[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09D123/08
C09D131/04
C04B 41/48 C09D133/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96111858.X

[45]授权公告日 2001 年 10 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1073604C

[22]申请日 1996.8.27
[21]申请号 96111858.X
[30]优先权
[32]1995.9.22 [33]JP [31]269197/1995
[73]专利权人 大关化学工业株式会社
地址 日本兵库县
[72]发明人 津田勇
[56]参考文献

JP61-108687A	1986.5.27	C09D5/00
JP63-108083A	1988.5.12	C09D5/00
JP63-110267A	1988.5.14	C09D5/00

审查员 李 旭

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用于混凝土结构的涂料组合物

[57]摘要

一种用于混凝土结构的涂料组合物，该组合物具有改进的性能，例如延伸率/ 强度、耐水性和耐碱性，它可形成防水膜，能吸收通过裂缝渗漏的水而溶胀，并将该裂缝封闭。该涂料组合物主要包括采用非离子表面活性剂作为乳化剂而 制备的乙烯—乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液。丙烯酸树脂乳液和铝酸钙与乙烯— 乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液混合。任选地，硅砂可以另外添加。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于混凝土结构的涂料组合物，该组合物主要由采用非离子表面活性剂作为乳化剂而制备的乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液和与所述乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液混合的丙烯酸树脂乳液以及铝酸钙组成，其中掺入的丙烯酸树脂乳液的量按固体含量计为乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液的 5% －30% 重量，其中掺入的铝酸钙的量为乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液和丙烯酸树脂乳液的混合物的固体含量的 30% －100% 重量。

2. 一种用于混凝土结构的涂料组合物，该组合物主要由采用非离子表面活性剂作为乳化剂而制备的乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液和与所述乙烯－乙酸乙烯酸共聚物树酯液混合的丙烯酸树脂乳液、铝酸钙以及硅砂，其中掺入的丙烯酸树脂乳液的量按固体含量计为乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液的 5% －30% 重量，其中掺入的铝酸钙的量为乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液和丙烯酸树脂乳液的混合物的固体含量的 30% －100% 重量。

3. 根据权利要求 2 的用于混凝土结构的涂料组合物，其中掺入的硅砂量按固体含量计为铝酸钙的 50% －500% 重量。

4. 根据权利要求 1－3 中任一项的用于混凝土结构的涂料组合物，其中高铝水泥用作铝酸钙的来源。

01·03·22

说　明　书

用于混凝土结构的涂料组合物

本发明涉及涂料组合物，更具体涉及用于混凝土结构的涂料组合物，将该组合物涂覆在混凝土结构的表面上，便可在其上形成防水层。该防水层可吸收从混凝土结构的裂缝中渗漏出的水分，从而溶胀并将裂缝封闭，这样，就可以防止水的渗漏。

在用于例如隧道和地下建筑物结构的防水技术中，未经审查的日本专利公开 *SHO* 57—67061 已提出一种用于形成防水涂层的防水材料。在该日本专利公开中提出的这种材料是一种聚合物胶结组合物，该组合物包括采用可起乳化剂和保护胶体作用的水溶性聚合物例如聚乙烯醇和纤维素衍生物而制备的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(*EVA*)乳液、苯乙烯—丁二烯合成胶乳以及水凝材料。

此外，本发明的发明人已提出了一种包括合成树脂乳液、纤维素衍生物以及高铝水泥的混合乳液，用于防止由于混凝土裂缝造成的水渗漏的方法（参见已经过审查的日本专利公开 *SHO* 51—40371)。该发明人还提出了一种在上述已审查的日本专利公开中介绍的，采用加入过渡金属氢氧化物的混合乳液的防水膜涂覆混凝土表面的方法(参见已经过审查的日本专利公开 *SHO* 63—3106)。

然而，采用未经审查的日本专利公开 *SHO* 57—67061 中介绍的上述现有聚合物胶结组合物，不同于采用本发明提出的涂料组合物。这是因为在现有技术的聚合物胶结组合物中所使用的聚合物成分要混入主要包括波特兰水泥的水凝材料，它是为了改进用作

防水材料、粘合剂等的胶结组合物的性能例如粘合力、耐水性和耐化学性而选择的。这种聚合物胶结组合物涂覆在有例如裂缝缺陷的混凝土结构的表面上，在水渗漏通过裂缝后被阻止，从而形成可以进一步防止水渗漏的防水涂层。另一方面，本发明的涂料组合物可以涂覆在混凝土结构的表面上以形成防水层。该涂料组合物吸收通过裂缝渗漏的水而溶胀，该溶胀的组合物能将裂缝密封从而防止水的渗漏。

根据本发明人提出的上述两种防水方法，混合乳液涂覆在混凝土表面上以形成防水层，该防水层吸收从外面通过混凝土结构的裂缝而进入的水，然后溶胀，从而将裂缝封闭防止水的渗漏。

然而，由这些混合乳液形成的防水膜有一些缺点，例如，特别是在寒冷气候下表现出延伸率不够，且缺乏耐水性和耐碱性。

为了消除上述缺点，本发明已作了努力，并从乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液的性能研究中获得了结果，该乳液是防水膜组合物的主要成分，且还有与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液一起使用的其它成分。

根据本发明的第一个实施方案，一种涂料组合物的主要成分包括采用非离子表面活性剂作为乳化剂而制备的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液，还包括与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液混合的丙烯酸树脂乳液以及铝酸钙。

根据本发明的第二个实施方案，一种涂料组合物的主要成分包括采用非离子表面活性剂作为乳化剂而制备的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液，还包括与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液混合的丙烯酸树脂乳液、铝酸钙以及硅砂。

在本发明的一个方面中，需要掺入的硅砂量相对于铝酸钙而言为50%—500%(重量)。

在本发明的另一个方面中，丙烯酸树脂与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液之比按固体含量计为5%—30%(重量)。

在本发明的再一个方面中，需要与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液和丙烯酸树脂乳液的混合物混合的铝酸钙的量，相对于该乳液混合物的固体含量而言为30%—100%(重量)。

根据本发明的另一个方面，高铝水泥用作铝酸钙的来源。

图1示出了用于本发明的*EVA*和丙烯酸树脂乳液的颗粒如何起防水膜的作用。

图2示出了对本发明的涂料组合物的膜进行粘结强度试验的方法。

如上所述，本发明的涂料组合物包括采用非离子表面活性剂作为乳化剂而制备的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液(下文中称为*EVA*乳液)，并与丙烯酸树脂乳液、铝酸钙以及硅砂混合。借助这种组合物，由涂料组合物形成的防水膜的性能例如抗张强度、耐水性和耐碱性可以获得改进。

*EVA*乳液可以采用作为乳化剂的水溶性聚合物例如聚乙烯醇(下文中称为*PVA*)和纤维素衍生物或适宜的表面活性剂合成。采用所生成的合成*EVA*乳液生产的膜的质量在很大程度上取决于用于制备的乳化剂。例如，当采用4—5%的*PVA*作为乳化剂和保护胶体时，许多*PVA*被掺入聚合体系，因而所生成*PVA*乳液的膜缺乏抗张强度和耐碱性。

此外，采用*PVA*作为乳化剂而制备的*EVA*乳液中的*PVA*被

称为部分皂化的 *PVA*，它在乳液树脂中构成约 10%的固体含量。当这种 *EVA* 乳液与铝酸钙混合时，*EVA* 乳液中部分皂化的 *PVA* 在短时间中又被水泥中的碱进一步皂化，变成完全皂化的 *PVA*，以致使该混合物的粘度变化。结果，在这样短的时间中该混合物变成胶泥样，致使涂覆不能无故障地进行。

当采用阴离子表面活性剂作为乳化剂时，所生成的乳液必然含有一些残余的阴离子。这些残余的阴离子是不希望有的，因为它们可以与铝酸钙中的 Ca^{++} 和 Al^{+++} 离子凝聚。

上述讨论也可以应用于丙烯酸树脂乳液的制备。

从上述的观点出发，为了通过乳液聚合生产乙烯－乙酸乙烯酯共聚物树脂乳液和丙烯酸树脂乳液，最优选采用的乳化剂是非离子表面活性剂，例如聚氧乙烯烷基酚醚、聚氧乙烯烷基酯和聚氧乙烯烷基醚，因为这些材料是不会掺入聚合体系的。另一方面，可以采用包括例如上述的非离子表面活性剂和羟乙基纤维素的乳化剂。

用于本发明的丙烯酸树脂乳液优选包含甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸酯的单体，例如丙烯酸丁酯和丙烯酸(2—乙基己基)酯。将丙烯酸树脂乳液与 *EVA* 乳液结合使用可以改进所生成的涂料组合物的膜的延伸率及其耐碱性和耐水性。采用这种组合方式，可防止涂料组合物胶凝，使加工性能获得改进，延长该组合物的适用期。这种改进可以实现，因为在该混合物中，*EVA* 乳液和丙烯酸树脂乳液如图 1 所示均呈颗粒形式，具有平均粒度较小的丙烯酸树脂乳液的颗粒 2 包围着具有平均粒度较大的丙烯酸树脂乳液的颗粒 1，且可起保护胶体的作用，它可防止由组合物中的铝酸钙而来的氢氧化钙对 *EVA* 乳液的皂化。

为了实现上述改进，丙烯酸树脂乳液的需要量相对于 *EVA* 乳液的固体含量而言优选为5%—30%(重量)。如果该丙烯酸树脂乳液的含量超出上述范围之外，很难获得上述所有的优点。丙烯酸树脂乳液可以部分地用苯乙烯—丁二烯合成胶乳代替，这样，所得的膜能具有橡胶的弹性，导致更好地改进延伸率。但是，应当注意的是，因为橡胶的弹性太高，可能会降低膜与混凝土结构的粘结强度。

根据本发明，将铝酸钙添加到包含上述 *EVA* 乳液和以固体含量计5—30%(重量)的丙烯酸树脂乳液的混合物中。添加铝酸钙会导致在 *EVA* 乳液中游离的乙酸根离子与铝酸钙中的铝离子结合，并导致铝酸钙与该乳液中的水产生水合，结果可使本发明的涂料组合物制成的防水膜产生适宜的干燥速度和稳定性(特别是在寒冷气候下)。因此，添加铝酸钙对于获得耐水性的和强度高的膜是必不可少的。这就是为什么必须添加铝酸钙添加到该混合物中的原因。添加的铝酸钙的量为相对于 *EVA* 乳液和丙烯酸乳液混合物的固体含量而言为30%—100%(重量)。

铝酸钙优选从主要由 Al_2O_3 和 *CaO* 组成的用于高温和低温的可浇灌耐火浆料的高铝水泥提供。例如，可以采用 *Hishi—jirushi Aluminous Cement No.* 1(商品名称)或 *ASAHI FONDU*（商品名称)，可从 *Asahi Glass Co., Ltd.* 购买。一些这种用于耐火材料的高铝水泥含有一定量的 Fe_2O_3。铁离子也可以与 *EVA* 乳液中游离的乙酸根离子结合，从而改进耐水性。此外，由于 Fe_2O_3 的存在，可使所生成的膜着色为褐色或黑色，这样，就可以知道是否提供了防水膜或是否在混凝土结构上。因此，可以在含有少量例如百分

之几的Fe_2O_3的高铝水泥中另外添加Fe_2O_3到约2%。

因此，本发明的涂料组合物主要包含向其中添加丙烯酸树脂乳液和铝酸钙的*EVA*乳液，将该组合物涂覆到混凝土结构的表面上以在其上形成防水膜。如果需要通过单道涂料组合物的涂层形成足够厚的膜，则可添加硅砂。添加的硅砂量相对于铝酸钙为50%—500%(重量)。硅砂具有不同的平均粒度，但是，适宜的粒度可根据所需的膜厚度选择。

本发明的涂料组合物可以根据结构的状况，用刷子、喷雾器、滚筒、金属抹子等涂覆。

为了防止损坏混凝土结构上涂覆本发明的涂料组合物而形成的防水膜层，使该防水膜层具有长期的稳定性，可将包括砂浆、煤渣混凝土、珍珠岩砂浆等的防水保护层覆盖在防水膜上。

现在，将通过实施方案对本发明作详细说明。然而，本发明的范围绝不受这些实施方案的限制。

实施例1

(1) *EVA*乳液的制备

为清楚说明*EVA*乳液的性能在很大程度上取决于上述乳液聚合中所用的乳化剂，采用摩尔比为1:1的乙烯和乙酸乙烯酯单体制备了以下两种*EVA*乳液。制备本发明的*EVA*乳液时，在乳液聚合中采用聚氧乙烯—烷基酚—醚非离子表面活性剂和少量羟乙基纤维素一起作为乳化剂。该*EVA*乳液(下文中称为非离子型—*HEC EVA*)的固体含量为55%。部分皂化的*PVA*在乳液聚合中用作乳化剂，以生产现有技术的*EVA*乳液(下文中称为*PVA EVA*)，

其固体含量为55%。

(2) 成膜方法

在保持温度恒定为23±2℃和相对湿度恒定为65±2% 的条件下在实验室中按以下方式成膜。将聚乙烯膜粘贴在尺寸为600×200 *mm* 的玻璃板上。制成一条沿该板周围的约10*mm* 宽和2*mm* 厚的适宜的材料。将每种上述(1)中制备的*EVA* 乳液倒入被玻璃板条上限定的空间，并用玻璃棒刮平以形成具有均匀厚度的膜。将被该条包围的空间内的乳液静置3天，然后，将形成的膜剥离并翻面使其干燥。然后，每两天再翻面将膜的两面风干。照这样，将该膜干燥14天。按这种方式，制成各种*EVA* 乳液的许多膜样品。

将这样制成的一些膜样品在50℃下浸入自来水中持续30小时，然后，用水漂洗后，在恒温和恒湿下在上述实验室中风干两周。为了知道已进行过耐碱性试验的膜的延伸率，将一些其它的膜浸入50℃的1*N NaOH* 水溶液中持续30小时，然后，用水漂洗后，在恒温和恒湿下在上述实验室中风干两周。此后，将该膜进行耐碱性试验。

其余的样品膜未进行进一步的处理。

(3) 抗拉试验

从3种按上述(2)的各个乳液制成的膜制备*No.* 2哑铃试验片(如*JIS K*6301所规定)。(*No.* 2哑铃试验片具有哑铃形，具有长20*mm*，宽10 *mm* 的平直部分，以及突出的两个端部，用以将平直部按相反的方向拉伸，以测试延伸率)。每种膜的试验片通过抗拉试验机即 *Autograph AGS*－500*A* (*SHIMADZU CORPORATION* 制造)按200*mm/min* 的牵引速率测定延伸率。测试结果列于表1和

2 中。

表 1

	干燥两周的膜		膜浸入自来水中，漂洗，风干	
	延伸率 (*mm*/20*mm*)	延伸率%	延伸率 (*mm*/20*mm*)	延伸率%
非离子型—*HEC* 膜	≥240	≥1100	≥240	≥1100
PVA 膜	142	610	136	580

如表 1 所示，由于接近一半的部分皂化的 *PVA*(用于制备 *PVA* 膜的 *EVA* 乳液)掺入待接枝聚合的聚合物，所生成的乳液具有网状结构，但是它的延伸率较低。其余未与乳液聚合物结合的部分皂化的 *PVA*，可以通过将该膜浸没在自来水中而几乎完全除去，然后漂洗，但是这种处理或多或少会降低膜的延伸率。

相反，在本发明所用的非离子型—*HEC EVA* 膜中(尽管是非离子表面活性剂，它或多或少可起增塑剂的作用）用水漂洗时稍被除去一些，这样的除去对膜的延伸率几乎不会产生影响。相反地，非离子型—*HEC EVA* 膜表现出相当高的延伸率。在试验中，为了维护所用的 *Autogragh*，当非离子型— *HEC EVA* 膜的延伸率

达到 240*mm*/20*mm* 时，中断了测定。

对上述碱处理后的膜的延伸率测定结果列于表 2。*PVA* 膜的延伸率表现出显著地降低。这是因为，虽然乙烯部分的所谓夹紧停止效应致使在主链区的乙酸酯部分几乎不被皂化，但当 *PVA* 膜在 1*N NaOH* 水溶液中时，接枝区中的乙酸酯部分完全皂化，它使膜逐渐地固化。相反，非离子型—*HEC EVA* 膜甚至在用碱处理后，表现出延伸率没有任何变化。

表 2

	膜浸入 1*N NaOH* 水溶液中，漂洗，风干	
	延伸率 (*mm*/20*mm*)	延伸率%
非离子型—*HEC* 膜	≥240	≥1100
PVA 膜	101	405

实施例 2

在混凝土的铺砌板上形成由表 3 所示的配方制备的涂料组合物(每种组合物具有的树脂/水泥比为 275%)制成的膜，并测试了它们的粘结强度。表 3 还示出了测试的结果。

所用的乳化树脂是 *EVA* 乳化树脂（具有固体含量为 55%，下文中称为非离子 *EVA*)，它是采用聚氧乙烯烷基酚醚(非离子表面

活性剂)通过乳液聚合制备的，以及丙烯酸酯共聚物树脂的乳化树脂(具有固体含量为55%，下文中称为非离子*AC*)，它是通过乳液聚合甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸(2—乙基己基)酯和丙烯酸丁酯，以聚氧乙烯烷基酚醚(非离子表面活性剂)作为乳化剂制备的。至于铝酸钙，采用建筑用的高铝水泥(*ASAHI FONDU*(商品名称)，由*Asahi Glass Co.*, *Ltd.*生产)，它的化学组成包含39－42%的Al_2O_3、3－5%的SiO_2、14－17%的Fe_2O_3、37－39%的*CaO*以及0－1%的*MgO*。

在粘结强度试验中，一条适宜的宽10*mm*厚1*mm*的材料沿混凝土的矩形铺砌板(按*JIS A* 5304的规定)外边缘放置。将表3所示的各种组合物倒入该条包围的空间。采用金属抹子将组合物抹平为厚度均匀的膜，然后在室内保持23±2℃的恒温和65±2%的恒定相对湿度下在空气中老化2周。这样，就制成混凝土铺砌板表面上的膜形成的测试样品。

如图2所示，测试样品11配有深度稍大于膜12厚度的槽16。将槽16做成限定尺寸为40×40*mm*的膜12的矩形。粘合力测定装置(*Sakuma Koki Corporation*生产，*Type—B*)的钢制附件14(具有底部尺寸为40×40*mm*)通过环氧粘合剂13粘结在该矩形膜上。在粘合剂13充分固化后，将夹具15上紧与钢附件14啮合。附件14通过夹具15向上垂直地拉伸，当膜12被剥离铺砌板11时，通过瞬间显示出的强度测定粘结强度。该强度以"干强度"示于表3。

一些通过在室内保持恒温和恒湿下在空气中老化2周而制备的样品，于20℃下在水中浸泡6天，用水下固化的环氧粘合剂按上述相同的方式将该附件粘结到相应的样品上。然后，将这些测试

样品再放入水中一天，在测试样品仍保持润湿状态下，按上述相同的方法测定测试样品的粘结强度。测得的强度结果以"湿强度"列于表 3 中。

表 3

组合物的配方	膜的粘结强度		
	干 (kgf/cm^2)	湿 (kgf/cm^2)	湿/干比 %
非离子型 *EVA*：180 份 高铝水泥：36 份	14.4	7.1	49
90%非离子 *EVA* 和 10%非离子 *AC* 的 混合物：180 份 高铝水泥：36 份	16.0	12.4	78
80%非离子 *EVA* 和 20%非离子 *AC* 的 混合物：180 份 高铝水泥：36 份	15.7	13.1	83

由表 3 可以看出，虽然包括非离子型 *EVA* 和高铝水泥的膜表现出"湿"粘结强度显著地降低，但是，可以通过在树脂乳液中添加 10%的非离子型 *AC* 提高湿粘结强度。这就显示出丙烯酸树脂乳

液与非离子 *EVA* 乳液结合使用是非常有效的。

实施例 3

按表 4 中所示的配方，采用相同的非离子型 *EVA*、非离子型 *AC* 和如实施例 2 中的高铝水泥以及 *No.* 5 硅砂(粒径为 0.30—0.83*mm*)制备了一些用于建筑材料的组合物。按实施例 1 的相同方法，制成这些组合物的膜。除了牵引速率为 100*mm/min* 之外，采用与实施例 1 相同的方法测定了膜的强度和延伸率。结果列于表 4 中。

表 4

组合物的配方	膜的延伸率和强度		
	延伸率 (*mm*/20*mm*)	延伸率 (%)	强度 (kgf/cm^2)
30%高铝水泥和 70%*No.* 5 硅砂的混合物：120 份 非离子型 *EVA*：180 份	106	430	3.9

30%高铝水泥和 70%*No.* 5 硅砂 的混合物：120 份 90%非离子型 *EVA* 和 10%非离子型 *AC* 的混合物：180 份	113	465	3.7
30%高铝水泥和 70%*No.* 5 硅砂 的混合物：120 份 80%非离子型 *EVA* 和 20%非离子型 *AC* 的混合物：180 份	133	565	3.7

采用与实施例 2 相同的方法，用表 4 所示的组合物制备了一些膜，然后，测定其粘结强度。结果列于表 5 中。表 4 和表 5 证明非离子型 *AC* 与非离子型 *EVA* 结合使用可以改进膜的延伸率和粘结强度。

表 5

组合物的配方	膜的粘结强度		
	干 (kgf/cm^2)	湿 (kgf/cm^2)	湿/干比 (%)
30%高铝水泥和 70%*No.* 5 硅砂 的混合物：120 份 非离子型 *EVA*：180 份	10.7	4.5	42
30%高铝水泥和 70%*No.* 5 硅砂 的混合物：120 份 90%非离子型 *EVA* 和 10%非离子型 *AC* 的混合物：180 份	12.8	6.1	48
30%高铝水泥和 70%*No.* 5 硅砂 的混合物：120 份 80%非离子型 *EVA* 和 20%非离子型 *AC* 的混合物：180 份	12.5	5.8	46

如上所述，采用丙烯酸树脂乳液、铝酸钙和硅砂与主要成分*EVA*乳液混合制备的本发明的涂料组合物，可以涂覆到混凝土结构的表面上形成防水膜，这种膜具有改进的性能，例如改进的延伸率和强度、耐水性和耐碱性。因此，如果在混凝土结构的表面上产生裂缝，在防水膜层中的树脂乳液可以吸收通过该裂缝的水而溶胀，同时，铝酸钙中的钙离子可与水和二氧化碳反应生成碳酸钙，沉积在防水膜层的裂缝的表面上。因此，可将该裂缝封闭从而可防止水的渗漏。

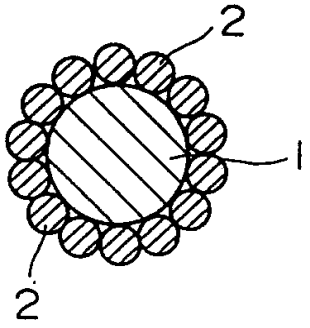


图 1

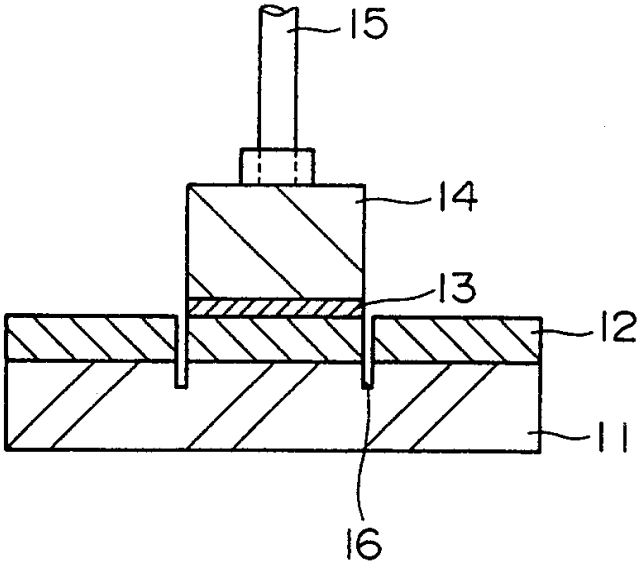


图 2