

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 24/08

C04B 20/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95120237.5

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1070826C

[22] 申请日 1995.12.7

[21] 申请号 95120237.5

[30] 优先权

[32] 1994.12.8 [33] JP [31] 330467/1994

[73] 专利权人 国峰工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 川口祐司 长冈智范

中村武司 菊池弘

[56] 参考文献

US4209568 1980. 6. 24 E02D27/40

US4756851 1988. 7. 12 B01B3/20

US5116413 1992. 5. 26 C08L1/00

US5358664 1994. 10. 25 B01J13/00

审查员 苗 强

[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 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 可塑性防水材料

[57] 摘要

本发明提供一种可塑性防水材料,此防水材料具有优良的防水性能,经时稳定性及自行密封性,且热稳定性优良,具有粘土状的可塑性,其作业效率良好,是适用于防水工程的水膨润性防水材料,它由(i)10—60重量%凝胶化基油及(ii)40—90重量%的至少一种选自具有水膨润性的天然或合成粘土矿物所组成,上述凝胶化基油则由(a)对100重量分的油而言,其量为10—100重量分的脂肪酸,与(b)为了将此脂肪酸制成金属盐时所需的足够量金属氢氧化物或氧化物相混合,并使该混合物进行胶化反应而制得。

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



权 利 要 求 书

1. 一种可塑性防水材料，其特征在于，它由 (i) 凝胶化基油 10-60 重量% 及 (ii) 至少一种选自具有水膨润性的天然或合成粘土矿物 40-90 重量% 所组成，而上述凝胶化基油则由对于油 100 重量份而言，其量为 10-100 重量份的脂肪酸，以及为了将此脂肪酸制成金属盐时所需的足够量的金属氢氧化物或氧化物相混合，并使该混合物进行凝胶化反应而制得。

2. 如权利要求 1 记载的可塑性防水材料，其中所述的油为矿物油。

3. 如权利要求 1 记载的可塑性防水材料，其中所述的脂肪酸为高级脂肪酸。

4. 如权利要求 3 记载的可塑性防水材料，其中所述的脂肪酸为月桂酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸或蓖麻油酸。

5. 如权利要求 1 记载的可塑性防水材料，其中所述的金属氢氧化物为氢氧化钙。

6. 如权利要求 1 记载的可塑性防水材料，其中所述的具有水膨润性的粘土矿物为至少 1 种选自蒙脱石系粘土及膨润性云母的粘土。

7. 如权利要求 6 记载的可塑性防水材料，其中所述的具有水膨润性的粘土矿物为膨润土。

8. 一种复合防水材料，其特征在于，它是通过在具有吸水性及热稳定性的可塑性防水材料的表面上设置水溶性物质的皮膜而

形成的，所说的可塑性防水材料，由 (i) 凝胶化基油 10-60 重量% 及 (ii) 至少一种选自具有水膨润性的天然或合成粘土矿物 40-90 重量% 所组成，而上述凝胶化基油则由对于油 100 重量份而言，其量为 10-100 重量份的脂肪酸，以及为了将此脂肪酸制成金属盐时所需的足够量的金属氢氧化物或氧化物相混合，并使该混合物进行凝胶化反应而制得。

说 明 书

可塑性防水材料

本发明涉及一种可塑性防水材料，具体地说，涉及一种具有高防水性、经时稳定性、自行密封性、热稳定性及所谓粘土状可塑性，且作业效率良好，可作为防水工程、修补等用水膨润性防水材料。

以往土木工程、建筑物的地下构造部分在混凝土接缝处、施工工程之连接处等均用沥青系、橡胶系、树脂系密封剂，以防止接合部位漏水。其他亦有用水泥类、蒙脱石类制品作为防水材料的。在蒙脱石类制品方面，使用具有吸水膨胀性的膨润土制品已为众所周知。例如将膨润土直接以粉末或粒状物的状态施工使用，或将膨润土粉末或粒状物掺合在瓦楞纸或无纺布中制成防水板或防水片来使用。然而，这些已知密封剂在施工性及长时间保持防水效果两方面皆无法达到。

以往的有机系防水材料，亦即沥青系、橡胶系、树脂系等密封剂会因放置环境之温度变化而硬化，或因土中细菌的分解等因素而导致防水功能随时间增长而降低，其材质难以保持初期的防水效果。再者，施工后需要保养之防水材料方面，由于从施工完成至完全干燥需要一定时间，故施工时及施工后的气候影响也成问题，作业上有种种的限制。此外，沥青系、橡胶系、树脂系、水泥系的防水材料均无自行密封性。

另一方面，由粉末或粒状膨润土所制成的蒙脱石系防水材料虽

然在防水性、长期稳定性方面很优异，并且具有吸水膨胀自行密封性，但存在施工性差的问题。此外，以往亦有含有膨润土、使用凝胶化剂且制成油灰状的防水材料的专利申请（特开昭 55—42291 号）然而，此种防水材料在 100°C 左右的温度下要变成液状，或者即使不液化，其稠度也显著升高，而且热稳定性差。

本发明的目的在于提供一种具有高度防水性、长期稳定性、自行密封性，同时热稳定性优异，而且具备粘土状可塑性，能够可逆地成形，施工性亦优良的防水材料。

发明人等针对上述课题进行各种研究之结果，发现可利用一定量的脂肪酸与大致相当量的金属氢氧化物或氧化物在油中反应，使之凝胶化而制得凝胶化基油（反应凝胶），并用 10—60 重量%之凝胶化基油与 40—90 重量%具有水膨润性的粘土相配合，从而获得具有高度防水性、长期稳定性、自行密封性及热稳定性的防水材料，而且该防水材料呈油灰（putty）状，能够可逆地形成所希望之形状，且容易维持此种形状，施工性方面也很优异。本发明正是基于这种发现而完成的。

也就是说，本发明提供了下列可塑性防水材料系列：

(1) 一种可塑性防水材料，其特征是由 (i) 凝胶化基油 10—60 重量%及 (ii) 至少一种选自具有水膨润性的天然或合成粘土矿物 40—90 重量%所组成，而上述凝胶化基油是由：对于 100 重量份之油而言，其量为 10—100 重量份的脂肪酸以及为了将此脂肪酸制成金属盐，所需要的足够量的金属氢氧化物或氧化物相混合，并使该混合物进行凝胶化反应而制得。

(2) 上述 (1) 项记载的可塑性防水材料，其中所述的油为

矿物油。

(3) 上述 (1) 项记载的可塑性防水材料，其中所述的脂肪酸为高级脂肪酸。

(4) 上述 (3) 项记载的可塑性防水材料，其中所述的脂肪酸为月桂酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸或蓖麻油酸。

(5) 上述 (1) 项记载的可塑性防水材料，其中所述的金属氢氧化物为氢氧化钙。

(6) 上述 (1) 项记载的可塑性防水材料，其中所述的具有水膨润性的粘土矿物为至少一种选自蒙脱石系粘土及膨润性云母的粘土。

(7) 上述 (6) 项记载的可塑性防水材料，其中所述的具有水膨润性的粘土矿物为膨润土。

(8) 一种复合防水材料，其特征在于，它是通过在具有吸水性及热稳定性的可塑性防水材料的表面上设置水溶性皮膜而形成的。

(9) 上述 (8) 项记载的复合防水材料，其中所述的可塑性防水材料为上述 (1) 项记载的可塑性防水材料。

以下详细说明本发明。

在本发明的防水材料中，使用至少 1 种选自具有膨润性的天然或合成粘土矿物的粘土。这些粘土可以使用由未改性的物质经过改性后而成为亲油性的粘土，以选自膨润土、锂蒙脱石等蒙脱石系粘土及膨润性云母中至少一种为佳，其中，膨润土由于是一种产自天然的无机系粘土，故安全性优异，且不会有被土中微生物分解之情况，因此，得以长久保持防水效果，是一种特别理想的粘土矿

物。在本发明的防水材料中可以单独使用一种或二种以上选自上述粘土矿物的粘土。在本发明的防水材料中，上述粘土的用量为40—90重量%，而以50—80重量%为佳，60—75重量%更佳。由于使用上述的粘土，从而使得该防水材料具有亲水性。

本发明的防水材料是将上述粘土与凝胶化基油按照规定量调配而得，该凝胶化基油是通过使油、脂肪酸及金属的氢氧化物或氧化物与脂肪酸及碱土类金属的氢氧化物或氧化物反应而使之凝胶化而制得的组合物。

所使用之油可为选自矿物油、天然或合成的芳香族烃系油、及天然或合成的脂肪族烃系油所组成的物组中至少一种，其中以矿物油为佳，作为较佳的具体例有，例如芳香族系矿物油。由于矿物油不易被微生物分解，故可通过添加矿油而使防水材料具备长期稳定性。

作为脂肪酸，已知的各种脂肪酸均可使用，但以高级脂肪酸，例如1分子中具有大约10—40个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸为佳，具体的例子有月桂酸、硬脂酸、棕榈酸、油酸、蓖麻油酸等。其中，以大约1分子中具有10—30个碳原子的饱和脂肪酸更佳，特别理想的为月桂酸、硬脂酸及棕榈酸。

在本发明中，将金属（以碱土类金属较理想）的氢氧化物或氧化物与上述脂肪酸一起加入油中，经与脂肪酸反应而制得胶化基油。此反应通常可在加热下进行，反应温度并无特别限制，但以70°C以上为佳，90°C以上更佳。反应时间亦无特别限制，只要能使凝胶化作用充分进行即可。

在本发明中所用的金属氢氧化物或氧化物的具体例子有：氢氧

化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铝等，其中以氢氧化钙、氢氧化铝为佳，而以氢氧化钙特佳。

在本发明的防水材料中，上述凝胶化基油的配合量占 10—60 重量%，但以 20—50 重量%为佳，25—40 重量%更佳。

胶化基油中的油与脂肪酸之比例为相对于 100 重量份油，脂肪酸通常使用 10—100 重量份，25—80 重量份较佳，40—65 重量份更佳。另外，金属氢氧化物或氧化物的使用量并无特别限定，只要按脂肪酸制成金属盐所需的足够量即可。通常，是将金属氢氧化物或氧化物按照化学计量方式和脂肪酸使用，但脂肪酸与金属氢氧化物或氧化物之一方较多一方较少也是可以的。具体地说，金属氢氧化物或氧化物的使用量，按照换算为金属的量，相对于脂肪酸以 0.5—2 当量为佳，更佳则为 0.8—1.5 当量。本发明的防水材料因使用油而具有亲油性，又因使用脂肪酸与金属氢氧化物或氧化物而具备可塑性。

本发明的防水材料是一种由凝胶化基油与粘土混炼而制成具有所谓粘土状可塑性的油灰状物。因此，施工时容易成形为所希望之形状，形状之维持亦容易，是一种作业性良好的防水材料。

本发明的防水材料使用于混凝土接缝处、连接处、补修部位等时，不但可以阻止水之渗入，又可吸收水而发生膨胀。防水材料中由于油的存在，即使在膨润土等粘土所吸收的水多于需要量时，也不会使粘土的不透水层流出外部。因此，将本发明的防水材料连续地施用于接缝处、连接处、修补部位等周围而形成的不透水层能使水长时间地完全阻隔于接缝处、连接处之外。而且，本发明的防水材料在热稳定性方面也很优异。

此外，本发明亦可在可塑性防水材料的表面上设置水溶性物质的皮膜而构成复合防水材料。该复合防水材料无损于其可塑性，而能形成易于使用之形状，而且只要用水润湿，即可在防水材料之间或防水材料与基础物质之间相互粘接，是一种优良的防水材料。

本发明的可塑性防水材料可以根据防水部位的形状及处理、运搬上的方便而成形为适当形状，并在其表面设置水溶性物质的皮膜以获得上述复合防水材料。此种复合防水材料的大小、形状并无特别限制，可以适当选择角柱形、圆柱形等容易处理使用的形状。

上述水溶性物质可以使用天然、合成、半合成的水溶性高分子材料，例如：羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟甲基乙基纤维素、甲基纤维素、纤维素乙酸酯酞酸酯、羟丙基甲基纤维素酞酸酯、瓜耳树胶、低蓖麻豆树胶 (Low castor bean gum)、明胶、黄耆胶、琼脂、淀粉、聚乙烯醇、聚乙烯基乙缩醛、二乙氨基乙酸酯、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物、褐藻酸钠、聚丙烯酸钠、丙烯酸钠/甲基丙烯酸钠共聚物、丙烯酸钠/马来酸钠共聚物、乙酸乙烯酯/马来酸酞钠共聚物、聚环氧乙烷、聚丙烯酰胺系高分子等，其中以聚乙烯醇、甲基纤维素、聚乙烯基乙缩醛为佳。

以这类水溶性物质的薄膜被覆于可塑性防水材料表面或在可塑性防水材料表面涂布水溶性物质的溶液并使之干燥后，即可形成水溶性物质之皮膜。皮膜之厚度以既不会损害于其内部之可塑性，同时在接触到水时，该水溶性皮膜即会溶化，从而使内部可塑性防水材料吸收水分而膨胀，而且表面不会形成水糊状，可以形成容易处理使用的形状为准，通常此厚度为 5—100 μm ，但以 20—50 μm 较

佳。若以厚度 10—80 μm ，优选 20—45 μm 的聚乙烯醇薄膜被覆本发明的可塑性防水材料则特别理想。

前述复合防水材料由于以水溶性物质被覆在可塑性防水材料的表面上，故在运送、施工时，既可以保持可塑性防水材料的固有特性，同时其表面又不会形成糊水状。施工后，接触到漏水时，水溶性皮膜被溶化，内部的防水材料即能吸收漏水并膨胀，从而能够发挥高度防水性能。再者，由于该水溶性物质皮膜的存在，故在施工时，只要用水润湿需要防水的部位，即可获得牢固的粘接。此外，欲在宽阔面积上施工时，可用水相互润湿防水材料，使之粘接，必要时，只要施以滚压，即可使防水材料简单方便而完整地相互粘接成一体。

实施例

下面参照下述实施例详细说明本发明。

关于防水材料的稠度、渗水系数采用下述方法测定。

稠度

按照 JIS K2220 (1993) 的油脂类稠度试验方法测定其未混合时的稠度。测定温度如表 1 所记载。

渗水系数

定水位渗水试验的测定按照土质试验法 (第 3 次改订版) 編集委员会编、土质工学会发行 (1991) 之《土质试验的方法与解释》中所记载的方法进行。

实施例 1

将矿物油 100 重量份、月桂酸 50 重量份及消石灰 9.2 重量份 [Ca (OH)₂，以 Ca 换算，其量与月桂酸相当] 混合，加热至 90°

C, 制得凝胶状基油 1。将该基油 1 以 35 重量份与 65 重量份之膨润土相混炼而制得油灰状物, 并以其为试样 1。测定该试样 1 的稠度、渗水系数及密度, 测得渗水系数为 3.1×10^{-9} 、密度为 1.57g/cm^3 。

稠度测试结果示于表 1。

实施例 2

将矿物油 100 重量份、硬脂酸 50 重量份及氢氧化铝 4.6 重量份 [$\text{Al}(\text{OH})_3$, 以 Al 换算, 其量与硬脂酸相当] 混合, 加热至 90°C , 制得凝胶状基油 2。将该基油 2 以 35 重量份与膨润土 65 重量份相混炼而获得油灰状物, 并以其为试样 2。

实施例 3

将矿物油 100 重量份、棕榈酸 50 重量份及消石灰 7.2 重量份 [以 Ca 换算, 其量与棕榈酸相当] 混合, 加热至 90°C , 制得凝胶状基油 3。将该基油 3 以 35 重量份与膨润土 65 重量份混炼而获得油灰状物, 以此为试样 3。

比较例 1

在加热 (93.3°C) 的矿物油 75 重量份中加入石蜡 25 重量份, 剧烈搅拌后制得凝胶状基油 4。将 33 重量份的基油 4 与 67 重量份的膨润土混合而获得油灰状物; 以此为试样 4。

比较例 2

在加热 (79.4°C) 的矿物油 50 重量份中加入石蜡 50 重量份, 剧烈搅拌后制得凝胶状基油 5。将 47 重量份的基油 5 与膨润土 53 重量份混合而获得油灰状物; 以此为试样 5。

比较例 3

在矿物油 100 重量份中加入硬脂酸钙 50 重量份而制得凝胶状基油 6。将 30 重量份的基油 6 与 70 重量份的膨润土混合，获得油灰状物，以此为试样 6。

比较例 4

在矿物油 100 重量份中加入硬脂酸铝 50 重量份而制得凝胶状基油 7。将 30 重量份的基油 7 与 70 重量份的膨润土混合，获得油灰状物，以此为试样 7。

与试样 1 同样地对以上试样 2—7 测定稠度，其结果一起示于表 1 中。

此外，各实施例、比较例的试样 1—3、4—7 的稠度随温度的变化示于图 1 中。

表 1

试样 编号	基油 (重量份)	膨润土 (重量份)	稠度				备注
			25℃	50℃	75℃	100℃	
1	基油 1 35	65	67	86	75	76	本发明
2	基油 2 35	65	59	78	82	88	本发明
3	基油 3 35	65	73	95	97	102	本发明
4	基油 4 33	67	127	-1)	-	-	比较例
5	基油 5 47	53	66	-	-	-	比较例
6	基油 6 30	70	93	108	128	150	比较例
7	基油 7 30	70	85	105	135	184	比较例

(注: 表中之 1) 表示因试样呈液体状态, 无法测定)

另外，试样 1 按下述方法测定其由吸水而引起的膨润度随时间的变化，测试结果示于表 2 中。

膨润度 (重量法)

在氟乙烯制的环圈 (直径 8cm, 高 3cm) 的一端铺贴高级硬质滤纸 4A, 并用橡皮圈固定滤纸 (以下称为膨润室) 使用磨削用砂轮作为透水板。在水槽底部放置磨削用砂轮, 使其刃部位朝上放置。于水槽内加满蒸馏水, 至水面距离砂轮刃部下方 2mm。将膨润室置于透水板上, 使滤纸与其紧密接触, 在水槽上加盖, 静置 30 分钟使其吸水后, 将膨润室压在 10 张重叠的滤纸上, 经 5 秒钟后变换位置, 再压 5 秒钟后, 去除多余的水分。该操作重复实施 1 分钟后, 立即测定膨润室之重量、空膨润室吸水后之重量 W_1 (g)。

然后, 称取 10g 的试样 1, 同样展开于膨润室的滤纸上, 与前述同样地作 1、3、18、24 小时之吸水后, 去除多余水分, 立即称量有试样的膨润室在吸水后的重量 W_2 (g)。

该项测定均在 25°C 的温度下进行。按照下式从上述测得的 W_2 (g) 与 W_1 (g) 求出膨润度。式中, S 为所用试样的重量, M 为试样之水分 (%)。

表 2 试样膨润度随时间的变化

经过时间(小时)	1	3	18	24
膨润度 (g/g)	1.88	2.61	4.29	4.44

式 1

$$\text{膨润度 (g/g)} = \frac{W_2 - W_1}{S \times \frac{100 - M}{100}} - 1$$

由表及图 1 所示结果可以看出, 本发明的防水材料 (试样 1—3) 因加热所引起的稠度增加值明显地较小, 故其热稳定性优异, 得以成为一种成形自如的油灰状物。

相对地, 用石蜡使基油凝胶化的比较例 1、2 (试样 4、5) 则会因加热而导致稠度急剧增加, 并形成液态。再者, 以脂肪酸的金属盐使基油凝胶化的比较例 3、4 (试样 6、7), 因加热而导致稠度增加的数值较大, 故与本发明的防水材料比较起来, 其热稳定性较差。

此外, 本发明的防水材料的渗水系数在 1.0×10^{-8} 以下, 足以显示其具有所期望的不渗水性。而且, 本发明的防水材料密度大, 膨润度随时间增加而升高, 具有适合作为防水剂使用的性能。

本发明所制得的防水材料必须在吸水时维持长期的可塑性, 因此, 不能将所谓的金属皂加入油分中以其凝胶化, 而是要在油分中由脂肪酸与金属化合物 (氢氧化物、氧化物) “现场” 形成金属

皂，同时使油分凝胶化以调制凝胶化基油供使用。由于此种特性，所以本发明能够获得一种热稳定性、经时稳定性等性能皆优异的可塑性防水材料。本发明的可塑性防水材料所以能显示如此优异性能的详细理由虽未十分确定，但可推测是由于脂肪酸及油分一起同时于“现场”形成金属皂的关系，故能产生稳定性极佳的凝胶结构，从而获得一种与水膨润性粘土矿物具有优良亲和性的反应凝胶构成的凝胶化基油。

本发明的防水材料呈油灰状，故能配合使用部位形成任何形状，也能适用于需要防水的任何场所或形状，现场使用时，作业性非常良好。再者，本发明的防水材料的热稳定性优异，在较高温下亦能维持其可塑性与硬度，故在各种现场温度条件下保持优异的施工稳定性。而且，由于呈油灰状，故直接用手接触也不会沾附手指，其施工性、作业性非常良好。此外，各成分皆具有长期稳定性，能够期望其发挥半永久性的防水性，用于墙壁之填孔塞缝等各种维护、补修时，防水材料在吸水膨胀后能够紧密粘着固定于孔缝内，而具有完全防止漏水之自行密封性。即使因经时干燥或固化而导致施工后产生龟裂，亦可再度吸水发挥其可逆的膨胀性，从而将裂缝堵塞，达到防水作用。

对附图的简单说明

图1为本发明防水材料及各比较例试样的稠度随温度变化的曲线图。

说明书附图

试样编号

