



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90108466.2

[51] Int.Cl⁵

C09K 3/10

[43] 公开日 1991年5月1日

[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] 4024551.9

[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 海尔姆·格斯 伯拿得·克诺波

道列·海多拉

克劳斯·海尔奔斯坦

[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

说明书页数: 21 附图页数:

[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: 聚合物水分散体(I), 选自由羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丙基纤维素的非离子型纤维素醚(II), 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、防腐剂和抗老化剂以及常规添加剂中的至少一种有机液体组分, 其特征在于组分(II)是以在有机液体组分中的悬浮液的形式按延迟或非延迟的方式加入和混合的。

△
23
△

权 利 要 求 书

1. 早期防雨填缝料, 它含有下列组份:

— 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)

— 必要时, 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防老化剂和

— 常规添加剂中的至少一种有机液体组份,

所述填缝料是通过将组份 (I) 与其它组份充分混合制得的, 其特征在于组份 (II) 以在有机液体组分中的悬浮液的形式按延迟或非延迟的方式加入和混合的。

2. 按照权利要求 1 的填缝料, 其特征在于它含有能形成膜的聚丙烯酸酯和/或丙烯酸酯共聚物的分散体。

3. 按照权利要求 1 的填缝料, 其特征在于它含有能形成膜的聚合物或共聚物的分散体, 这些聚合物或共聚物选自乙烯/乙酸乙烯酯、丁二烯/苯乙烯、乙酸乙烯酯/顺丁烯二酸酯、硅氧烷、氨基甲酸乙酯、乙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形成的基团。

4. 按照上述权利要求中任一项的填缝料, 其特征在于含有多硫化物聚合物的水分散体。

5. 按照上述权利要求中任一项的填缝料, 其特征在于聚合物或共聚物的水分散体的固体含量为 40 至 75 % (重量), 最好为 45

至 65 % (重量)。

6. 按照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, 20℃下其 2 % 的水溶液的 Brookfield 粘度为至少 5000, 较好的为至少 25000, 最好为至少 70000 mpa. s。

7. 按照上述权利要求中任一项的填缝料,其特征在于要如此选择纤维素醚与水的比例,使纤维素醚不能达到完全的溶解。

8. 按照上述权利要求中任一项的填缝料,其特征在于含有下列组份:

25 至 90 % (重量) 的聚合物分散体, 对高填充的填缝料, 最好为 25 至 40 % (重量) 的聚合物分散体,

0 至 60 % (重量), 最好 2 至 60 % (重量) 的填料,

0 至 1 % (重量), 最好 0.3 至 0.5 % (重量) 的润湿剂,

0 至 20 % (重量), 最好 5 至 15 % (重量) 的增塑剂,

至多 10 % (重量), 最好 4 至 6 % (重量) 的其它常规添加剂, 如增稠剂、去泡剂和颜料,

有机液体组份的量至少应足以悬浮纤维素醚,

至多 1.5 % (重量) 的纤维素醚,

上述重量百分比均以总重量为基准。

9. 按照上述权利要求中任一项的填缝料,其特征在于生产填缝料时,纤维素醚以悬浮液的形式加入,纤维素醚与液体组份之比为 1 : 2 至 1 : 4, 最好为 1 : 3。

10. 按照上述权利要求中任一项的填缝料,其特征在于生产填缝料时,在加入纤维素醚之后添加 PH—调节剂,尤其是碱。

11. 生产上述权利要求中任一项所述的填缝料的方法,其特征

在于先添加聚合物分散体，然后混入除 P H—调节剂以外的常规添加剂，其后与悬浮在有机液体组份（例如增塑剂）中的纤维素醚进行混合，加入填料后，添加 P H—调节剂并混合。

1 2. 按照权利要求 1 1 生产填缝料的方法，其特征在于加入 P H—调节剂后再加入填料。

1 3. 填缝料的用途，尤其是在填缝料可能遭受喷洒水或雨水冲洗的场合下应用。

早期防雨填缝料

本发明涉及早期防雨填缝料，它包含下列组份：

- 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，常规的添加剂，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、防腐剂 and 防老化剂以及
- 常规添加剂的至少一种有机液体组份，

所述填缝料是通过将组份（I）与其它组份充分混合而制得的。本发明还涉及这些填缝料的制造方法以及用途。

填缝料对于专业人员来说是已知的，而且在实践中已得到成功的应用。问题是在填缝料硬化前，在某些场合有可能遭到喷洒水或雨水冲洗刷的危险。因此，迄今人们在室外使用的填缝料，在涂抹不久后，由于受到大雨淋浇会全部或部分被冲洗掉。从DE 3814078—A—1中了解到，可在以丙烯酸酯分散体为基料的填缝料或涂料中使用非离子型纤维素醚。据说，通过往这些填缝料中加入一定的纤维素醚，可改善被水（例如雨水）冲刷的性能以及平滑性能。在填缝料中所用的纤维素醚类的用量与丙烯酸酯分散体中的固体含量有关。这里没有明确说明“自由”水与该纤维素醚的比例关系。从一些实施例中虽然可以看出，为制备填缝料而使用的组份是在一个行星式搅拌机中混合的，但却未说明各个组份是以什么方式和顺序相互进行混合的。

然而实践表明，制造这类早期防雨填缝料时，加入各个组份的顺

序及其方式并非是随意的。比如，虽然在实验室规模上，可将极少量的所谓纤维素醚掺入并溶解在某些聚合物分散体中。但是在生产规模上和纤维素醚的用量相对于“自由”水的量太大，以致于不能达到完全溶解时则不行。若试图进行这种实验，则必然会结块或破坏分散体。尽管纤维素醚团块有时可能再均化，但一旦凝聚，分散体颗粒则不可能再分散。德国专利3 8 1 4 0 7 8—A—1同样也没有向专业人员说明，除所述的丙烯酸酯分散体外，用其它的聚合物水分散体也可制备这类早期防雨填缝料。

非离子型纤维素醚可用作涂料和油漆的成份，同样也是早已了解的，例如德国专利D E 1 2 8 4 0 0 7提到的，以有机硅氧烷的水分散体为基的纤维素醚或者德国专利D E 2 1 0 8 3 6 5提及的，以乙酸乙烯酯／顺丁烯二酸二丁基酯分散体为基础的纤维素醚。可是，专业人员尚不了解，这类纤维素醚也适用于以同样的聚合物分散体为基的填缝料，并得到预期的效果。

在专业杂志Resin Review 3 5， 2中提到一种屋顶涂料，它除含有填料和其它辅助材料外，还含有作为粘合剂的聚丙烯酸酯分散体以及用作增稠剂的羟乙基纤维素。这些涂料被认为是特别耐冲刷的材料，然而这种性能应归诸于专门为这类涂料研制和使用的聚丙烯酸酯乳液所特有的凝聚性。因此，没有向专业人员提出使用羟乙基纤维素改进填缝料的早期防雨性的建议。

此外，涂料不能满足人们对填料提出的要求，这就是如德国工业标准D I N 5 2 4 5 6关于“密封材料可加工性的规定”以及D I N 5 2 4 5 4关于“稳定性”所提出的一些特别要求。

尤其是在稳定性上，填缝料与涂层材料不一样，需具有这种性

能，即用这种填缝料填满一个U形槽后，将模垂直放置的情况下，填缝料不能或者只能极少量地从模中流走。涂料一方面能通过喷射或滚压进行涂刷，另一方面为使涂料平整应有一定程度的流动性，因此其粘滞性一般比较小。虽然原则上不仅填缝料而且涂料均可由相同的成分制成，通过稀释填缝料来制造尚可使用的涂料应该是可能的，但是以相反的方式进行推论则是不行的。

从Ullmann, Enzyklopadie der technischen Chemie (工业化学百科全书), Auflage, Band 9, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974, Seite 208—209得知，将非离子型纤维素醚的衍生物，例如羟乙基纤维素(HEC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)掺入聚合灰泥粉和分散颜料等中，以改善其保水能力、暴露时间、湿粘附力以及增稠性和凝聚性。可是专业人员从中得不到这样的启示，即填缝料中这类纤维素醚可以使该填缝料的可涂刷性、平滑性以及未硬化表面耐水喷洒的能力得以改善。此外，分散颜料和聚合灰泥一类油漆材料属另外一种技术领域，是不能与填缝料相比的。虽然聚合灰泥粉刷料可用于填缝，可是通常显示不出特别的密封性，并且与填缝料相反，不能分割开并用泥刀施工。

本发明的任务是，提供以聚合物分散体为基的填缝料。该填缝料除具有良好的平滑性以外，在尚未硬化时还具有早期防雨的性能，且不影响其它所要求的性能，例如弹性模数、断裂伸长、复原能力以及耐迁移性、抗凝聚性和抗斑点性，此外，本发明的另一任务是提供能够生产这类填缝料的方法。

该项任务已借助于早期防雨填缝料得到解决，该填缝料含有：

—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)

—必要时，常规的添加剂，如填料、颜料、增塑剂、增光剂、增稠剂、去泡剂、分散助剂、PH值调节剂以及防腐剂和防老化剂和

—常规添加剂中的至少一种有机液体组份，所述填缝料是通过将组份 (I) 与其它组份充分混合制得的，其特征在于组份 (II) 以在有机液体组份中的悬浮液的形式按延迟或非延迟方式进行添加 和混合的。

填缝料的各个组份对于专业人员来说是已知的，例如可从德国专利 DE 3 8 1 4 0 7 8—A—1 得知。生产填缝料所用的其它适宜的聚合物分散体可在市场上买到和 / 或由专业人员通过专利文献和专业文献，例如，E. Flick, Construction and Structural Adhesives and Sealants (建筑与结构粘合剂和密封材料)，Noyes Publications, Park Ridge 1 9 8 8 或 E. Flick, Adhesives and Sealant Compound Formulations (粘合剂和密封材料配方)，Noyes Publications, Park Ridge 1 9 7 8 了解到。特别好的填缝料含有能形成膜的聚丙烯酸酯和 / 或丙烯酸酯共聚物的分散体。本发明的填缝料的优点是以能形成膜的聚合物或共聚物的分散体为基础，这些聚合物或共聚物选自乙烯 / 乙酸乙烯酯、丁二烯 / 苯乙烯、乙酸乙烯酯 / 顺丁烯二酸酯、硅氧烷、氨基甲酸乙酯、乙酸乙烯酯 / 甲基丙烯酸 / 氯丁二烯以及异戊二烯的聚合物或共聚物。也可由各种聚合物分散体组成。多硫化物分散体与能形成膜的聚合物结合起来也特别适用。为简便起见，下文统称为

聚合物分散体。

大部分组份是市售的，延迟的和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中后，与非延迟的材料相比，溶胀比较迟缓的一些纤维素醚，如德国专利DE 2 4 1 5 5 5 6中所说明的那样，可通过在纤维素醚颗粒表面上同乙二醇发生交联而达到。至今一般的做法是，所述纤维素醚以水溶液的形式或以一定的量加入，此加入量可以在填缝料已含有的“自由”水中顺利溶解。而本发明的填缝料在纤维素醚的加料方面是以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在有机液体组份中。所述的有机液体组份是例如增塑剂、增光剂和/或润湿剂。延迟的和/或非延迟的纤维素醚均可选择使用。

本发明的填缝料所含的水分散体中适宜的固体含量为40—75%（重量），最好为45—65%（重量）。该体系的PH值至少为6，最好在7—9的范围内，如需要，可调节到上述范围。

本发明的填缝料中纤维素醚的Brookfield粘度（20℃下2%水溶液）至少为5000 mpa·s。优选的是粘度至少为25000 mpa·s的纤维素醚，例如中等粘度的羟乙基纤维素。特别好的纤维素醚是所谓高粘度纤维素醚，其相应的粘度至少为70000 mpa·s，例如高粘度羟乙基纤维素。商售的高粘度羟乙基纤维素，在20℃下2%溶液时，粘度已达到100,000 mpa·s。

按照生产厂家的说明书，对于羟乙基纤维素，例如NatroSol 250 HHR在粘度高于200000 mpa·s时已不能达到完全溶解。少数亲水的、本发明使用的纤维素醚的这种数值界限还要低

一些。例如羟丙基纤维素大约是 $150000 \text{ mpa} \cdot \text{s}$ 或羟丙基甲基纤维素大约是 $100000 \text{ mpa} \cdot \text{s}$ 。浓度较高时，易形成凝胶状的浆料，然而对于本发明的填缝料所具有的早期防雨性能来说，这似乎起了特别重要的作用。尽管确切的机理尚解释不清楚，但仍然可以推测，当超越这一溶解界限时，形成一种凝胶状结构的趋势增加，将促使填缝料在尚未硬化的状态下具有抗或大体上抗水（例如雨水）冲洗性能。

在这种关系中，纤维素醚与“自由”水的量的比例关系显然是重要因素，该比例关系对是否超过溶解界限起决定作用。“自由”水在这里是指填缝料的水含量，该水含量可供纤维素醚溶解在填缝料中。因此，进行对此相应的计算时，不能采用填缝料的全部水含量。还要考虑其它组份同样需要一定量的水，如固体中或多或少的进行固定结合时需用水。多数填料的所谓含水量是知道的，例如重晶石的含水量是每 100 g 重晶石含 11 g 水。Wacker 化学书中，如对于 HDK V 15 型的硅酸测得的含水量为每 100 g 硅酸含 $350-400 \text{ g}$ 水。这种含水量向专业人员提供了一个依据，即为获得“自由”水的量，必须从填缝料全部水含量中扣除“结合”的水量。所以首先考虑的是，与所用的各种纤维素醚量有关的“自由”水量比，宜超过当时的溶解界限值。

如果被分散的聚合物含有能够生成盐的基团，专业人员必须考虑需要的水量，这样事情就变得更复杂一些。如果要考虑这种附加的水量，那么专业人员必须参考相应生产厂家的说明书，根据经验值估算需要的水量或者通过简单的小实验用近似法加以确定。若生产的填缝料超过了所述的溶解界限，那么添加纤维素醚就不能以常规形式，即

不能以溶液的形式加入。本发明的方法为生产这类填缝料提供了一条途径。

此外，在本发明的填缝料中，填料含量可占填缝料总量的0—60%（重量），最好是2—60%（重量）。这类填缝料如果不含或仅含少量填料，就可以显示出高透明度。较低的填料含量主要出现在所含的填料（如硅酸）能引起一种附加的增稠效应的填缝料中。如果使用不会引起这种附加增稠效应的填料，其含量多为35—60%（重量）。这就是人们常说的高填充的填缝料。

按照本发明的另一种有利的实施方案，填缝料含有作为增塑剂的氯化烃，尤其是氯化链烷烃，以及含有作为润湿剂的非离子型表面活性剂。优选的是链长约为10—18个碳原子和含氯量约为40—70%（重量）的市售氯化链烷烃。

在优选的实施方案中，填缝料含有：

25—90%（重量）的聚合物分散体，对高填充填缝料，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）的填料，

0—1%（重量），最好是0.3—0.5%（重量）的润湿剂，

0—20%（重量），最好是5—15%（重量）的增塑剂，

至多10%（重量），最好是4—6%（重量）的其它常规添加剂，如增稠剂，去泡剂和颜料，

有机液体组份的量至少足以悬浮纤维素醚，

至多1.5%（重量）的纤维素醚，

上述重量百分率以当时的总重量为基准。

纤维素醚含量不应比 0.1% (重量) 少得太多。在考虑基本参数如纤维素醚类型和自由水含量的情况下, 纤维素醚含量在总量的 0.1—0.5% (重量) 的范围内, 对填缝料有良好的结果。

如前所述, 在本发明的填缝料的生产中, 纤维素醚以于有机液体组份中的悬浮液的形式添加。纤维素醚与液体的比例为 1:2 至 1:4, 最好为 1:3, 所用的有机液体组份为填缝料所用的常规添加剂中的一种, 例如增塑剂、增光剂和/或润湿剂。另外, 在填缝料的生产中, 应在纤维素醚加入之后才加入 PH 调节剂, 特别是碱。这对延迟的纤维素醚尤为有利, 因为在碱性范围内, 延迟效应可迅速中止。另一方面, 对填缝料进行从中性到碱性的调节, 将会对其稳定性, 尤其是对其剪切稳定性产生有利的影响。

在生产本发明的填缝料时, 通常先加入聚合物分散体。在一个优选的实施方法中, 接着加入除 PH 调节剂以外的常规添加剂, 并进行混合。然后与悬浮在有机液体组份中的纤维素醚相混合, 在加入填料后, 接着混入 PH—调节剂。

在加入 PH—调节剂后再加入填料, 证实这也是有益的。

为了避免掺入空气以及在产品中形成气泡, 可在真空下进行搅拌。

填缝料的使用最好按规定进行。它尤其适用在硬化前遭受喷洒、雨水或其它的水冲洗的场合下使用。

下列实施例将详细说明本发明。

实施例

对实施例中所述的填缝料以及用于对比而制得的其它填缝料, 进行冲洗试验, 实验中使用了按照德国专利 DE 3 8 1 4 0 7 8—A—1

中图 1 所示的喷淋装置，同样装置的侧视图见图 2。

该喷淋装置由一个透明塑料外壳构成，其尺寸为：高 70 cm，宽 60 cm，深 60 cm。它具有外壳 1、莲蓬头 2、试样盘 3、泵 4、底部排水口 5、排水用的截止阀 6。试样盘由尺寸为 7×7 cm、深 2.5 cm 的容器组成。莲蓬头是一种像洗澡用的普通喷头，可调整到使试样受到均匀的喷淋。试样 3 与莲蓬头 2 间的距离为 30 cm。

喷淋装置使用的是软水，操作时用泵产生的压力大约为 0.4 巴。水流量为 300 升/小时。每次将测试填缝料装入和抹平表面之后 1 分钟，用水喷淋 5 分钟。用喷淋前后的重量差来测定冲洗量（以重量%计）。

按照德国工业标准 DIN 52456，对可加工性进行测定。为此，使用 4 mm 的钻孔，2 巴的压力，200 ml 的测试容积。

此外，对于实施例中所所述的填缝料进行平滑性试验，该试验是由 7 位独立工作的人员进行的，在一块光滑、平整的深色垫板上涂上 30 cm 长的填缝料条之后，用刮刀和手指抹平填缝料。根据 1（优秀）至 6（不及格）的等级评定其光滑性。

实施例 1

在一个行星式搅拌机中将下列组分充分混合约 45 分钟：

1750 g 市售的基于乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物的分散体（约 60% 固体，PH 值约为 4.5，在 20 °C 下的粘度约为 1600 mPa·s，商品名为 Vinnapas EP 17, Wacker），

250 g 氯化链烷烃（ C_{12} —，，49% 氯），

2800 g 硫酸钡（商品名为 Schwerspat EWO），

100 g 二氧化钛（商品名为 KRONOS RN 56），

25 g 碳酸钠 (工业纯商品)

25 g 壬基酚的环氧乙烷加合物 (EO 约为 9.5),

5 g 商售的卤化防腐剂,

37 g 羟乙基纤维素, 20℃下2%水溶液的粘度约为 100000 mpa·s, 羟乙基含量为 55% (重量), 商品名为 Natrosol 250 HHR。

操作过程如下: 先加入聚合物分散体, 然后加入环氧乙烷加合物 (乳化剂)、防腐剂、二氧化钛 (颜料) 和一部分氯化链烷烃。将羟乙基纤维素悬浮在另一部分剩余的氯化链烷烃中, 然后加入并充分混合。加入 10% 的碳酸钠水溶液。最后, 加入硫酸钡 (填料), 搅拌直至均匀。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中, 在低于 35℃ 的温度下, 至少存放 1 年后仍保持稳定。

可加工性 (按标准 DIN 52456)	2300 克/分
----------------------	----------

平滑性	好
-----	---

冲洗性	损失 1%
-----	-------

实施例 2

除了用 1750 g 商售的基于苯乙烯和丁二烯的共聚物水分散体 (约含 64% 固体, PH 值约为 10.5, 20℃ 时的粘度约为 800 mpa·s, 商品名为 Polysar 2105, Hycar) 代替乙酸乙烯酯/乙烯共聚物的分散体外, 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中, 在低于 35℃ 的温度下, 至少存放 1 年后仍保持稳定。

可加工性 (按标准 DIN 52456)	1980 克/分
----------------------	----------

平滑性	好
冲洗性	损失 1 %

实施例 3

除了用 1750 g 商售的基于乙酸乙烯酯和马来酐二正丁酯的共聚物的水分散体 (固体含量约为 53 % , PH 值为 4 至 5 , 粘度 (Brookfield , 20 °C , 20 U / min) 约为 1000 至 3000 mpa . s , 商品名为 Mowilith DM 2HB , Hoechst) 代替乙酸乙烯酯 / 乙烯共聚物的分散体外 , 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中 , 在低于 35 °C 的温度下 , 至少存放 1 年后仍保持稳定。

可加工性 (按标准 DIN 52456)	2030 克 / 分
平滑性	好
冲洗性	损失 1 %

实施例 4

除了用 1750 g 商售的硅氧烷乳浊液 (由乳液弹性干燥后得到的固体含量约为 45 % , PH 值约为 5 , 20 °C 下的密度约为 1.0 , 商品名为 Wacker Siliconbauten Schutzmittel) 代替乙酸乙烯酯 / 乙烯共聚物的分散体外 , 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中 , 在低于 35 °C 的温度下 , 至少存放一年后仍保持稳定。

可加工性 (按标准 DIN 52456)	1790 克 / 分
平滑性	好

冲洗性

损失 1 %

实施例 5

除了用 1 7 5 0 g 商售的多硫聚合物的水分散体 (固体含量约为 5 5 % , P H 值约为 9 至 1 0 , 商品名为 Z W 2 0 2 8 , T h i o k o l) 代替乙酸乙烯酯 / 乙烯共聚物的分散体外, 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 3 1 0 m l 的筒中, 在低于 3 5 ° C 的温度下, 至少存放一年后仍保持稳定。

可加工性 (按 D I N 5 2 4 5 6)

1 7 9 0 克 / 分

平滑性

好

冲洗性

损失 2 %

实施例 6

除了用 1 7 5 0 g 商售的聚氨基甲酸乙酯聚合物的水分散体 (固体含量约为 4 0 % , P H 值为 7 . 0 — 7 . 5 , 粘度为 1 0 0 0 0 至 1 8 0 0 0 m p a . s , 商品名为 V P — L A 3 1 1 0 , H e n k e l) 代替乙酸乙烯酯 / 乙烯共聚物的分散体外, 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 3 1 0 m l 的筒中, 在低于 3 5 ° C 的温度下, 至少存放一年后仍保持稳定。

可加工性 (按 D I N 5 2 4 5 6)

1 8 2 0 克 / 分

平滑性

好

冲洗性

损失 3 %

实施例 7

除了用 1 7 5 0 g 商售的基于聚乙酸乙烯酯的水分散体 (固体含量约为 5 0 % , P H 值为 6 至 7 , 粘度为 1 0 0 0 0 至 1 8 0 0 0

m p a . s (Brookfield), 商品名为 Mowilith DLR, Fa. Hoechst) 代替乙酸乙烯酯共聚物的分散体外, 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中, 在低于 35℃ 的温度下, 至少放置一年后仍保持稳定。

可加工性 (按 DIN 52456)	1670 克/分
--------------------	----------

平滑性	好
-----	---

冲洗性	损失 1%
-----	-------

实施例 8

除了用 1750 g 商售的基于氯丁二烯和甲基丙烯酸共聚物的水分散体 (固体含量为 46.5 至 48.5%, PH 值约为 9, 商品名为 Neoprene Latex 115) 代替乙酸乙烯酯/乙烯共聚物的分散体外, 其余按与实施例 1 相同的方法制备组合物。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中, 在低于 35℃ 的温度下, 至少放置一年后仍保持稳定。

可加工性 (按 DIN 52456)	2030 克/分
--------------------	----------

平滑性	好
-----	---

冲洗性	损失 1%
-----	-------

实施例 9

除了用 1750 g 商售的基于天然橡胶胶乳的水分散体 (固体含量约为 70%, PH 值为 9 至 10, 商品名为 Revertex

Standard) 代替乙酸乙烯酯/乙烯共聚物的分散体外, 其余按实施例 1 相同的方法制备组合物。

将混合物灌入 310 ml 的筒中, 在低于 35℃ 的温度下, 至少

放置一年后仍保持稳定。

可加工性 (按 DIN 52456)	1740 克/分
平滑性	好
冲洗性	损失 1%

实施例 10

在用商售的甲基羟丙基纤维素 (MHP C) (20℃下其 2% 的溶液的 Brookfield 粘度约为 20000 mpa·s, 羟丙基含量约为 3.2% (重量)) 代替上述实施例所用的羟乙基纤维素后, 重新进行实施例 1—9。按 DIN 52456 测得的可加工性是可比。平滑性也较好。

结果:

用 MHP C 替代的 下列实施例号的组合物	冲洗损失%
1	1.8
2	1.0
3	1.0
4	1.4
5	2.6
6	3.0
7	1.4
8	1.0
9	1.3

实施例 11

在用商售的羟丙基纤维素 (HPC) (20℃下其 2% 的溶液的

Brookfield 粘度约为 5 0 0 0 m p a . s , 羟丙基含量为 7 0 % (重量)) 替代实施例 1 — 9 所用的羟乙基纤维素后, 重复进行实施例 1 — 9。按 D I N 5 2 4 5 6 测得的可加工性是可比的, 平滑性也较好。

结果:

用 H P C 替代的下列 实施例号的组合物	冲洗损失%
1	2 . 2
2	1 . 9
3	2 . 3
4	1 . 3
5	2 . 0
6	2 . 5
7	1 . 0
8	2 . 0
9	1 . 0

对比实施例 A

在用商售的聚丙烯酸水分散体 (固体含量约为 2 5 % , 商品名为 Rohagit S D 1 5) 替代羟乙基纤维素 (H E C) 后, 重复进行实施例 1 至 9。按 D I N 5 2 4 5 6 测得的可加工性是可比的, 平滑性不满意, 冲洗性也不太好。

冲洗试验的结果:

用聚丙烯酸替代 H E C 的 下列实施例号的组合物	冲洗损失%
-------------------------------	-------

1	4
2	1 0
3	1 1
4	2 8
5	3 0
6	1 0 0
7	1 4
8	4
9	1 6

对比实施例B

不用羟乙基纤维素 (H E C , 商品名为 Natrosol 250 H R) ,
重复进行实施例 1 — 9 。平滑性不满意, 冲洗性也不太好。

冲洗试验的结果

下列实施例号的组合物 冲洗损失%

(不用 H E C)

1	1 4
2	2 0
3	1 0 0
4	6 4
5	9 8
6	1 0 0
7	9 5
8	7
9	9 0

实施例 12

在一个行星式搅拌机中，将下列组分充分混合约 45 分钟：

1750 g 市售的聚丙烯酸丁酯水分散体（约含 62% 固体），其 PH 值为 6.0 至 6.5，玻璃化转变温度 T_g 为 -50°C ，在 23°C 的粘度约为 $250\text{ mpa}\cdot\text{s}$ ，平均颗粒大小为 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ，

250 g 氯化链烷烃（ $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ ，49% 氯），

2800 g 硫酸钡（商品名为 Schwerspat EWO ），

100 g 二氧化钛（商品名为 KRONOS RN56 ），

25 g 碳酸钠（工业纯商品），

25 g 壬基酚的环氧乙烷加合物（EO 约为 9.5），

5 g 商售的卤化防腐剂，

37 g 羟乙基纤维素， 20°C 下 1% 水溶液的粘度 $4000\text{ mpa}\cdot\text{s}$ ，羟乙基含量为 55%（重量），商品名为 Natrosol 250 HHR 。

操作过程如下：先加入聚合物分散体，然后加入环氧乙烷加合物（乳化剂），防腐剂、二氧化钛（颜料）和一部分氯化链烷烃。将羟乙基纤维素悬浮在另一部分剩余的氯化链烷烃中，然后加入并充分混合。加入 10% 的碳酸钠水溶液。最后，加入硫酸钡（填料），搅拌直至均匀。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中，在低于 35°C 的温度下，至少放置一年后仍保持稳定。

可加工性（按 DIN 52456）	2260 克/分钟
平滑性	好
冲洗性	损失 1%

当加入全部 50 g 相同的羟乙基纤维素时，获得下列结果：

可加工性（按 DIN 52 456）	1300 克/分
平滑性	很好
冲洗性	损失 0.3 %

实施例 13

除了用 20 g 羟丙基纤维素（20℃下其 2 % 的水溶液的粘度为 5000 mpa·s，羟丙基含量为 70%，商品名为 Klucel M）代替羟乙基纤维素外，其余按实施例 12 相同的方法，在一个行星式搅拌机中充分混合与实施例 12 相同的组份约 45 分钟。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中，在低于 35℃ 的温度下，至少放置一年后仍保持稳定。

可加工性（按 DIN 52 456）	2100 克/分
平滑性	好
冲洗性	损失 5 %

实施例 14

除了用 37 g 甲基羟丙基纤维素（20℃下其 2 % 的水溶液的粘度约为 20000 mpa·s，羟丙基含量为 3.2 %（重量），商品名为 Calminal MHP C 20000 PR）代替羟乙基纤维素外，其余按实施例 12 相同的方法，在一个行星式搅拌机中充分混合与实施例 12 相同的组分约 45 分钟。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中，在低于 35℃ 的温度下，至少放置一年后仍保持稳定。

可加工性（按 DIN 52 456）	2870 克/分
平滑性	好

冲洗性

损失 3.5 %

实施例 15

在一个行星式搅拌机中充分混合下列组份约 45 分钟：

4700 g 含少量共聚聚丙烯腈的聚丙烯酸丁酯的水分散体（固体含量为 60%，PH 值约为 5—6），

52 g 壬基酚的环氧乙烷加合物（EO 约为 9.5），

25 g 市售的硅氧烷/烃去泡组合物，

13 g 市售的酚类防腐剂（Parmetol, Schülke—Mayr, Hamburg），

102 g 分散硅石（商品 HDK V15, Wacker—Chemie），

36 g 氨水溶液（25%），

52 g 氯化链烷烃（ $C_{10}-C_{14}$ ，49% 氯），

18 g 羟乙基纤维素（1% 的水溶液的粘度约为 4000 mpa·s，羟乙基含量为 55%（重量），商品名为 Natrosol 250 HHR）。

操作步骤如下：先加入分散体，接着加入环氧乙烷加合物（乳化剂）、防腐剂和去泡剂，将羟乙基纤维素悬浮在氯化链烷烃中，然后加入并充分混合。然后加入 25% 的氨水溶液。最后加入分散的硅石（填料），再搅拌至均匀。

将该混合物灌入 310 ml 的筒中，在低于 35℃ 的温度下，至少存放一年后仍保持稳定。

可加工性（按 DIN 52456）

3700 克/分

平滑性

好

冲洗性

损失 4.5 %

实施例 16

在一个行星式搅拌机中，将下列组份充分混合约 30 分钟：

1200 g 商售的、含约 55 % (重量) 的固体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 g 聚丁烯 (增光剂)，

20 g 环氧乙烷加合物 (润湿剂)，

4 g 商售的卤化防腐剂 (AKTIZID TL526)，

200 g 邻苯二甲酸丁苄酯 (增塑剂)，

200 g 水，

80 g 脂族无芳烃溶剂 (SHELLSOL D60)，

4 g 高粘度羟乙基纤维素 (NATROSOL 250 HHR)，

2040 g 未涂覆的白垩，

40 g 二氧化钛，

12 g 25 % 的氨水溶液。

操作顺序如下：先加入分散体。然后在充分混合下加入聚丁烯、环氧乙烷加合物、防腐剂、增塑剂、水和溶剂。以 1 : 3 的比例将羟乙基纤维素悬浮在另一部分剩余的聚丁烯中，同样的加入并混合。接着搅拌 5 分钟。然后加入白垩和二氧化钛，再搅拌 10 分钟。加入氨水后，在 40 毫巴的真空下，再搅拌 15 分钟直至均匀，

可加工性 (按 DIN 52456)

1000 克/分

平滑性

好

冲洗性

损失 4.3 %

实施例 17

除了用非延迟的高粘度羟乙基纤维素(商品名为Natrosol 250HH)代替Natrosol 250HHR外,其余按与实施例1相同的方法,以相同的组份制备组合物。

可加工性(按DIN 52456)	2300克/分
平滑性	好
冲洗性	损失1%

对比实施例C

a)在不用羟乙基纤维素的情况下重复进行实施例12,冲洗损失量为23%。

b)用羧甲基纤维素(DS 0.8,其2%的水溶液的粘度为400 mpa.s)代替羟乙基纤维,重复进行实施例12,冲洗损失量为27%,

c)不用羟乙基纤维素重复进行实施例15,冲洗损失量为20%。