[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C04B 26/06
C04B 24/26
//111:23,111:72

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90109823.X

[45]授权公告日 1998 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1039703C

[22]申请日 90.12.14 [24]颁证日 98.6.13

[21]申请号 90109823.X

[30]优先权

[32]89.12.14[33]US[31]450,791

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 查尔斯·W·布雷多

弗雷德里克·J·欣德勒

[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 侯天军

[56]参考文献

DE0343477	1989.11.26	C08F246/00
DE0343477	1989.11.26	C08F246/00
US3300429	1967. 9.24	
US3356655	1967.12. 5	
US3822229	1974. 7. 2	C08F45/24
US4626567	1989.12. 2	
US4740536	1988. 4.26	

审查员 41 05

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 耐化学性得到改进的由聚合物改性的水泥组合物及制品

[57]摘要

公开了一种耐化学性得到改进的由聚合物改性的水泥组合物以及由它获得的制品。所述组合物具有好的适用期，粘度低，强度进化快，抗压强度大，耐热冲击，耐化学腐蚀，尤其耐酸液腐蚀。

权 利 要 求 书

1.一种耐化学性得到改进的由聚合物改性的水泥组合物，该水泥组合物包括:

(a)至少一种水硬性水泥;

(b)至少一种合成的成膜、耐碱聚合物胶乳，所述的胶乳聚合物包括脲基官能基团;

(c)至少一种液态环氧树脂；和

(d)至少一种具有胺官能团的环氧固化剂，该固化剂可分散于或溶解于水中，其中有机材料对水硬性水泥的重量比为 0.1 - 0.3，且聚合物胶乳固体对液态环氧树脂与胺官能环氧固化剂之和的重量比为 60： 40 - 75： 25.

2.权利要求 1 的水泥组合物，其中所述的水硬性水泥是波特兰水泥.

3.权利要求 2 的水泥组合物，其中还包括一种含有钠离子的水硬性水泥促凝剂.

4.权利要求 3 的水泥组合物，其中所述的水硬性水泥是 III 型波特兰水泥.

5.权利要求 3 的水泥组合物，其中所述的水硬性水泥是 I 型波特兰水泥.

6.权利要求 5 的水泥组合物，其中所述的促凝剂是碳酸钠。

7.权利要求 5 的水泥组合物，其中所述的促凝剂是氢氧化钠.

8.权利要求 1 的水泥组合物，其中所述的合成聚合物胶乳是由

单体聚合制成的一种丙烯酸聚合物胶乳，所述单体包括至少 80 % 重量的可聚合（甲基）丙烯酸单体。

9.权利要求 1 的水泥组合物，其中所述的合成聚合物胶乳是由单体聚合而制成，所述的单体包括每 100 克的聚合物胶乳固体 0.002 － 0.006 摩尔的脲官能单体。

10.权利要求 7 的水泥组合物，其中所述的脲官能化单体包括（甲基）丙烯酸单体。

11.权利要求 1 的水泥组合物，其中所述的聚合物胶乳的玻璃化转变温度为 0 － 30 ℃。

12.权利要求 1 的水泥组合物，其中还包括至少一种胺官能硅烷。

13.一种用于制备刷涂或抹涂波特兰水泥混凝土的涂料组合物的两组分组合物，包括:

(a)第一组分，包括:

（ 1 ）至少一种水硬性水泥，和

（ 2 ）至少一种液态环氧树脂；以及

(b)第二组分，包括:

（ 1 ）至少一种合成的成膜，耐碱的聚合物胶乳，所述的胶乳聚合物包括脲基官能基团，和

（ 2 ）至少一种胺官能环氧固化剂，所述固化剂可分散于或溶解于水中，其中有机材料对水硬性水泥的重量比为 0.1 － 0.3，且聚合物胶乳固体对液态环氧树脂与胺官能环氧固化剂之和的重量比为 60： 40 － 75： 25 。

14.一种由波特兰水泥混凝土制成的制品，其中在制品的至少

一部分表面上具有一保护涂层，所述保护涂层由以下组合物形成，该组合物包括:

(a)至少一种水硬性水泥

(b)至少一种合成的成膜、耐碱的聚合物胶乳，所述的胶乳聚合物包括脲基官能基团，

(c)至少一种液态环氧树脂，和

(d)至少一种胺官能环氧固化剂，所述固化剂可分散于或溶解于水中，其中有机材料对水硬性水泥的重量比为 0.1 - 0.3，且聚合物胶乳固体对液态环氧树脂与胺官能环氧固化剂之和的重量比为 60： 40 - 75： 25 .

说　　明　　书

耐化学性得到改进的
由聚合物改性的水泥组合物及制品

本发明涉及由聚合物改性的水硬性水泥，更具体地讲，本发明涉及在恶劣环境条件下应用的由聚合物胶乳改性的水泥组合物。

波特兰水泥混凝土现广泛用于现代建筑中，从筑墙、铺地板到浇注水管和污水管以及安装贮藏罐，其用途众多。尽管波特兰水泥混凝土具有高的抗压强度，并且相对价廉和耐久，但它在各种应用中却有许多缺点。例如，着色性能差并易于风化，而且耐酸液性能差。由于这些差的性能，尤其是差的耐酸液性能，使在许多应用中，须用化学防腐剂刷涂或罩面来保护波特兰水泥混凝土。

应用时若出现严重磨损，或为了提供抗滑性能而必须添加粗集料时，优选采用厚涂料（常称作“顶面涂料”（topping），“衬里涂料”（lining），或厚度小于 0.25cm 时称作“罩面涂料”（overlay）来长期防止化学品的腐蚀。

可以使用两种组合物来形成对波特兰水泥混凝土的保护涂层。第一种由“聚合物混凝土”组合物组成，所述的聚合物混凝土组合物包括可在固化条件下固化的活性有机液态材料。第二种由聚合物改性的水硬性水泥制成。传统的基于溶剂的有机涂料组合物趋向不再使用，原因是溶剂保留在厚膜中，使得固化时间和溶剂散发时间都长。不含有聚合物改性剂的水硬性水泥没有益处，原因是它们的粘合性和耐化学性差，并且缺乏强度。

若聚合物混凝土组合物在应用时厚度约 0.636cm，则其一般包括约 13%（重量）的有机材料，并且用由环氧树脂和该环氧的胺固化

剂组成的粘合剂进行配制。尽管该类型的粘合剂可提供理想的耐固化和耐化学性能，并且造价低，但是与环氧／胺聚合物混凝土涂层的脱层和龟裂很成问题，尤其是在户外应用更是如此。环氧／胺聚合物混凝土的紫外线剥蚀也是个问题。即使在室内应用时，当涂层暴露于变化温度条件下，例如在食品或饮料加工厂或制药厂用蒸汽或热水洗刷地板情况下，也会遭到龟裂脱层。

由聚合物改性的水硬性水泥中，有机材料的含量一般比聚合物混凝土含量低，使得热膨胀系数与波特兰水泥混凝土的热膨胀系数相似，而且材料造价较低。尽管由聚合物改性的水凝水泥的抗龟裂和抗脱层性能好，但是它们的耐化学性能，尤其是耐酸液性能比预想的要差。由于有机材料在聚合物改性的水凝水泥中的含量比在聚合物混凝土中的含量少，而且有机材料通常比无机材料造价高，所以由聚合物改性的水凝水泥常常比聚合物混凝土便宜。

因此，需要一种由聚合物改性的水泥组合物，尤其需要一种包括水凝水泥的由聚合物改进的水泥组合物，它可用作波特兰水泥混凝土的涂料组合物，并且造价相对低廉，耐化学性能好，尤其是耐酸液性能好。

除了造价高以外，聚合物混凝土组合物还有许多其他缺点，例如挥发性、易燃性和毒性较差。它们需要特殊设备来达到固化，并且需要现场混合多种成分，从而伴生着多重包装进行运输。

需要一种波特兰水泥混凝土的涂料组合物,其只需要少量成分单独包装和运输，并在现场应用时与其他材料混合。

环氧化的聚合物材料长期被用来改性水硬性水泥包括波特兰水泥。例如，US3，449，278 公开了利用一种乳化的环氧树脂和一种胺改进混凝土的强度，提供了好的水分散性，其中所述的环氧树脂包括环氧化物与过量的苯乙烯化酰氨基胺的加成物。另一种用于该用途的聚合物材料是水乳液。联合使用上述两种材料也是已知的。例如，US3，240，736 公开了一种粘合剂或灰泥水浆液，其中包括 20—

85%（重量）的水硬性水泥，2—25%的作为增塑剂的聚合物胶乳，和 10—50%的选自环氧化物，聚胺基甲酸酯，聚酯和聚硅氧烷的环境固化树脂。加水固化水硬性水泥；树脂的固化剂为：对环氧树脂为聚酰胺，对聚氧基甲酸酯为一种胺，对聚酯为一种过氧化物，对聚硅氧烷为一种低分子量的聚酰胺。US3，316，187 公开了包括水硬性水泥的类似组合物用于类似的用途，其中用酚类微球代替 US3，240，736 中的水硬性水泥。US3，822，229 公开了一种塑性的含水胶凝材料，主要由 20—85（重量）水硬性水泥，15—50%液态环氧树脂和固化剂，以及 2—25%聚合物胶乳固体组成。已公开了一种特殊的增塑剂，所述的增塑剂包括一种成膜共聚物和一种具有两个相邻羧基的碳环化合物，例如邻苯二甲酸。胺乳易于干燥并与水泥包装，从而减少了所需成分和包装的数量。苏联专利 883114-A 公开了一种耐腐蚀的工业地板材料组合物，其中包括一种合成橡胶胶乳，一种环氧二甲基乙内酰脲树脂，marshalite 和一种氨基

一苯酚环氧固化剂。

联合使用胶乳聚合物和环氧树脂在粘合剂领域中也是已知的。例如，US4，588，757公开了一种在环氧树脂存在下，制备玻璃化转变温度为约－10℃至－50℃的乳化聚合物的方法。所得材料与一种胺官能树脂的水乳液混合，得到一种粘合剂，用来粘合塑料基体。US4，510，274公开了一种粘合剂组合物，其中包括一种乙烯／乙酸乙烯酯／酸／丙烯酰胺胶乳聚合物，一种环氧树脂和一种用来层压聚烯烃薄膜的胺。US4，532，273公开了一种用于汽车工业的粘合剂组合物。所述粘合剂包括一种胶乳聚合物，一种环氧树脂，一种增粘剂和一种胺固化剂，所述胶乳由包括一种表氯醇与（甲基）丙烯酸叔胺酯的加成物在内的单体聚合而成。US3，578，548公开了使用一种环氧树脂作为基于胶乳的压敏粘合剂的过渡增粘剂。使用一种环氧树脂与二亚乙基三胺（DETA）的加成物来固化过渡增粘剂。苏联专利421559－2公开了一种用作工业地板材料粘合剂的组合物，该组合物包括19－34%（重量）的环氧树脂，1－12%的液态胶乳，2－10%的聚亚乙基多胺硬化剂，4－70%的填料和7－14%的四乙氧基硅烷。欧洲专利申请245012公开了一种两组合组合物，第一组分包括一种用以固化羧基／环氧基的油溶性催化剂和一种环氧乳液，第二组分包括一种丁二烯一苯乙烯胶乳聚合物和一种水溶性胺。当上述两组合混合时，可以提供一种适用期长、薄膜固化快的环氧／羧酸化的胶乳。除了环氧基一羧基催化剂外，包括胶乳聚合物、环氧树脂和环氧固化剂的组合物也有披露，

例如参见：US4，524，107；4，522，962；4，510，274；4，427，804，4，485，200；4，367，298；4，342，843；4，377，433 4，222，981；和3，859，239；苏联专利1014879 A1－A；日本未审查专利出版物（公开）58－007467，53－096942和50－111129，和加拿大专利1，043，486。

联合使用胶乳聚合物和环氧化物在其他领域也已公开。例如，US4，049，869公开了一种组合物，包括一种高酸丙烯酸胶乳（例如14%的丙烯酸），一种紫外线吸收剂和一种交联剂，用来保护多孔无机基体。交联剂可以是环氧树脂，也可选择性包括聚亚乙基亚胺或蜜胺树脂。

已知用有机硅烷来处理水泥表面以改进粘合性，US4，626，567公开了一种耐水丙烯酸胶乳密封组合物，包括一种有机氨基硅烷，以及少量的硅石如烘制硅石，使之与硅烷配合，提高粘合性能。US4，518，653公开了一种采用一种组合物来处理玻璃纤维的方法，所述的组合物包括一种环氧树脂，聚乙烯基吡咯烷酮，一种乳化剂或可分散的不粘结的成膜聚合物，例如双酚聚酯树脂，和甲基丙烯酸氧基烷基三烷氧基硅烷。

尽管已知有某些组合物可用来为波特兰水泥混凝土涂层提供特定的性能，如长的适用期，快速早硬进化，高的极限强度，良好的耐化学性能和抗热冲击脱层性能，以及两组分包装和混合，但是到目前为止还没有一种组合物能提供上述性能的理想的综合平衡。需

要一种包括水硬性水泥如波特兰水泥的涂料或灰泥混合组合物，它可以以两组分体系进行包装，接着贮存和运输到应用工地，现场使两组分与水混合，以提供具有良好适用期的涂料组合物，而且在应用后，该组合物能快速演变，最终为波特兰水泥混凝土或金属基体提供具有良好耐化学性能和抗热冲击性能的涂层。

本发明提供了一种由聚合物改性的水泥组合物作为涂料组合物，用来刷涂和抹涂波特兰水泥混凝土和金属，例如用来修复被腐蚀的桥面和被化学损害的地板。本发明的由聚合物改性的水泥组合物通过了热冲击试验，甚至高温循环，而传统的环氧基聚合物水泥组合物则未能通过高温循环试验。由聚合物改性的水泥组合物可以以双组分形式进行配制，涂料组合物由两种可单独混合、贮存并运输到远处施工工地的贮存稳定的组分混合制成，在施工工地，它们可以与水在传统设备中混合，得到一种适用期长、粘度低，并且可方便快速地涂到基体上的液态涂料组合物。涂在并固化在基体上的液态、未固化的组合物的厚度可以在宽的范围内变动，涂层可薄至0.05cm，厚至5.0cm，并且固化快速彻底。与未改性的组合物相比，所述的固化的水泥组合物具有较大的极限强度，良好的耐化学性能，尤其是耐酸液和耐有机溶剂的性能，并且造价低于基于环氧树脂的聚合物混凝土。

本发明的由聚合物改性的水泥组合物包括：

（a）至少一种水硬性水泥；

（b）至少一种耐碱、成膜的合成聚合物胶乳，所述的聚合物胶乳包括脲基官能基团；

（ｃ）一种环氧固化剂，所述的环氧固化剂可溶解于或分散于水中；和

（ｄ）至少一种液态环氧树脂。

与未经改性的水泥组合物相比，本发明组合物具有高的极限强度和耐化学性能。优选的是，聚合物胶乳固体、环氧树脂和胺固化剂之和（即，总的有机固体）与水硬性水泥的重量比为约０．１－０．３。聚合物胶乳的玻璃化转变温度最好为约０℃－３０℃。

在本发明的一个推荐的实施方案中，采用Ⅰ型波特兰水泥作为水硬性水泥。

在本发明的另一个推荐的实施方案中，使用Ⅲ型波特兰水泥，并且组合物中包括一种促凝剂，选自含有钠离子的促凝剂，如碳酸钠或氢氧化钠。该水泥组合物具有波特兰水泥组合物典型的早期强度，而且与未由聚合物改性的传统的水泥组合物相比，它还提供了高的极限强度和耐化学性能。

本发明的水泥组合物属于的类型在该领域有时被称作“灰泥”“顶面涂料”或“罩面涂料”。这种材料以及它们的应用在Ｐ．Ｍａｓｌｏｗ著的Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｍａｔｅｒｉａｌ Ｆｏｒ Ｃｏｎｓｔｒｕｃｔｉｏｎ（Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅｓ Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ Ｃｏ．，Ｆａｒｍｉｎｇｔｏｎ，ＭＩ１９７４）一书有综述。它们是“聚合物改性的混凝土”意指，作为混合物，它们确实包括波特兰水泥或其他水硬性水泥。但是，它们不同于“聚合物混凝土”，“聚合物混凝土”是由一种乙烯基单体如甲基丙烯酸甲酯通过原地本体聚合反应制成的。

本发明的水泥组合物包括具有脲基官能团的合成聚合物胶乳。尽管可以采用任何类型的具有脲基官能团的，可干燥成强硬耐水薄膜的胶乳，但是，本发明涂料组合物中采用的合成聚合物胶乳最好选自丙烯酸聚合物胶乳，苯乙烯／丙烯酸共聚物胶乳，苯乙烯／丁二烯共聚物胶乳，丙烯腈／丁二烯聚合物胶乳，氯化的乙烯基聚合物胶乳和疏水性的乙酸乙烯酯共聚物胶乳。

“丙烯酸聚合物胶乳”意指由单体聚合制得的聚合物胶乳，所述单体主要包括可聚合单体包括丙烯酰基（$-COCH=CH_2$）或甲基丙烯酰基（$-COC(CH_3)=CH_2$），更具体地讲，所述单体包括大于80%（重量）的（甲基）丙烯酸单体（基于总单体重量）。“疏水性”乙酸乙烯酯共聚物胶乳意指那些乙酸乙烯酯共聚物胶乳，例如乙烯／乙酸乙烯酯共聚物胶乳，该共聚物胶乳干燥后形成耐水薄膜，而由乙酸乙烯酯均聚物胶乳形成的薄膜对水敏感。当聚合物胶乳准备与胺包装时，例如当制备两组分“物系”中的一组分时（后来，两组分在工地与所需水硬性水泥和水混合，得到本发明的涂料组合物），优选一种耐碱聚合物胶乳，例如，一种丙烯酸、苯乙烯／丙烯酸或苯乙烯／丁二烯聚合物胶乳。也可以采用在配制（即，混合）时相互混溶的不同聚合物胶乳的混合物。也可以采用在干燥时热力学上相容的聚合物胶乳的混合物，即在干燥过程中相不分离的混合物。

含有脲基官能团丙烯酸聚合物胶乳的本发明组合物尤其有用，原因是用不含有脲基官能团的丙烯酸聚合物胶乳制备的水泥组合物，适用期短而不实用。

用于本发明的聚合物胶乳可借助本领域已知技术来制备，例如悬浮聚合，界面聚合或乳液聚合。从烯属不饱和单体制备胶乳聚合物颗粒的水分散液的乳液聚合技术，在聚合物领域是熟知的，也可采用任何普通的乳液聚合技术，例如一步和多步间歇法和连续法。若需要，可制备单体混合物并可逐步地加入聚合反应容器中。在聚合反应过程中，可以例如通过改变加入容器中的单体组成来改变聚合反应容器中的单体组成。一步和多步聚合技术均可采用。可以利用种子聚合物乳液来制备胶乳聚合物颗粒，以控制由乳液聚合反应产生的颗粒的数目，如本领域所知。胶乳聚合物颗粒的粒径可以通过调节初始表面活性剂的用量来控制，如本领域所知。D．C．Blackley 在Emulsion Polymerization（Wiley，New York，1975）一书中详细讨论了聚合物胶乳的制备方法。

通过在聚合反应混合物中加入可形成胶束的稳定表面活性剂来阻止胶乳聚合物颗粒的凝聚。一般情况下，通过本领域中已知的一种或多种表面活性剂如阴离子或非离子型表面活性剂或它们的混合物，来稳定胶乳颗粒在乳液聚合反应过程中的生长。McCutchen's Detergents and Emulsifiers（MC Publishing Co. Glen Rock.NJ，年刊）一书给出许多适于乳液聚合反应的表面活性剂的例子。也可以采用其他类型的稳定剂如保护胶体。

水泥组合物最好包括足够量的非离子型表面活性剂，以为液态

组合物提供适当的适用期。在聚合反应过程中可以加入部分该非离子表面活性剂，以使聚合物胶乳具有特定的性能。例如，在某一具体的聚合反应过程中，可以加入主要量的非离子型表面活性剂以提高聚合物胶乳的稳定性。此外，也可以在聚合反应完成后的某一时刻加入需要量的非离子型表面活性剂。

可用于本发明水泥组合物中的聚合物胶乳的例子包括由烯属不饱和单体聚合而制得的聚合物胶乳，所述的烯属不饱和单体例如有α－、β－烯属不饱和单体，包括苯乙烯，丁二烯，α－甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯基萘，乙烯，乙酸乙烯酯，一种有支链的烷烃羧酸乙烯酯，氯乙烯，偏氯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，（甲基）丙烯酰胺，（甲基）丙烯酸的各种（C_1－C_{20}）烯烃酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯，（甲基）丙烯酸正丁基酯，（甲基）丙烯酸异丁基酯，（甲基）丙烯酸2－乙基己基酯，（甲基）丙烯酸环己基酯，（甲基）丙烯酸正辛基酯，（甲基）丙烯酸正癸基酯,（甲基）丙烯酸正十二烷基酯，（甲基）丙烯酸十四烷基酯，（甲基）丙烯酸正戊基酯，（甲基）丙烯酸新戊基酯，（甲基）丙烯酸环戊基酯，（甲基）丙烯酸月桂基酯，（甲基）丙烯酸油酰基酯，（甲基）丙烯酸棕榈基酯和（甲基）丙烯酸硬脂酰基酯；其他的（甲基）丙烯酸酯，例如，（甲基）丙烯酸异冰片基酯，（甲基）丙烯酸苄基酯，（甲基）丙烯酸苯基酯，（甲基）丙烯酸2－溴乙基酯，（甲基）丙烯酸2－苯基乙基酯，和（甲基）丙烯酸1－萘基酯；（甲基）丙烯酸的烷氧基烷基酯，例如，（甲基）丙烯酸乙氧基乙基酯；烯属不饱和的二－和三羧酸及酸

酐的单一和二烷基酯，例如，马来酸乙基酯，富马酸二甲酯，乌头酸三甲基酯，和衣康酸甲基乙基酯。在本发明说明书和权利要求书中，“（甲基）丙烯酸酯”意指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”。

烯不饱和单体也包括至少一种多烯属不饱和单体，以提高分子量和交联聚合物。可采用的多烯属不饱和单体的例子包括（甲基）丙烯酸烯丙基酯，二（甲基）丙烯酸三丙二醇酯，二（甲基）丙烯酸二甘醇酯，二（甲基）丙烯酸乙二醇酯，二（甲基）丙烯酸1，6－己二醇酯，二（甲基）丙烯酸1，3－丁二醇酯，二（甲基）丙烯酸（聚亚烷基）二醇酯，邻苯二甲酸二烯丙基酯，三（甲基）丙烯酸三甲基醇丙烷酯，二乙烯基苯，二乙烯基甲苯，三乙烯基苯，和二乙烯基萘。

在本领域中，已知脲基官能团和硫代脲基官能团的可聚合单体可作为聚合物胶乳粘合剂和涂料组合物的粘合促进单体。通过在聚合物胶乳聚合的单体混合物中引入一个或多个可共聚的脲基官能团单体，而在聚合物胶乳中引入脲基。另一种作法是，在聚合反应之后，通过对聚合物胶进行化学改性而引入脲基或硫代脲基，例如在US3，300，429和4，248，754中所述。

可共聚的脲基和硫代脲基官能团单体的例子包括烯属不饱和单体例如马来酸β－（N，N′－亚乙基脲基）乙酯，富马酸β－（N，N′－亚乙基脲基）乙基酯，富马酸甲基β（N，N′－亚乙基脲基）乙基酯，富马酸乙基β－（N，N′－亚乙基脲基）乙基酯，（甲基）丙烯酸β－脲基乙基酯，N－羟甲基－N′－甲基

丙烯酰氧基乙基脲，（甲基）丙烯酸β－硫代脲基丙基酯，β－脲基乙基乙烯基醚，β－脲基乙基乙烯基硫化物，5－脲基戊基硫化物，N－乙烯基－N，N′亚乙基脲，N－乙烯基－N，N′－亚乙基硫代脲，N－乙烯基硫代丙基－N，N′－亚丙基脲，N－（β－（甲基）丙烯酰氨基乙基）－N－羟甲基－N，N′亚乙基脲，N－（3－丙烯酰氧基丙基）－N，N′－三亚甲基脲，（甲基）丙烯酰氧基乙基－N－亚乙基脲，N－〔β（α－（甲基）丙烯酰氧基乙酰氨基）乙基〕－N，N′－亚乙基脲，N－〔β－（α－羧甲基丙烯酰氨基）乙基〕－－N－羟甲基－N，N－亚乙基脲，N－（β－（2－氧代－1－六羟基嘧啶基）丙基〕马来酰亚胺，N－〔β－（β－羧基酰氨基）－乙基〕亚乙基硫代脲，N－二甲基－氨基乙基－N′－乙烯基－N，N′－三亚甲基硫代脲，氨基烷基脲与马来酐连续反应的加成物；2－羟乙基亚乙基脲、马来酐和1，2－环氧丙烷的加成物，2－羟乙基亚乙基脲、1，2－环氧丙烷与烯丙基缩水甘油醚的加成物，2－氨基乙基乙撑脲依次与新癸酸的缩水甘油醚和烯丙基缩水甘油醚的反应产物；N－乙基－β－（乙撑脲基）琥珀酸的乙烯酯、烯丙酯和甲基烯丙酯；N－β－（烯丙基氨基）乙基乙撑脲、烯丙基（β－1－乙撑脲基）乙基碳酸酯、N－（β－1－乙撑脲基）乙基烯丙氧乙酰胺、烯丙基N－甲基－N－β－（1－乙撑脲基）乙基氨基甲酸酯、碱性加合物1，3－二〔2－（2－氧－1－咪唑烷基）－乙基〕脲和烯丙基缩水甘油醚等。本发明组合物中使用的聚合物胶乳以每100克聚合物胶乳固体含有约0．002－0．006摩尔

脲基官能团为宜，并且该聚合物胶乳的聚合单体为每１００克聚合物胶乳固体含有约０．００２至０．００６摩尔的脲官能基的单体为宜。

在可制成用于本发明的合成聚合物胶乳的单体混合物中还可含有少量其它类型的可共聚单体。例如，可使用少量这类酸官能基可共聚单体，用以提供胶体稳定性。酸官能基可共聚单体的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和β－丙烯基氧丙酸等。也可包括不少量带有其它类型官能团的可共聚单体，如可促进粘合的单体。

可以使用的合成聚合物胶乳的例子包括丙烯酸共聚物胶乳，如丙烯酸丁酯／甲基丙烯酸甲酯／酸的共聚物胶乳和丙烯酸乙酯／甲基丙烯酸甲酯／酸的共聚物胶乳；乙酸乙烯酯均聚物和包括乙烯／乙酸乙烯酯共聚物胶乳、苯乙烯／丁二烯共聚物胶乳等在内的共聚物胶乳。

在本发明一推荐的实施方案中，使用了一种丙烯酸乳液共聚物，该共聚物由以下单体聚合而成，４５．６％（重量）的丙烯酸丁酯，５２．４％（重量）的甲基丙烯酸甲酯、１％（重量）的脲官能基甲基丙烯酸酯和１％甲基丙烯酸。该共聚物是按逐渐加热的方法，以过硫酸盐作为引发制备而成（见“Emulsion Plymerization of Acrylic Polymers” Rohm and Haas Co., Philadelphia, PA）。计算的该聚合物胶乳的玻璃化转变温度为１０℃至１６℃。

通常，适宜的聚合物胶乳能干燥后制成结实的耐水薄膜。为了

避免本发明的涂料组合物干燥时龟裂，该合成聚合物的玻璃化转变温度（Tg）低于约30℃为宜，当使用丙烯酸丁酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物时，Tg低于约25℃为宜。也可使用玻璃化转变温度大于约25℃和比丙烯酸丁酯／甲基丙烯酸甲酯共聚物亲水性强的合成聚合物，在成膜过程中，水在其中起加强增塑的作用。

当此涂料组合物用于室内地板施涂时，为了使固化的涂料组合物的压缩强度达到最大，对准备这样施涂的涂料组合物或表层组合物而言，聚合物胶乳的玻璃化转变温度约大于0℃为宜。在“Chemical Materials For Construction”（卷2，P.Maslow著）一书中对此类物质的室内地板施涂做了全面的描述。

涂料组合物中有机固体总量的约60－75%（重量）是合成聚合物胶乳为宜，其余是环氧树脂、胺官能基固化剂等。

胶乳聚合物固体与环氧树脂和环氧固化剂之和之间的重量比为约60：40至75：25为宜，为约70：30至75：25更好。

本发明的组合物含有至少一种环氧树脂。在施涂该涂料组合物的温度下，该环氧树脂是液体较好。可在本发明的涂料组合物使用的环氧树脂包括平均含有一个以个环氧基的环氧树脂。可使用的环氧树脂的例子包括表氯醇与双酚A或双酚F的反应产物、表氯醇与苯酚（或取代苯酚）和甲醛的反应产物之间反应制成的环氧化酚醛清漆树脂；表氯醇和脂族多元醇如丙三醇、1，4－丁二醇、聚（氧亚丙基）二醇或类似的多元醇组分的反应产物。也可使用这种

树脂的混合物。一种适用双酚A型环氧树脂是Shell Chemical 横Co.出售的Epon® 828树脂。也可使用环氧树脂的混合物，包括其与活性环氧官能基稀释剂的混合物。

环氧树脂可直接与水凝水泥和任何砂石或细颗粒填料相混合，用作制备本发明涂料组合物的干组分。干组分可分别包装贮存，然后装运到待施涂涂料组合物处。含有环氧树脂的干组分可在此与含有胺官能基环氧固化剂的“湿”组分相混合。环氧树脂液体即可直接与水凝水泥、砂子等混合，又可选用常规的乳化方法将其乳化后再混合。

事实上任何含有活泼氢作为伯或仲取代基的多官能胺均可在本发明的涂料组合物中用作胺官能基环氧固化剂。胺官能基环氧固化剂的例子包括乙二胺、二乙胺三胺、三乙撑四胺、聚氧亚丙基胺（如Jeffamine® D-230）、胺官能基丙烯酸树脂（如U.S.4，120，839所述）、改性脂族多元胺（如Ancamine® 1922和Ancamine® 2021）、环脂族曼里期碱（如Ancamine 1732）、改性环脂族多元胺（如Ancamine 1955）、三甲基己二胺、异佛尔酮二胺和四乙撑五胺。还可使用胺官能基环氧固化剂的混合物。本发明推荐的环氧固化剂是Jeffamine D-230，一种齐聚的氧化丙烯二元胺。较好的胺官能基环氧固化剂的选择应使混合的涂料组合物具有足够的适用期和够低的粘度，以便于在基材上施涂该流体涂料组合物。由于具有适宜的适用期和够低的粘度，推荐使用乙二醇和二元胺齐聚物和丙二醇的二元胺齐聚物。

早硬改性是本发明的涂料组合物的一项重要而有益的性能。水硬性水泥的硬化被认为对早硬改性有控制作用。

本申请说明书和权利要求中所使用的“水硬性水泥”这一表达方法意指包括所有氧化钙、氧化硅和氧化铝的化学组合或氧化钙与氧化镁、氧化硅及氧化铝和氧化铁（例如，氧化镁可代替一部分氧化钙，氧化铁可代替一部分氧化铝）的化学组合，即通常所谓的水硬性水泥。水硬性水泥包括石灰渣水泥、火山灰水泥、天然水泥、波特兰水泥、白水泥、和高铝水泥。火山灰水泥包括由熟石灰和磨碎的高炉矿渣制成的矿渣水泥。由于其优越的强度特性，一般在天然水泥中优选的水泥是波特兰水泥。除原有的建筑级波特兰水泥或其它水硬性水泥外，在本发明中还可使用诸如高早硬水泥、耐热水泥和慢固水泥等改性天然水泥和波特兰水泥。波特兰水泥中，ASTM Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ型均可使用。但在本发明一推荐的实施方案中，优选Ⅲ型波特兰水泥，而在另一推荐的实施方案中，则优选Ⅰ型波特兰水泥。

本发明组合物的有机组分会延缓水硬性水泥的固化。可通过向涂料组合物中添加水泥固化促凝剂来改善此延缓作用。水硬性水泥固化促凝剂在本领域是众所周知的。

推荐使用诸如碳酸钠或氢氧化钠等含钠离子的促凝剂，这是因为已经发现，含钠离子固化促凝剂的存在可令人意外地加速强度的改善。

本发明的水泥组合物还可任意地含有胺官能基或环氧官能基的硅烷。

适宜的胺官能及环氧官能基硅烷的例子包括N－（２－氨基乙基）－３－氨基丙基三甲氧基硅烷、N－（２－－基乙基）－３－氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、（氨基乙基氨基甲基）苯基乙基三甲氧基硅烷、４－氨基丁基二甲基甲氧基硅烷、４－氨基丁基三乙氧基硅烷、N－２－氨基乙基－３－氨基丙基三（２－乙基己氧基）硅烷、对－氨基苯基三乙基硅烷、３－氨基丙基二甲基乙氧基硅烷、３－氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、３－氨基丙基三乙氧基硅烷、３－氨基丙基三甲氧基硅烷、二亚乙基三胺丙基三甲氧基硅烷、环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷、二（３－环氧丙烷丙基）四甲基二硅氧烷、３－环氧丙烷丙基二甲基乙氧硅烷和（３－环氧丙烷丙基）甲基二乙氧基硅烷。可将硅烷直接加在水泥组合物的混合物中。另外还可在将硅烷加到水泥组合物混合物中之前预先将其分散或溶解在水或甲醇等溶剂中。也可使用硅烷的混合物。所用硅烷的用量与涂料组合物中使用的填料的类型和比例有关。基于水凝水泥固体重量计，水泥组合物中硅烷的用量至少为约０．１％（重量）为宜。硅烷提高了固化水泥组合物的耐酸性，但却有延迟固化的迹象。

通常是将砂子或较大的集料加在水泥组合物中较为有利。水泥组合物中也可含有砂子和集料，以降低成本或提供所需要的性能。砂子或集料的特性取决于水泥组合物的预期用途。对砌筑材料或灰膏而言，可使用任何小颗凿尽寸的砂子，优选的是平均粒径为１毫米或更小的砂子。另一方面在对固化水泥组合物有严格要求的情况下，如在于现有混凝土地板上施涂水泥帖补的情况下，使用中等平

均粒径的分级的“Best”砂和“Ottawa”砂或这两者的混合物更有利。Best砂是所谓的“尖粒”型砂，而Ottawa 砂则是所谓的“圆粒”型砂。

本发明涂料组合物中包括的砂子的例子有：Ottawa 20－30目砂（ASTM C190，Fisher Scientific Co.出售，Pittsburgh，PA）、MDC #2砂和70目砂（MDC Industries，Philadelphia，PA出售）和GS gray砂（Stonhard，Inc.，Maple Shade，NJ出售）。可使用大粒径填料的混合物使有机粘合剂的比例降到最低，同时保持泥浆具有良好流变性质。在本发明一推荐的实施方案中，本发明的水泥组合物含有约20－40%（重量）的由平均尺寸为约0.1－0.25毫米的角状颗粒构成的砂子，如MDC 70目砂，约20－40%（重量）的平均尺寸约0.5－1.0毫米的圆形颗粒构成的砂子，如Ottawa 20－30目砂、约20－40%（重量）的由平均尺寸为约1－3毫米的角状颗粒构成的砂，如MDC #2砂和约20－40%（重量）的水凝水泥。

一般所要使用的砂的特性决定了固化水泥组合物的用途。对于地板施涂而言，可使用“Ottawa”砂、“MDC 70”砂和“MDC #2”砂及其混合物等中等颗粒尺寸的分级砂最为有利。在这类中等分级砂中，细砂都已除去，砂的筛分尺寸可在很宽的范围内变化。

除砂子之外，还可使用研磨玻璃、刚石粉、硅藻土、研磨矿渣、细砂砾、暗色岩（trap rock）及类似的集料。

砂与水泥的比值（以重量为基准）可在约2比1到约4比1的范围内变化。

如果需要，本发明的涂料组合物还可另外含有细颗粒尺寸的矿物质作为填料。例如可使用细颗粒尺寸的氧化硅。本申请说明书和权利要求书中使用的“细颗粒尺寸填料”是指颗粒尺寸加权平均小于约50微米的填料。可使用的细颗粒尺寸填料的例子包括Smith Chemical & Color CO.，Jamaica，NY出售的120，325和400目的氧化硅；Imsil® 无定形氧化硅（Illinois Minerals Co.，Cairo IL出售）；Thompson，Weinman & Co.，Cartersville，GA出售的Duramite碳酸钙；和Pfizer Corp.，Easton，PA出售的#1重晶石（硫酸钡）。细颗粒尺寸填料有助于固化涂料组合物的压缩强度的提高，通常压缩强度与颗粒尺寸是成反比的关系。但如果所用填料的颗粒尺寸作用太细，得到的涂料组合物或灰泥对简单施涂来说可能会变得太粘稠了。细颗粒填料与涂料组合物固体之间的重量比需根据所用细颗粒尺寸填料的颗粒尺寸、涂料的流变性能的要求和填料的化学特性来决定。

可用常规方法和设备混合本发明水泥组合物的各组分。优选的是首先制备、包装和贮存两个是间组分，然后运送到使用现场，在此将其与水按比例混合在一起制成水泥组合物。两组分之一优选为

含有细颗粒尺寸填料、其它大颗粒尺寸砂或集料等填料（如果有的话）、水硬性水泥和液体环氧树脂的“干混物”。可使用混合颗粒状矿物质的常规设备，诸如螺旋桨混合机或转鼓共混器混合这些组分。较好的是首先将任选的大颗粒尺寸填料加到混合器中，并混入液体环氧树脂。彻底混合后，连同细颗粒尺寸填料一起，混入水硬性水泥，持续混合，直至形成“干混物”。推荐这一加料过程是为了避免先使环氧树脂与水凝水泥或另一细颗粒尺寸物质混合时易于出现的形成结块的现象。

第二种成分或“湿混合料”最好包含聚合胶乳、胺官能团环氧固化剂、任选的环氧基。硅烷或胺基硅烷，并且可使用任一常规低剪切的液体搅拌设备制备，密切注意以防切变导致聚合物胶乳的凝结或失稳。

本发明的涂料组合物最好包括含有钠离子的加速水硬性水泥的固化过程的促凝剂。优先选用碳酸钠或氢氧化钠。促凝剂的用量最好足以加速水硬性水泥的固化。例如，碳酸钠的用量可为水硬性水泥的0.5 %（重量），氢氧化钠的用量可为水硬性水泥的2.0 %（重量）。这些促凝剂既可包含在湿混合料中也可包含在干混合料中。

如果干混合料和湿混合料已分别制得，根据聚合物胶乳中固体也即湿混合料中固体的含量，需要在施工现场加入额外的水与干混合料和湿混合料掺合，以为水硬性水泥固化提供足够水分。水硬性水泥充分固化所需的水与水硬性水泥的比值，取决于水硬性水泥的性质、干混合料中水泥的含量、使用的性质即所涂敷液态涂料组合物的厚度和施工现场的环境条件等。液态水泥涂料组合物的流变学性能、以

及应用方式（例如，用瓦刀抹灰还是喷枪喷涂）、是否使用了屏障涂层或覆盖材料来延缓蒸发造成的失水、以及工艺中所知的类似因素。一般说来，总水分的最佳含量可用简单的实验确定。作为目前一个最佳实施方案，总水量与波特兰水泥的重量比约为0．4－1。

如果需要，湿混合料还可包括其他成分，例如少量的消泡剂；对有机组分的防护剂如杀真菌剂和抑细菌剂；紫外线稳定剂；着色剂例如有色颜料和染料，增厚剂如聚电解质和纤维素增厚剂；流变控制剂如缔合增厚剂之类；助溶剂；调节固体物量的外加水，诸如此类。

本发明的组合物可用于多种目的。例如，它们可作为粘合涂料或粘合剂将新的波特兰水泥混凝土粘结到已有的混凝土上，如在已有的混凝土地板上覆盖一层新混凝土；修复已有的混凝土构件的裂缝时作为灌浆；作为粘合剂将新的波特兰水泥混凝土与加强钢筋或钢板粘合，如在预应力或后加拉力的构件中应用；作为灌缝粘合料将组合件、板或这一类物件粘合到墙上形成装饰效果；作为混凝土结构如堤坝、桥面、桥墩、高压线塔、楼房以及类似物体的保护性覆盖层以使其不致暴露在外界。这些组合物还可用在有化学侵蚀的地方作地板上的涂层或旧、新混凝土、金属、木质地板的外层，如在化工厂、炼油厂、电镀厂等遇到酸的地方，以及食品加工厂，软饮料灌装厂，肉食罐头厂，牛奶厂等会遇到有机酸碱的地方。另外，这些涂料组合物还可作为石料及混凝土建筑的立面和雕刻之类的保护层以防它们被酸雨降解。一般来说，本发明的涂料组合物可

涂覆的厚度范围很大，依应用的要求而定。

下面的实施例，解释了本发明的组合物和方法，有助于本领域普通技术人员实施本发明。但是，本发明绝不限于这些实施例。

除非另有说明，在下面例子中给出的所有百分比和份数都均指重量而言。除在下面另外说明，均采用下述的实验步骤。

抗压强度按如下确定：湿涂料混合物装入12.7毫米（1／2英寸）立方模中，12－24小时后脱模，实验前在室温条件下老化。立方块用Versa－Londer 900型（Soiltest，股份有限公司，Lake Bluff IL）的压力负荷机，PR－60测力环进行试验。负荷速率是2毫米／分（0.8英寸／分）。

为评估热冲击，涂料组合物被涂覆在混凝土块上，并进行以下冷—热循环试验：

热冲击试验方法

周期	试验条件	待续时间
0	室温	—
1	冷冻, -3°F (-16°C)	16小时
2	室温	8 "
3	冷冻, -3°F (-16°C)	16 "
4	热水, 195-205°F	90 秒
5	室温	8小时
6	冷冻 -3°F (-16°C)	16 "
7	热 225°F烘箱	8 "
8	冷冻 -3°F (-16°C)	16 "
9	热水 195°F-205°F (90-95°C)	1-2 分钟
10	室温	7 3/4 小时
11	冷冻 -3°F (-16°)	16 "
12	热 275°F (135°C)	8 "
13	冷冻 -3°F (-16°C)	16 "
14	室温	7 3/4 "
15	冷冻 -3°F (-16°C)	16 "
16	热 350°F (177°C)	8 "
17	冷冻 -3°F (-16°C)	16 "
18	热 225°F	8 "
19	冷冻 -3°F (-16°C)	16 "
20	室温	8 "

混凝土块（３０４．８毫米×１５２．４毫米（１２英寸×６英寸），预制混凝土产品，Ｌａｎｓｄａｌｅ，宾州（ＰＡ））不经表面处理进行应用。一条长１２７毫米（５英寸），宽２．５４×10^{-2}毫米厚１密耳（ｍｉｌ）的ＭｙＬａｒ 膜置于块的中央，涂层组合物涂敷在２５４毫米×１０１．６毫米（１０英寸×４英寸）的区域。涂料组合物试验前在室温条件下老化至少两个星期，而非加热固化。

实施例1

247.1份重量的MDC－2砂（有角颗粒）（MDC Industries，Philadephia，PA），247.1份重量的Ottawa 20－30目砂（圆颗粒）（Fisher Scientific CO.），与247.1份重量的70目砂（MDC工业公司）置入Hobart K5ss型搅拌机中（Hoarb，Inc.，Troy，OH），低速下混合。11.4份重量的Epon 828液态环氧树脂（.双酚A的二环氧甘油醚，环氧树脂当量为185－192，Shell Chemical Co.，Altlanta，GA）在搅拌砂的过程中逐渐加入，得到的混合物继续搅拌直至树脂在砂中充分分散（约15分钟），然后，247.1份重量的Ⅲ型硅酸盐水泥（Allentown Cement Co.，Allentown PA）加入砂和树脂的混合物，继续混合直至水泥充分分散。当按此添加顺序进行时，，可得均一的无凝块的混合物，但若水泥先于树脂加入时混合物在加树脂时就容易结块。

得到的干性混合物呈现为无明显液体存在的自由流动料。

68.4份重量的聚丙烯酸胶乳由下述单体混合物聚合而成：45.6%的单体混合物（基于丙烯酸丁酯聚合物固体重量），52.4%（重量）的甲基丙烯酸甲酯，1%（重量）的可共聚的脲基官能团单体（每克单体0.005摩尔脲基）和1%（重量）的甲基丙烯酸（胶乳平均粒径为160毫微米，占总固体重量的50.0%）。该聚丙烯酸胶乳与11.4份重量的Jeffam

ine® D－230聚氧化丙稀二胺（分子量约230，得州化学公司，Bellaire，得克萨斯）和2.95份重量的Triton x－405非离子型表面活性剂（70%固体，Rohm and Haas公司费城、宾州）相混合，使用螺旋桨搅拌器，得到PH约为10.3，粘度约为70厘泊的混合物。然后加入0.7份重量的Nopco NXZ消泡剂（Nopco化学分公司，Diamond Shamrock化学公司，Newark，新泽西）和63.9份重量的水得到湿混合料。

139.7份重量的湿混合料加入999.8份重量的干混合料，用瓦刀手工搅拌五分钟，得到本发明的涂料或灰泥组合物。所得的涂料组合物在总固体中含5.0%（重量）的有机物，在湿涂料组合物中含8.68%（重量）的水。水与水泥的重量比为0.40，有机物与水泥的重量比为0.21。

实施例2

重复实施例1的制备方法，不同的是加入12.36份重量（水泥重量的0.5%）的碳酸钠至湿混合料中作为波特兰水泥的固化促凝剂。

实施例3－4

重复实施例1和2制备方法，不同的是用I型波特兰水泥（Allentown水泥公司，Allentown，宾州）代替Ⅲ型波特兰水泥。

实施例1－4的涂料组合物样品均装入12．7mm（1／2英寸）立方模中，立方块18－24小时后脱模，然后在室内老化。立方块的拉压强度作为老化时间的函数在表I给出。结果表明使用III型波特兰水泥及碳酸钠促凝剂能产生高早期强度。表I所示实施例1中热冲击实验的结果表明该组合物具有良好耐热冲击性能。

表　　I

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
水泥类型	III	III	I	I
碳酸钠%[1]	0	0．5	0	9．5
抗压强度(psi)				
1天	870	2920	650	1610
2天	2890	5500	--	--
14天	4800	7500	6800	6800
热冲击实验	经过20个周期	--	--	--

1．重量百分比基于水泥重量

实施例2中涂料组合物的12．7mm方块在室内静置条件下固化14天的耐化学性，在表II给出。与一种常规的胶乳水泥改

性的涂料组合物Acryloid® MC-1834（Rohn and Haas公司，费城、宾州）作比较，它对于有机溶剂和酸水溶液有良好的耐受性。

表 II

抗压强度（psi）

固化条件／暴露环境	实施例2	对照例1
14日，环境条件	6680	4372
固化7日／浸泡7日：		
在水中	4560	2395
在10%柠檬酸中	2850	散开
在10%乳酸中	3080	散开
在二甲苯中	2425	裂开

实施例2中的涂料组合物制成园柱形，厚度6.4 mm，直径3.81mm，拉伸破裂强度为室内环境条件下固化的函数。固化的组合物的拉伸破裂强度与表Ⅲ中常规的胶乳水泥改性剂相比较，当与常规的胶乳水泥改性剂相比时，可见到本发明中的组合物表现较现的强度，水浸后也能较好地保持其强度。

表　　Ⅲ

抗拉伸破裂强度（psi）

固化条件	实施例2	对照例1
14天，环境条件	920	780
干燥7天／水浸7天	680	450

实施例5－7

重复实施例1的制备过程，使用表Ⅳ给出的聚合胶乳和下列干混合料与湿混合料，给出表Ⅴ的涂料组合物。

干混合料

	重量份数
MDC－2　砂[1]	37.07
Ottawa　20－30目砂[2]	37.07
70目砂[3]	37.07
Ⅰ型波特兰水泥[4]	37.07
Epon　828环氧树脂[5]	1.72
	150.0

湿混合物

	配方A	配方B
聚合乳胶（50%）	10.2	10.2
Triton X-405（70%）[6]	0.44	0.44
Jeffamine D-230[7]	0.53	0.53
氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷	0.05	0
Nopco NXZ消泡剂	0.10	0.10
水	6.61	6.61

1．MDC 工业公司，费城，宾夕法尼亚州。

2．Fisher科学公司，匹茨堡，宾州。

3．MDC 工业公司。

4．Allentown 水泥公司，Allentown，宾州

5．壳牌化学公司，亚特兰大，佐治亚。

6．Rohm and Haas Co.，费城，宾州，这个水平代表6%（重量）的表面活性剂固体（基于乳胶固体物）。当聚合胶乳含有在聚合过程中加入的非离子型表面活性剂时，聚合后加入的量可按比例减少。

7．得州化学公司，Bellaire，TX。

8．Petrarch Systems（Huls）Bristol，PA。

9．Nopco化学分公司，Diamond Shamrock公司，Newark，NJ。

表 Ⅳ

单 体 混 合 物

聚合胶乳	丙烯酸丁酯	甲基丙烯酸甲酯	甲基丙烯酸	脲官能基单体
A[1]	50	48.5	1.5	0
B[2]	45.5	53.2	1.3	0
C[3]	45.6	52.4	1	1
D[4]	45.6	52.4	1	1

1．加6%（重量）的Triton X－405非离子型表面活性剂（基于单体重量）。

2．加0.4%（重量）的月桂基硫酸钠阴离子表面活性剂（基于单体重量）。

3．0.4%（重量）的月桂硫酸钠；脲官能基单体每克含0.004摩尔脲官能团。

4．0.4%月桂硫酸钠；脲官能基单体每克含0.005摩尔脲基官能团。

聚合物胶乳中脲官能基的存在，对于用表ⅠⅤ和配方A、B中的胶乳制备的涂料组合物的适用期有何影响，已在表Ⅴ中列出。适用期定义为从混合干、湿混合料开始，直到制得湿的涂料组合物失去流动性为止所经过的时间。在失去流动性以后，涂料组合物变干并易于粉碎。不囿于某一特殊的解释或理论的话，这种现象据认为同二价离子的絮凝引起的胶体稳定性丧失有关。正如我们在表Ⅴ中给出的数据所看到的，聚合物胶乳中脲官能基团的存在意外地使得涂料组合物有了预想不到的长适用期。

表　　Ⅴ

实施例	涂料配方	胶乳	X－405固体物占胶乳固体物重量的%	涂料适用期（分钟）
实施例5	A	C	6[1]	30以上
实施例6	A	C	6[1]	30以上
实施例7	B	C	6[1]	30以上
对照例2	A	A	6[2]	3以下
对照例3	A	B	6[1]	约为5
对照例4	A	C	3[1]	3以下
对照例5	A	D	6[1]	30以上

1．Triton® X－405表面活性剂在制备和乳化中和过程中加入

2．Triton® X－405表面活性剂在中和与贮藏之后加入乳胶。

实施例8－10

重复实施例1的制备过程，使用聚合物胶乳D和配方B，不同的是另外加入或0．5%（基于水泥的碳酸钠或2．0%（基于水泥）的氢氧化钠至湿混合料中制得实施例9和10。实施例8用聚合胶乳D和配方B，但不加促凝剂。拉伸断裂强度在环境固化下一天后测量，测量的结果如表VI所列。正如在表VI所示，不论加入碳酸钠还是氢氧化钠都可显著加速涂料组合物的固化。

表　　VI

实施例	促凝剂	拉伸断裂强度(psi)
8	没有	97
9	0．5%碳酸钠	180
10	2．0%氢氧化钠	396

对本发明的组合物和工艺方法中的各个实施例，可在其细节上施以各种各样的改动，所有这些改动均不超出由后附的权利要求书限定的本发明的精神和范围。