

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 3/18

C08L 23/08

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98102553.6

[45]授权公告日 2001年8月15日

[11]授权公告号 CN 1069679C

[22]申请日 1998.6.29

[21]申请号 98102553.6

[73]专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

[72]发明人 张立群 田明 伍社毛

冯予星 朱玉俊 刘力

审查员 那英

[74]专利代理机构 北京北化大专利事务所

代理人 卢国楷

权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 一种热塑性橡胶型防水卷材

[57]摘要

本发明提出一种热塑性橡胶型防水卷材,是以热塑性弹性体为基体的橡胶型防水卷材。采用乙烯—辛烯共聚物为基体橡胶,其组成重量份数为:乙烯—辛烯共聚物:100份;填充补强剂:8.8~223份;软化增塑剂:1.7~100份;防老剂:0.5~4份。还可以加入活化剂:5~7.5份,交联剂:0.05~0.7份。生产这种橡胶型防水卷材不需要硫化加工工序,生产过程中的边角余料、废料和使用后的制品可以回收利用,施工接缝可采用热粘接。其耐老化性能达到或超过用三元乙丙橡胶制备的橡胶防水卷材。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 一种热塑性橡胶型防水卷材，由基体橡胶与填充改性材料组成，其特征在于：

基体橡胶为乙烯-辛烯共聚物；其组成重量份数：

- (1) 乙烯-辛烯共聚物：100 份；
- (2) 填充补强剂：8.8-223 份；
- (3) 软化增塑剂：1.7-100 份；
- (4) 防老剂：0.5-4 份；

填充补强剂为碳黑、白碳黑、碳酸钙、陶土或它们的混合物；

软化增塑剂为石蜡油、环烷油或它们的混合物；

防老剂为酚类防老剂、胺类防老剂或紫外光吸收剂。

2. 一种热塑性橡胶型防水卷材，由基体橡胶与填充改性材料组成，其特征在于：

基体橡胶为乙烯-辛烯共聚物；其组成重量份数：

- (1) 乙烯-辛烯共聚物：100 份；
- (2) 填充补强剂：8.8-223 份；
- (3) 软化增塑剂：1.7-100 份；
- (4) 防老剂：0.5-4 份；
- (5) 活化剂：5-7.5 份；
- (6) 交联剂：0.05-0.7 份；

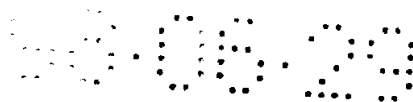
填充补强剂为碳黑、白碳黑、碳酸钙、陶土或它们的混合物；

软化增塑剂为石蜡油、环烷油或它们的混合物；

防老剂为酚类防老剂、胺类防老剂或紫外光吸收剂；

活化剂为氧化锌和硬脂酸的混合物；

交联剂为过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5 双(叔丁基过氧基)己烷或过氧化二叔丁基。

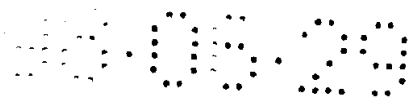


说明书

一种热塑性橡胶型防水卷材

本发明涉及一种建筑防水卷材，是以热塑性弹性体乙烯-辛烯共聚物为基体的橡胶型防水卷材。

橡胶型防水卷材是随着合成橡胶的发展而开发的新型防水卷材，橡胶型防水卷材与传统的油毡沥青型防水卷材相比较，它具有重量轻、强度高、伸长率好、抗撕裂性和耐老化性能好、温度适应性强、使用寿命长、施工污染少的优点。橡胶型防水卷材是以橡胶为基体与填充改性剂按常规橡胶制品的加工程序进行加工制造。加工过程包括生胶塑炼，胶料混炼，加工成片，硫化等工序。橡胶型的防水卷材应具有的基本性能为：能抗水的浸润与渗透；吸湿性小；具有对温度变化的稳定性；有一定的物理机械性能；对天候、酸、碱和微生物的腐蚀有较好的抗耐性；有良好的粘接性能等等。橡胶型防水卷材所用的基体橡胶品种有氯丁橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶、聚氨酯橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、氯化聚乙烯橡胶，以及它们之间的并用品种。氯丁橡胶是最早应用于防水卷材的橡胶，它在耐老化、耐化学腐蚀、阻燃、耐油方面有优良的性能，但温度适应性较差，高温时会继续交联，低温时由于结晶和玻璃化温度较高而变硬，加工性能也不理想，目前虽为橡胶型防水卷材主要品种之一，但有被其它橡胶型防水卷材替代的趋势。丁基橡胶防水卷材由于丁基橡胶有高的饱和度决定了它具有很好的耐老化性能，并具有极佳的抗气透性能。它的价格高，加工性能不好，必须使用专用粘合剂才能粘合。由于这些缺陷它逐渐被三元乙丙橡胶防水卷材代替。三元乙丙橡胶的高分子结构决定了它比上述两种橡胶型防水卷材具有更好的耐老化性能，更好的高低温性能，对酸、碱、水蒸汽的抗耐性优良，加工性能也比较理想。它作为高档的橡胶型防水卷材发展得很快，因为它的价格较贵，广泛应用受到一定限制。中国专利 CN1097435A 公开了一种苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物改性沥青防水卷材的生产方法，这种防水卷材仍属于热塑性弹性体作改性剂的沥青基防水卷材，在耐老化性能和强伸性能方面仍较差，其性能与三元乙丙橡胶防水卷材不能相比。捷克专利 CS271, 374 公开了一种防水卷材组合物，它含有氯丁橡胶/乙丙橡胶共混物与聚氯乙烯树脂或氯醋树脂的混合物、炭黑或无机填料、矿物油以及交联体系。它与乙丙橡胶防水卷材相比，有了更好的耐油性能，但这种防水卷材仍需要硫化。热固性橡胶最大的缺点是必须经过硫化才能具有使用价值，硫化工序不但增加了加工的复杂性和成本，硫化后的边角余料、废料和使用后的制品的回收与利用是十分困难的。

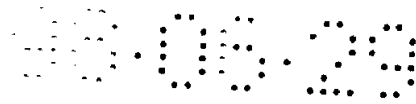


热塑性弹性体是结合了橡胶与塑料优点的一种材料，它的塑料相在高温下是可流动的，在常温下则起到物理交联点的作用，这种物理交联是热可逆的，因此它既可用热塑性塑料的加工成型方式进行加工和成型，它又在较宽的温度范围具有橡胶的弹性。它的加工可以省去复杂和耗能大的硫化工艺。考虑到热塑性弹性体的耐老化性能和原料成本方面的问题，在防水卷材上的应用受到很大限制，迄今为止，尚未见到热塑性弹性体成功地作为基体橡胶用在防水卷材的报导。

本发明的目的是提出一种耐老化性能和加工性能优良的新型防水卷材。采用乙烯-辛烯共聚物为基体橡胶，辅以恰当的填充改性，得到性能和成本兼顾的防水卷材。

本发明所提供的一种热塑性橡胶型防水卷材，由基体橡胶与填充改性材料组成，基体橡胶为乙烯-辛烯共聚物；其组成重量份数：(1) 乙烯-辛烯共聚物：100 份；(2) 填充补强剂：8.8~223 份；(3) 软化增塑剂：1.7~100 份；(4) 防老剂：0.5~4 份。最好范围是：(1) 乙烯-辛烯共聚物：100 份；(2) 填充补强剂：30~138 份；(3) 软化增塑剂：30~60 份；(4) 防老剂：0.6~2 份。还可以加入(5) 活化剂：5~7.5 份；(6) 交联剂 0.05~0.7 份。

本发明所采用的乙烯-辛烯共聚物是一种热塑性弹性体，它具有可热塑加工性并且耐老化性能也异常优良，但要以其制备防水卷材还必须加入填充补强剂、软化增塑剂和防老剂来解决改善它的加工收缩性较大，耐热性不好，抗紫外光能力不足等问题，同时还能有效地降低成本。本发明所采用的乙烯-辛烯共聚物可选用市售的杜邦-道化学公司生产的 Engage 产品，它是采用茂金属催化剂制得的乙烯-辛烯共聚物。这种热塑性弹性体是将乙烯和辛烯按分子设计的观点加以排列形成具有聚乙烯结晶相(即塑性相)和乙烯-辛烯无定形区(即弹性相)的聚合物，由于它的叔碳原子数目较少，其饱和度百分之百，因此具有良好的耐老化性能。杜邦-道化学公司的 Engage 产品根据硬度不同有 8150、8003、8200、8401 等牌号可供选用。Engage 产品的硬度越高熔点也越高，热变形温度越高，弹性相对变得也越低。随着硬度的提高 Engage 的结晶度也越高，其容纳填充补强剂的能力也越差，吸收增塑剂的能力也越小。本发明乙烯-辛烯共聚物的用量在 100 份(重量份数以下相同)，用量太低时，填充补强剂将在组合物中形成连续相，从而使片材的伸长率和弹性大大下降，耐寒性也将不能满足要求。乙烯-辛烯共聚物的用量比例过高，它固有的材料性能方面的缺欠又会暴露出来，成本也会增加。本发明中的填充补强剂一方面起着解决乙烯-辛烯聚合物的加工收缩问题，以改善加工性能，另一方面提高了胶料的抗蠕变性、耐高温性能、抗紫外性能、抗撕裂性能。填充补强剂可以选用众所周知的炭黑、白炭黑、碳酸钙、陶土或它们的混合物等。填充补强剂的用量主要根据其种类和防



水卷材的物理机械性能来确定,一般控制在 8.8~223 份范围内,最好在 30~138 份范围内。提高填充补强剂的用量可以降低防水卷材成本,但用量过多会恶化胶料的流动性能,并降低材料的延伸率和耐寒性,卷材的屈挠性也将下降。本发明中的软化增塑剂一方面可改善乙烯-辛烯共聚物的加工性能,提高流动性,降低回缩率,增强乙烯-辛烯共聚物对填充补强剂的浸润和包覆作用,另一方面它还能提高胶料的延伸率,并降低胶料的硬度,提高胶料的耐寒性。可以选用橡胶加工常规使用的各种软化增塑剂。根据极性相近原则,本发明选用石蜡油、环烷油或它们的混合物。软化增塑剂用量控制在 1.7~100 份的范围内,最好在 30~60 份范围内。软化增塑剂过多会降低胶料的强度,胶料的耐热性、抗蠕变性能也会变差。本发明中采用的防老剂(含紫外光吸收剂)可以进一步提高胶料的耐老化性能。可以选用常规橡胶使用的酚类、胺类防老剂或紫外光吸收剂。例如市售的抗氧剂 1010、防老剂 264、防老剂 DOPC 或防老剂 1076 均可。用量控制在 0.5~4 份范围内,最好在 0.6~2 份范围内。

还可以在上述的本发明提出的防水卷材组成中加入活化剂和交联剂。活化剂的作用是提高交联速度增大交联密度。活化剂可选用氧化锌和硬脂酸的混合物,它们的重量比为 1: 1~5: 1,共 5~7.5 份。交联剂可选用过氧化二异丙苯、2, 5 一二甲基- 2, 5 双(叔丁基过氧基)己烷或过氧化二叔丁基。由于乙烯-辛烯共聚物这种热塑性弹性体的结晶相为聚乙烯相,在无定形区高分子热运动的影响下,此结晶相的熔点较低。尽管填充补强剂可以有效地提高其抗热变形能力,提高其使用温度,但在 80℃~100℃ 的环境中长期使用还有一定困难。加入微量的过氧化物交联剂,在混炼过程中在聚合物相中产生微交联,此时既不显著影响组合物的热塑性,同时又可以有效提高组合物的抗热变形能力。加入的过氧化物交联剂量过多时,则会明显丧失聚合物的热塑性。过氧化物交联剂加入量控制在 0.05~0.7 份范围内。

实施例 1

组成重量份数为:

基体橡胶

Engage 8150 100 份

填充剂补强剂

炭黑(N330) 40 份

碳酸钙 40 份

软化增塑剂

环烷油 25 份

石蜡油 15 份

防老剂

防老剂

抗氧剂 1010 1 份

上述配合体系在密炼机中混炼，混炼时间 3~15 分钟，料温 100℃~120℃，然后在 100℃~120℃下用四辊压延机压延成片，冷却，收卷，包装。

实施例 2

基体橡胶

Engage 8150 100 份

填充剂补强剂

炭黑(N330) 40 份

碳酸钙 80 份

软化增塑剂

环烷油 26 份

石蜡油 16 份

防老剂

抗氧剂 1010 2 份

加工条件同实施例 1。

实施例 3

基体橡胶

Engage 8150 100 份

填充剂补强剂

炭黑(N330) 90 份

碳酸钙 33 份

软化增塑剂

环烷油 100 份

防老剂

水杨酸叔丁基苯酯 0.5 份

加工条件同实施例 1。

实施例 4

基体橡胶

Engage 8200 100 份

填充剂补强剂

炭黑(N330) 40 份

陶土 30 份

软化增塑剂

环烷油 35 份

石蜡油 25 份



防老剂

水杨酸叔丁基苯酯 0.6 份

加工条件同实施例 1。

实施例 5

基体橡胶

Engage 8003 100 份

填充剂补强剂

炭黑(N330) 40 份

碳酸钙 98 份

软化增塑剂

环烷油 30 份

防老剂

水杨酸叔丁基苯酯 2 份

加工条件同实施例 1。

实施例 6

基体橡胶

Engage 8180 100 份

填充剂补强剂

炭黑(N330) 43 份

碳酸钙 52 份

软化增塑剂

环烷油 30 份

防老剂

防老剂 264 4 份

活性剂

氧化锌 5 份

硬脂酸 2.5 份

交联剂

过氧化二异丙苯 0.7 份

上述配合体系在密炼机中混炼，在 150℃下混炼 3~15 分钟完成所需要的动态微交联和混炼，在 100℃~120℃下用四辊压延机压延成片，冷却，收卷，包装。

实施例 7

基体橡胶

Engage 8003 100 份

填充剂补强剂

碳酸钙	8.8 份
软化增塑剂	
环烷油	15 份
防老剂	
抗氧剂 1010	0.6 份

加工条件同实施例 1。

实施例 8

基体橡胶	
Engage 8200	100 份
填充剂补强剂	
炭黑(N330)	16 份
碳酸钙	14 份
软化增塑剂	
环烷油	1.7 份
防老剂	
防老剂 264	1.9 份
活性剂	
氧化锌	4 份
硬脂酸	1 份
交联剂	
过氧化二异丙苯	0.05 份

加工条件同实施例 6

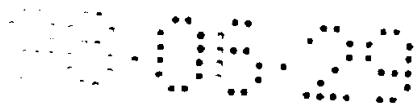
实施例 9

基体橡胶	
Engage 8003	100 份
填充剂补强剂	
炭黑(N330)	66 份
碳酸钙	157 份
软化增塑剂	
石蜡油	5 份
防老剂	
防老剂 264	3 份

加工条件同实施例 1。

比较例

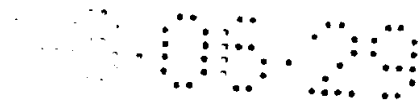
基体橡胶	
三元乙丙橡胶 (EPDM)	100 份



填充剂补强剂	
快压出炭黑	20 份
硬质陶土	100 份
软化增塑剂	
环烷油	12.5 份
防老剂	
防老剂 C	1.5 份
活性剂	
氧化锌	5 份
硬脂酸	1.0 份
促进剂	
促进剂 M	0.5 份
促进剂 TMTD	1.5 份
交联剂(硫磺)	2 份

上述配合体系在密炼机中混炼，混炼时间 15~25 分钟，然后用挤出机挤出出片，在 160℃下用鼓式硫化机硫化 25 分钟，冷却，收卷，包装。。

实施例和比较例的防水卷材以及化工部标准(HG2402-92)的性能比较列于表中。从表中可知本发明提出的防水卷材的性能指标达到并超过 HG2402-92 标准的要求。与通常的橡胶型防水卷材相比，它具有热塑性弹性体的优点，不需要硫化加工工序，生产过程中的边角余料、废料和使用后的制品可以回收利用，施工接缝不需要特殊粘合剂进行粘接，可采用热粘，因此成本较低。而且在性能方面也比三元乙丙橡胶热固性橡胶型防水卷材优良，是一种耐老化性能和加工性能俱优的新型防水卷材。



实施例与比较例的性能比较

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	比较 例	HG2402-92	
									一等品	合格品
拉伸强度(MPa)	11	9.5	8.0	8.4	11.2	10.8	22	13.4	≥8	≥7
扯断伸长率(%)	500	480	512	580	523	506	700	500	≥450	
直角撕裂强度(KN/m)	37.4	33.8	37.2	35	47.5	39.6	50	30	≥28	≥24.5
热空气老化条件: 80℃×168h										
拉伸强度变化率, %	-7	-9	0	-4.7	-6.3	13	-18	-20	-20~40	-20~50
扯断伸长率变化率, %	-6.4	-6.3	-7.8	-8.6	-5.2	-2	-8.6	-26.8	≥-30	
撕裂强度变化率, %	2.9	0.6	4.6	5.7	1.3	4.8	4	-3.3	-40~40	-50~50
臭氧老化(500pphm;40℃×168h;伸长率40%,静态)	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹	无 裂 纹
脆性温度(℃)	-48	-50	-43	-48	-48	-48	-50	-	-45	-40
不透水性(0.3MPa×30min)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工方式	热塑 性,不 硫化	热塑 性,不 硫化	热塑 性,不 硫化	热塑 性,不 硫化	热塑 性,不 硫化	热塑 性,动 态交联	热塑 性,不 硫化	热固 性,硫 化	热固 性,硫 化	热固 性,硫 化
接缝	热粘	热粘	热粘	热粘	热粘	热粘	热粘	热粘	粘合剂	粘合剂

注: 带*号的数据表示臭氧老化条件: 臭氧老化(100pphm;40℃×168h;伸长率40%,静态)