₂ - C₁₄，4.9%氯)

2800克 硫酸钡 (商品名：重晶石EWO)

1000克 二氧化钛 (商品名：KRONOS NN 56)

25克 壬基酚的氧化乙烯加成物 (EO值约为9.5)

5克 市售卤化防腐剂

37克 羟乙基纤维素，2%水溶液在200℃时粘度约

100000 mpa . s , 羟乙基基团含量约 55 重量% (商品名 : Natrosol 250 HHR)

过程如下: 先加入聚合物分散体, 然后加入氧化乙烯加成物 (乳化剂)、防腐剂、二氧化钛 (颜料) 以及氯化链烷烃并进行充分混合。将羟乙基纤维素以 1 : 3 的比例悬浮于水中, 然后加入和充分混合。接着加入 10 % 碳酸钠水溶液。最后加入硫酸钡 (填料) 并均匀搅拌。

将混合物灌进 310 毫升药桶中, 在低于 35 °C 的温度下存放至少一年 后仍稳定。

可加工性 (按标准 DIN 52456)	2300 克/分
平滑性	好
洗刷性	损失 1 %

实施例 3

将下列组份在行星式搅拌机内充分混合, 约 40 分钟:

1400 克 市售聚丙烯酸丁酯水散体 (约 62 % 固体), PH 值为 6.0 - 6.5, 玻璃转化温度 T_g 为 -50 °C, 23 °C 时粘度约为 250 mpa . s, 平均粒径为 0.4 微米,

200 克 聚丁烯

12 克 壬基酚的氧化乙烯加成物 (EO 值约 9.5)

8 克 市售的卤化防腐剂

10 克 碳酸钠 (工业纯商品)

146 克 自来水

20克 羟乙基纤维素，1%水溶液在20°C时粘度约为
400 mpa·s，羟乙基基团含量55重量%，商品名 Natrosol
250 HHR。

80克 二氧化钛

1008克 硫酸钡（重晶石 ENO）

1096克 碳酸钙（Omega BLP3）

20克 碳氢化物（沸点为180°C—210°C，如未脱腊
油60）。

可加工性（按标准 DIN 52456） 2830克/分

平滑性 好

洗刷性 损失1.7%

过程如下：首先加入聚合物分散体，然后加入氧化乙烯加成物
（乳化剂），防腐剂，二氧化钛（颜料），聚丁烯和未脱腊油并充
分混合。羟乙基纤维素悬浮在56克水中，然后立即加入，充分地
混合。然后混入溶于90克水的碳酸钠，最后加入填料硫酸钡和
碳酸钙并均匀搅拌。