



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111527161 A

(43)申请公布日 2020.08.11

(21)申请号 201880084731.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2018.02.13

C09D 129/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.29

C08F 218/00(2006.01)

C08F 218/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2018/076615 2018.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/157620 EN 2019.08.22

(71)申请人 瓦克化学股份公司

地址 德国慕尼黑

(72)发明人 郑金 黄凌云 李芸 张吉羊

孙浩清

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 彭丽丹 过晓东

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

水基聚合物分散体及其应用

(57)摘要

本发明涉及水基聚合物分散体及其应用,更具体地涉及乙烯基酯-乙烯共聚物分散体及其作为液料成分在聚合物水泥涂料上的应用。

1. 一种水基聚合物分散体,其特征在于,包括如下成分:

i) 共聚物,其由包含乙烯基酯和乙烯的共聚单体共聚而得;

ii) 阴离子聚丙烯酰胺;

iii) 聚乙烯醇;和

iv) 水;

所述阴离子聚丙烯酰胺的用量至少为0.15wt%,优选0.15-0.45wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

2. 如权利要求1所述的水基聚合物分散体,其特征在于,其它共聚单体的用量在5wt%以下,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

3. 如权利要求1或2所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述阴离子聚丙烯酰胺的数均分子量为 $1 \times 10^5 - 1 \times 10^7$ g/mol。

4. 如权利要求1-3任一项所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述水基聚合物分散体还包括HLB为13-20的非离子表面活性剂。

5. 如权利要求4所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述非离子表面活性剂为含有10-60个优选30-50个环氧乙烷单元的C₄-C₄₀优选C₁₀-C₂₀的烷基醇乙氧基化物。

6. 如权利要求4或5所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述非离子表面活性剂的用量为0.2-0.8wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

7. 如权利要求1-6任一项所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述聚乙烯醇包含至少一种中等分子量聚乙烯醇和至少一种低分子量聚乙烯醇;

所述中等分子量聚乙烯醇为20℃下具有 ≥ 10 且 ≤ 35 mPa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度的聚乙烯醇;

所述低分子量聚乙烯醇为在20℃下具有 ≥ 3 且 < 10 mPa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度的聚乙烯醇。

8. 如权利要求7所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述中等分子量聚乙烯醇包括第一中等分子量聚乙烯醇和第二中等分子量聚乙烯醇;

第一中等分子量聚乙烯醇具有20℃下 ≥ 20 且 ≤ 30 mPa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度;

第二中等分子量聚乙烯醇具有20℃下 ≥ 10 且 < 20 mPa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度。

9. 如权利要求7或8所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述中等分子量聚乙烯醇和低分子量聚乙烯醇的质量比为(0.6-2.5):1。

10. 如权利要求7-9任一项所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述聚乙烯醇的用量为2-8wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

11. 如权利要求1-10任一项所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述阴离子聚丙烯酰胺在聚合结束后加入。

12. 如权利要求4-10任一项所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所述非离子表面活性剂在聚合结束后加入时,所述非离子表面活性剂与阴离子聚丙烯酰胺的质量比为(0.5-1.5):1;

所述非离子表面活性剂在聚合引发前加入时,所述非离子表面活性剂与阴离子聚丙烯酰胺的质量比为(0.3-1.2):1。

13.如权利要求7-10任一项所述的水基聚合物分散体,其特征在于,所有聚乙烯醇在聚合引发前加入。

14.一种如权利要1-13任一项所述的水基聚合物分散体作为液料成分在聚合物水泥涂料中的应用。

15.一种聚合物水泥涂料组合物,包括液料和粉料,其特征在于,所述液料包含如权利要1-14任一项所述的水基聚合物分散体。

水基聚合物分散体及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及水基聚合物分散体及其应用。更具体地,本发明涉及乙烯基酯-乙烯共聚物分散体及其作为液料成分在聚合物水泥涂料上的应用。

背景技术

[0002] 聚合物水泥涂料是近年来兴起的一款双组分水性防水涂料。根据物理力学性能的不同,GB/T 23445-2009将聚合物水泥涂料分为I型、II型和III型三种。相较于I型聚合物水泥涂料(JS I),II型聚合物水泥涂料(JS II)具有降低的聚灰比,不仅可以在一定程度上改善聚合物水泥涂料的耐水性和耐候性,而且还可降低涂料成本,具有一定的经济性,因此II型聚合物水泥涂料逐渐受到市场的青睐。但是,II型聚合物水泥涂料由于降低聚灰比后涂料立面施工易流挂,并且很难同时兼顾可使用时间(pot life),拉伸强度和断裂伸长率也很难同时满足使用者或消费者的需求,尤其是断裂伸长率明显降低。

[0003] CN104470960A公开了一种II型聚合物水泥涂料,其所含的乙烯基酯-乙烯共聚乳液是在至少一种中等分子量聚乙烯醇和至少一种低分子量聚乙烯醇存在下使乙烯基酯单体和乙烯单体聚合得到。该II型聚合物水泥涂料的液料和粉料的质量比为1:1.2,液料包括乙酸乙烯酯-乙烯共聚乳液(固含量约55wt%) 800份、润湿剂2份、纤维素增稠剂3份和水195份;粉料包括波特兰水泥(42.5) 300份、碳酸钙(325#) 200份、石英砂(200#) 200份和石英砂(80-120#) 300份。W02014023015虽然公开了该II型聚合物水泥涂料具有较高的拉伸强度和断裂伸长率,但是并未研究其抗流挂性能和可使用时间。

[0004] CN103936339A公开了一种II型聚合物水泥防水涂料,其液料和粉料的质量比为1:1.2;液料包括乙酸乙烯酯-乙烯共聚乳液75%-85%、增塑剂3.5%-10%、淀粉醚0.05%-0.25%、醋酸混合酯0.83%-1.18%和水10%-14%;粉料包括水泥25%-35%、石英粉15%-25%、硅灰石粉45%-55%和减水剂0.05%-0.2%。该II型聚合物水泥涂料通过在配方中添加淀粉醚和醋酸混合酯,改善了流挂性能,并且拉伸强度在2.51-2.75MPa,断裂伸长率在105-113%,未披露其可使用时间。

发明内容

[0005] 本发明提供的水基聚合物分散体至少可解决前述提到的II型聚合物水泥涂料立面施工易流挂的问题,进一步在保证抗流挂性能的同时还可兼顾可使用时间,更进一步还可同时满足需求使用者或消费者对拉伸强度和断裂伸长率的要求。

[0006] 本发明的第一个方面,提供了一种水基聚合物分散体,其包括如下成分:

[0007] i) 共聚物,其由包含乙烯基酯和乙烯的共聚单体共聚而得;

[0008] ii) 阴离子聚丙烯酰胺;

[0009] iii) 聚乙烯醇;和

[0010] iv) 水;

[0011] 所述阴离子聚丙烯酰胺的用量至少为0.15wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体

和乙烯单体的总重量计得。

[0012] 本发明共聚反应中, 乙烯基酯单体的比例通常为70-95wt%, 例如75-90wt%; 乙烯单体的比例通常为5-30wt%, 例如10-25wt%, 所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

[0013] 本发明中, 所述乙烯基酯单体可以举例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、乙酸1-甲基乙烯酯、月桂酸乙烯酯或上述烷基酸乙烯基酯的任意组合, 但不限于此。所述乙烯基酯单体优选乙酸乙烯酯。

[0014] 阴离子聚丙烯酰胺

[0015] 本发明中, 术语“阴离子聚丙烯酰胺”指分子链中含有 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} \right]_n$ 结构单

元并且在水中解离后生成亲水性阴离子的聚合物。

[0016] 本发明中, 所述阴离子聚丙烯酰胺的分子量合适地为 $1 \times 10^5 - 1 \times 10^7 \text{g/mol}$, 例如 $1 \times 10^5 \text{g/mol}$ 、 $5 \times 10^5 \text{g/mol}$ 、 $1 \times 10^6 \text{g/mol}$ 、 $5 \times 10^6 \text{g/mol}$ 、 $1 \times 10^7 \text{g/mol}$, 优选 $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6 \text{g/mol}$ 。本发明中, 分子量如无特殊说明, 指数均分子量。

[0017] 本发明中, 所述阴离子聚丙烯酰胺的典型实例包括羧基化聚丙烯酰胺, 但不限于此。在本发明某些实施方式中, 所述阴离子聚丙烯酰胺由丙烯酰胺与丙烯酸或丙烯酸钠共

聚得到, 其分子链中含有 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right]_n$ 或 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COONa}}{\text{CH}} \right]_n$

结构单元, 分子量为 $1 \times 10^5 - 2 \times 10^5 \text{g/mol}$ 。所述阴离子聚丙烯酰胺可以干粉形式或者乳液形式使用, 优选以乳液形式使用, 所述阴离子聚丙烯酰胺乳液的固含量通常为20-50wt%, 例如25-35wt%。所述阴离子聚丙烯酰胺乳液也可以是市售的, 例如由中国化工株洲橡胶研究院有限公司提供的TP-1800。

[0018] 本发明中, 所述阴离子聚丙烯酰胺的用量至少为0.15wt%, 优选0.15-0.45wt%, 例如0.15wt%、0.2wt%、0.25wt%、0.3wt%、0.35wt%、0.4wt%、0.45wt%, 所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。若阴离子聚丙烯酰胺的用量太低, 则由此制得的II型聚合物水泥涂料达不到抗流挂的效果。若阴离子聚丙烯酰胺的用量太高, 则涂料体系粘度上升明显, 不利于后续施涂, 同时也会使成本提高。

[0019] 非离子表面活性剂

[0020] 本发明中, 所述水基聚合物分散体还可包括非离子表面活性剂, 用以进一步稳定水泥等粉体颗粒, 延长聚合物水泥涂料的可工作时间。典型的非离子表面活性剂为非离子型乙氧基化表面活性剂, 包括烷基醇乙氧基化型表面活性剂和环氧乙烷-环氧丙烷共聚物型表面活性剂, 优选HLB值为13-20的非离子型乙氧基化表面活性剂。

[0021] 所述烷基醇乙氧基化型表面活性剂包括直链烷基醇乙氧基化型表面活性剂和支链烷基醇乙氧基化型表面活性剂, 其中, 所述烷基合适地具有4-40个碳原子, 优选10-20个碳原子, 并且优选被10-60个, 更优选30-50个环氧乙烷单元乙氧基化。合适的烷基醇乙氧基化型表面活性剂举例如含有30-50个环氧乙烷单元的C₁₂-C₁₄脂肪醇、含有30-50个环氧乙烷单元的C₁₃-C₁₅脂肪醇、含有30-50个环氧乙烷单元的C₁₆-C₁₈脂肪醇或含有30-50个环氧乙烷单元的C₁₀或C₁₃脂肪醇。

[0022] 所述环氧乙烷-环氧丙烷共聚物型表面活性剂可选自含有10-60个环氧乙烷单元,优选30-50个环氧乙烷单元,共聚物摩尔质量为500-3000的环氧乙烷-环氧丙烷共聚物型表面活性剂。

[0023] 本发明中,所述非离子表面活性剂的用量可为1wt%以下,优选0.2-0.8wt%,例如0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%,所述百分比为基于乙酸乙烯酯单体和乙烯单体的总重量计得。

[0024] 聚乙烯醇

[0025] 本发明中,所述聚乙烯醇可以是中等分子量聚乙烯醇、低分子量聚乙烯醇,或者其组合,优选包含至少一种中等分子量聚乙烯醇和至少一种低分子量聚乙烯醇,以降低施工粘度,同时更好地实现标准要求的聚合物水泥涂料的拉伸强度和断裂伸长率。

[0026] 本发明中,术语“中等分子量聚乙烯醇”指在20℃下具有 ≥ 10 且 ≤ 35 Pa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度的聚乙烯醇。术语“低分子量聚乙烯醇”指在20℃下具有 ≥ 3 且 < 10 Pa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度的聚乙烯醇。通常,所述中等分子量聚乙烯醇具有85-99mol%的水解度,所述低分子量聚乙烯醇具有75-90mol%的水解度。

[0027] 合适的中等分子量聚乙烯醇选自PVOH 25/88和/或PVOH 117,但不限于此。合适的低分子量聚乙烯醇选自PVOH 04/88,但不限于此。

[0028] 本发明中,所述聚乙烯醇的用量合适地为2-8wt%,优选2-6wt%,例如2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。所述聚乙烯醇包含至少一种中等分子量聚乙烯醇和至少一种低分子量聚乙烯醇时,中等分子量聚乙烯醇和低分子量聚乙烯醇的质量比优选(0.6-2.5):1,特别优选(0.6-2):1,例如0.6:1、0.8:1、1:1、1.3:1、1.5:1、1.7:1、2:1。

[0029] 在本发明某些实施方式中,所述聚乙烯醇包含一种中等分子量聚乙烯醇和一种低分子量聚乙烯醇,中等分子量聚乙烯醇具有85-99mol%的水解度,并且低分子量聚乙烯醇具有75-90mol%的水解度,中等分子量聚乙烯醇和低分子量聚乙烯醇的质量比为(0.6-0.8):1。

[0030] 在本发明另一些实施方式中,所述聚乙烯醇包含两种中等分子量聚乙烯醇和一种低分子量聚乙烯醇,第一种中等分子量聚乙烯醇具有20℃下 ≥ 20 且 ≤ 30 Pa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度和85-95mol%的水解度,第二种中等分子量聚乙烯醇具有20℃下 ≥ 10 且 < 20 Pa·s的根据DIN 53015测得的4wt%水溶液的Höppler粘度和95-99mol%的水解度,并且低分子量聚乙烯醇具有75-90mol%的水解度,全部中等分子量聚乙烯醇和低分子量聚乙烯醇的质量比为(1.5-2):1。

[0031] 氧化还原引发剂

[0032] 本发明中,共聚反应采用氧化还原引发剂引发。合适的氧化剂选自过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、叔丁基过氧化物如叔丁基过氧化氢、过二磷酸钾、过氧化新戊酸叔丁基酯、异丙苯基过氧化氢和偶氮二异丁腈中的一种或多种,优选过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢和叔丁基过氧化物中的一种或多种。本发明中,所述氧化剂的用量合适地为0.1-2wt%,优选0.2-1wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计

得。

[0033] 合适的还原剂选自碱金属或铵的亚硫酸盐、亚硫酸氢盐(如亚硫酸钠),次硫酸的衍生物(如甲醛-次硫酸锌或甲醛-次硫酸钠),亚磺酸或其盐(如2-羟基-2-亚磺基乙酸、2-羟基-2-亚磺基乙酸二钠盐、2-羟基-2-亚磺基乙酸锌盐、或2-羟基-2-亚磺基丙酸二钠盐),坏血酸或其盐(如抗坏血酸钠),异抗坏血酸或其盐(如异抗坏血酸钠)和酒石酸中的一种或多种,优选亚磺酸或其盐、抗坏血酸或其盐、异抗坏血酸或其盐中的一种或多种。还原剂亚磺酸或其盐也可以是市售的,例如由德国布吕格曼提供的Bruggolite®FF6、Bruggolite®FF6M、Bruggolite®FF7。本发明中,所述还原剂的用量合适地为0.02-2wt%,优选0.05-1wt%,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

[0034] 其它共聚单体

[0035] 为了扩展聚合物的性能,在聚合过程中,除了乙烯基酯和乙烯单体之外,还可包含其它共聚单体,例如卤代乙烯,如氯乙烯;烯烃,如丙烯;烯键式不饱和羧酸及其衍生物,如富马酸、马来酸、马来酸酐、丙烯酰胺、丙烯腈;预交联共聚单体或后交联共聚单体,如己二酸二乙烯基酯、马来酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、丙烯酰胺基乙醇酸(AGA)、甲基丙烯酰胺基乙醇酸甲酯(MAGME)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、N-羟甲基甲基丙烯酰胺(NMMA)、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺的异丁氧基醚或酯、N-羟甲基甲基丙烯酰胺的异丁氧基醚或酯、N-羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的异丁氧基醚或酯;环氧官能共聚单体,如甲基丙烯酸缩水甘油酯(GAM)、丙烯酸缩水甘油酯;硅官能共聚单体,如乙烯基三烷氧基硅烷、乙烯基甲基二烷氧基硅烷。

[0036] 本发明中,所述其它共聚单体的用量可为10wt%以下,例如5wt%以下、2wt%以下、1wt%以下,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

[0037] 本发明中,所述共聚单体优选不含其它共聚单体,仅为乙烯基酯和乙烯单体,更优选为乙酸乙烯酯和乙烯单体。

[0038] 本发明中,所述水基聚合物分散体的固含量通常在50-60wt%,pH在4-5之间。

[0039] 本发明的第二个方面提供了本发明第一个方面所述水基聚合物分散体的制备方法,其可采用溶液聚合方法、乳液聚合方法或悬浮聚合方法制备,优选乳液聚合方法。聚合过程可分成三个阶段:(1)聚合引发前阶段,(2)聚合阶段,(3)聚合结束阶段。

[0040] 本发明中,聚合引发前阶段指在引发剂作用下引发单体开始聚合之前的阶段。聚合结束指乙烯基酯单体和乙烯单体已基本反应完全,残留的乙烯基酯单体含量在2wt%(基于乙烯基酯单体的总重量计得)以下,甚至是1wt%、5000ppm以下。

[0041] 聚合引发前阶段,向反应釜中加入的初始物料包括:

[0042] i) 至少部分乙烯单体,合适地为40-100wt%、优选50-85wt%的乙烯单体,所述百分比为基于乙烯单体的总投入量计得;

[0043] ii) 至少部分乙烯基酯单体,合适地为40-90wt%、优选30-85wt%的乙烯基酯单体,所述百分比为基于乙烯基酯单体的总投入量计得;和,可选地,

[0044] iii) 至少部分聚乙烯醇,合适地为至少20wt%、优选至少50wt%、更优选100wt%的所述聚乙烯醇,所述百分比为基于聚乙烯醇的总重量计得。

[0045] 在本发明某些实施方式中,聚合引发前阶段提供的初始物料包括50-80wt%的乙烯基酯单体(基于乙烯基酯单体的总量)、50-75wt%的乙烯单体(基于乙烯单体的总量)和

100wt%的聚乙烯醇。

[0046] 聚合引发前阶段,提供初始反应釜物料后,需要将反应釜的初始物料pH调至小于6的水平,优选小于5,更优选3-4。常用有机酸或无机酸调节pH,优选使用磷酸或甲酸。通常反应釜的初始物料中还可加入催化剂,如硫酸亚铁铵,以催化引发聚合反应。

[0047] 本发明中,聚合通常在20-150℃下进行,优选在50-120℃下进行。聚合阶段反应釜内的压力通常是维持稳定的,根据不同的配方压力要求,聚合步骤中反应釜内设定的压力可以是不同的,通过控制加入乙烯单体的量来稳定反应釜内的压力,合适的聚合压力一般在2-100bar之间,优选40-80bar。

[0048] 聚合阶段,通常是将初始物料加热至比期望聚合温度低10-40℃的温度,并利用聚合反应放热将反应釜加热至反应温度后,再计量加入剩余单体,并持续加入氧化还原引发剂。在本发明某些实施方式中,聚合阶段加料分4次进行,进料1为计量加入氧化剂、进料2为计量加入还原剂、进料3为计量加入剩余乙烯基酯单体、进料4为计量加入剩余乙烯单体。

[0049] 为了避免破坏乳胶粒,影响聚合反应的进行,所述阴离子聚丙烯酰胺优选在聚合结束后加入。

[0050] 为了延长聚合物水泥涂料的可工作时间,同时兼顾抗流挂性能,所述非离子表面活性剂优选在聚合结束后加入。所述非离子表面活性剂也可在聚合引发前阶段投入,这种情况下需加大阴离子聚丙烯酰胺的投料量才能实现不流挂,但这会造成涂料粘度明显上升,不利于后续施涂,同时也会造成成本上升,不利于实际生产。在本发明某些实施方式中,所述非离子表面活性剂在聚合结束后加入,非离子表面活性剂与阴离子聚丙烯酰胺的质量比合适地为(0.5-1.5):1。在本发明另一些实施方式中,所述非离子表面活性剂在聚合引发前加入,非离子表面活性剂与阴离子聚丙烯酰胺的质量比合适地为(0.3-1.2):1。

[0051] 本发明中,乙烯基酯-乙烯聚合结束后,可选地还可在分散体中添加消泡剂。合适的消泡剂可选自矿物油类消泡剂、高碳醇类消泡剂、聚醚类消泡剂和有机硅类消泡剂中的一种或多种,优选矿物油类消泡剂。其中,矿物油类消泡剂是以矿物油(例如白油、柴油或煤油)为载体,疏水物质(如脂肪酸/脂肪酸金属皂、脂肪酸酰胺、高碳醇)为消泡主体的消泡剂。所述消泡剂的用量可在2wt%以下,例如1wt%以下、0.5wt%以下、0.2wt%以下,所述百分比为基于乙烯基酯单体和乙烯单体的总重量计得。

[0052] 本发明的第三个方面,提供了本发明第一方面的水基聚合物分散体在聚合物水泥涂料中的应用。

[0053] 本发明中,术语“聚合物水泥涂料”指国家标准GB/T 23445-2009中定义的聚合物水泥防水涂料,具体为以聚合物乳液和水泥为主要原料,加入填料及其他助剂配制而成,经水分挥发和水泥水化反应固化成膜的双组分水性防水涂料。双组分是指聚合物水泥涂料通常由液料和粉料组成,其中,液料通常包括聚合物乳液和助剂,粉料通常包括水泥和填料。聚合物乳液为主要原料是指液料中聚合物乳液所占的比例至少在30wt%以上,甚至在40wt%以上、50wt%以上、60wt%以上、70wt%以上、或者80wt%以上。

[0054] 本发明中,所述水基聚合物分散体作为液料成分应用于聚合物水泥涂料中,包括应用于I型和II型聚合物水泥涂料中,特别是应用于II型聚合物水泥涂料中。

[0055] 本发明的第四个方面,提供了一种聚合物水泥涂料,其由液料和粉料组成,所述液料包括上述水基聚合物分散体,可选地还可包括水和其他添加剂;所述粉料包括水泥,可选

地还可包括其他填料和添加剂。

[0056] 所述液料添加剂可举例如增塑剂、消泡剂、抗冻剂,但不限于此。增塑剂的实例包括但不限于:邻苯二甲酸酯类增塑剂、烷基磺酸酯类增塑剂和聚醚多元醇类增塑剂,如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异壬酯、己二酸二辛酯、己二酸二异癸酯、癸二酸二辛酯和癸二酸二异辛酯。消泡剂的实例包括但不限于:矿物油类消泡剂、高碳醇类消泡剂、聚醚类消泡剂和有机硅类消泡剂,如消泡剂1340、消泡剂A201和消泡剂1370。抗冻剂的实例包括但不限于:丙二醇和丙三醇。

[0057] 所述水泥的实例包括但不限于:白水泥和灰水泥。白水泥的典型例子为32.5级白水泥;灰水泥的典型例子为42.5级灰水泥。填料的尺寸通常在100-500目间,合适的填料举例如石英粉、石英砂、硅灰石粉、碳酸钙,但不限于此。粉料添加剂举例如纤维素醚、减水剂,如木质素磺酸盐类减水剂、萘系高效减水剂、三聚氰胺系高效减水剂,氨基磺酸盐系高效减水剂、脂肪酸系高效减水剂、聚羧酸盐系高效减水剂,但不限于此。

[0058] 在本发明某些实施方式中,提供了一种聚合物水泥涂料,以液料的总重量计,液料包括如下质量百分比的成分:本发明第一方面所述的水基聚合物分散体75-92wt%、增塑剂5-12wt%、消泡剂0.4-1.5wt%和水4-15wt%;以粉料的总重量计,粉料包括如下质量百分比的成分:水泥40-60wt%、碳酸钙20-30wt%、石英粉18-28wt%和减水剂0.5-1.5wt%;所述聚合物水泥涂料具有1:(0.7-1.2)的液料对粉料的质量比时可实现JS I要求,具有1:(1-1.2)的液料对粉料的质量比时可实现JS II要求。

[0059] 本发明的水基聚合物分散体除了用于制备聚合物水泥涂料外,还可以与常规用于生产分散体基粘合剂的添加剂组合配制粘合剂。合适的添加剂包括但不限于成膜助剂,如甲苯、石油溶剂、丁二醇、丁基二甘醇、丁基二丙二醇、丁基三丙二醇;增塑剂,如邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异壬酯、己二酸二异丁酯、己二酸二辛酯、己二酸二异癸酯;润湿剂,如AMP 90®;增稠剂,如聚丙烯酸酯、聚氨酯;消泡剂,如矿物油消泡剂、有机硅消泡剂;UV稳定剂,如Tinuvin 1130®;但不限于此。

具体实施方式

[0060] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0061] 测试方法

[0062] 1、固含量的测定

[0063] 本发明水基聚合物分散体的固含量是指分散体干燥后的重量与干燥前的重量的比值。具体测试方法如下:取适量水基聚合物分散体(例如1-2g)在105℃下干燥若干小时(例如1-2小时),然后计算干燥物的重量与干燥前分散体的重量比值即得。

[0064] 2、聚合物水泥涂料的配制

[0065] 根据表1配方制备I型和II型聚合物水泥涂料。

[0066] 表1

	液料组分	成分 (wt%)	JS I	JS II
		水基聚合物分散体	85	83
		邻苯二甲酸二辛酯	8.5	7
		消泡剂 1370	0.5	1
		水	6	9
		总计	100	100
[0067]	粉料组分	成分 (wt%)	JS I	JS II
		灰水泥 (42.5 级)	50	50
		碳酸钙	25	25
		石英粉	24	24
		聚羧酸钠高效减水剂	1	1
		总计	100	100
液料和粉料比		1:0.8	1:1.2	

[0068] 按照上述配比,分别将液料和粉料各成分混合均匀,然后将所得液料组分和粉料组分按照上表比例进行混合。

[0069] 3、KU粘度的测定

[0070] 本发明聚合物水泥涂料的KU粘度通过斯托默粘度计 (Stormer Viscometer) 测定。具体测试方法如下:取适量粉料和液料按照规定比例混合5min,静置1-3min,然后移入容器中,并使涂料和粘度计的温度保持在 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$;将容器放在容器升降托盘上,调整托盘正确位置,并使转子浆叶浸入到涂料内,直至涂料液面刚好达到转子轴的标记处,即可从斯托默黏度计上直接读取涂料的粘度KU值。

[0071] 4、抗流挂性能的测试

[0072] 本发明聚合物水泥涂料的抗流挂性能通过观察涂料施工半小时左右的涂膜外观进行评价。具体测试方法如下:按照规定比例称取适量聚合物水泥涂料的液料和粉料组分,混合后机械搅拌10min,静置3-5min,以减少气泡,然后均匀刮涂到一面面积约 $1 \times 1\text{m}^2$ 的垂直、不吸附的板上,涂膜厚度约0.2mm,半小时后观察涂膜外观。

[0073] 本发明中,抗流挂性能的评分标准如下表2所示,分值越高,抗流挂性能越好。

[0074] 表2

[0075]

评分	涂膜外观
1	30%以上面积的涂膜拉开
2	5-29%面积的涂膜拉开
3	小于5%面积的涂膜拉开
4	涂膜没有明显拉开,但局部呈鱼鳞状
5	涂膜完整,厚度均匀

[0076] 5、可使用时间的测定

[0077] 本发明中可使用时间指聚合物水泥涂料的液料和粉料混合后,可以使用的作业时间。可以使用指液料和粉料的混合物未凝结成块状,仍可经搅拌形成流动性良好的浆料。本发明可使用时间是在温度 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 相对湿度 $50\pm 10\%$ 下测定。

[0078] 6、涂膜拉伸强度和断裂伸长率的测试

[0079] 根据国家标准GB/T 23445-2009制备聚合物水泥涂膜,测试涂膜的拉伸强度和断裂伸长率。

[0080] 实施例1-6和对比例1-5

[0081] 水基聚合物分散体按照以下工艺制备:

[0082] 聚合引发前阶段:

[0083] 提供初始反应釜进料:将聚乙烯醇和硫酸亚铁铵及非离子表面活性剂(若有的话)添加到去离子水中制备水溶液,使用甲酸调节水溶液的pH至3.2。将所得水溶液和部分乙酸乙烯酯单体抽吸入抽真空的反应釜中,通入部分乙烯,保证反应釜内的压力在45bar以下。设定将反应釜的温度加热至 55°C 。

[0084] 聚合阶段:

[0085] 当温度升至 55°C 左右时,依次开始计量加入10wt%的叔丁基过氧化氢水溶液(进料1)和5wt%的FF6M水溶液(进料2)。反应引发后升温至 85°C 。随后依次加入剩余乙酸乙烯酯单体(进料3)和剩余乙烯单体(进料4)。

[0086] 聚合结束阶段:

[0087] 聚合结束后,计量加入聚丙烯酰胺和非离子表面活性剂(若有的话)。将产物冷却至约 55°C 并转移至下游脱气罐,加入消泡剂,搅拌,静置,采用氢氧化钠水溶液调节pH至4-5,将脱气罐内容物冷却至 20°C 并排出。

[0088] 所得水基聚合物分散体的固含量在55-56wt%范围内。

[0089] 表3列有实施例1-6和对比例1-5水基聚合物分散体的各原料组分、各原料初始进料用量和后续进料用量等。表3中用量若无特别说明,均以重量份计算。表3中乙烯用量指乙烯气体投料量。

[0090] 表3中涉及的原料信息:

[0091] TP-1800,羧基化聚丙烯酰胺乳液,固含量29-31wt%,聚合物数均分子量为 $2\times 10^5\text{g/mol}$,由中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司提供。

[0092] 阳离子聚丙烯酰胺,数均分子量为 $1\times 10^5\text{g/mol}$,由聊城华润化工有限公司提供。

[0093] 非离子聚丙烯酰胺,数均分子量为 $1\times 10^5\text{g/mol}$,由聊城华润化工有限公司提供。

[0094] PV0H 25/88水溶液,使用醇解度为88mol%、4wt%水溶液粘度为 $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20°C , DIN 53015)的聚乙烯醇配成的10.3wt%的水溶液。

[0095] PV0H 04/88水溶液,使用醇解度为88mol%、4wt%水溶液粘度为 $4\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20°C , DIN 53015)的聚乙烯醇配成的20wt%的水溶液。

[0096] PV0H 117水溶液,使用醇解度为99mol%、4wt%水溶液粘度为 $17\text{mPa}\cdot\text{s}$ (20°C , DIN 53015)的聚乙烯醇配成的10wt%的水溶液。

[0097] RHODASURF ®6530,含有30个E0单元的十三醇乙氧基化物的水溶液,活性成分含量为64-66wt%,HLB值为17.2,由Rhodia Solvay Group提供。

[0098] ECOSURF®EH-9, 含有9个E0单元的异辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚, HLB值为12.5, 由DowDupont公司提供。

[0099] FF6M水溶液, 亚硫酸盐还原剂, 由德国布吕格曼公司提供。

[0100] CorMix AE960N, 疏水改性二氧化硅和矿物油消泡剂, 由中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司提供。

[0101] 其他原料和试剂皆市售可得。

[0102]

表 3 实施例 1-6 和对比例 1-5 的原料组分和用量

成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
乙烯	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04	13.04
乙酸乙烯酯	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67	57.67
去离子水	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51	43.51
PVOH 25/88 水溶液	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04	9.04
PVOH 04/88 水溶液	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96	6.96
PVOH 117 水溶液	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22	15.22
ECOSURF® EH-9	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	0.34
RHODASURF® 6530	/	/	/	/	0.35	/	/	/	/	/	/
1wt%的硫酸亚铁铵水溶液	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
10wt%的叔丁基过氧化氢水溶液	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82
5wt%的 FF6M 水溶液	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82	3.82
乙酸乙烯酯	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70	24.70
乙烯	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59	4.59
TP1800	0.86	0.69	0.52	0.86	1.20	0.86	/	/	0.34	/	0.86
阳离子聚丙烯酰胺	/	/	/	/	/	/	0.29	/	/	/	/
非离子聚丙烯酰胺	/	/	/	/	/	/	/	0.29	/	/	/
RHODASURF® 6530	0.35	0.35	0.35	0.35	/	/	0.35	0.35	0.35	/	/
CorMix AE960N	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17

[0103] 实施例7 II型聚合物水泥涂料

[0104] 按照表1配方,分别采用实施例1-6的水基聚合物分散体作为液料成分制备JS II,同时分别采用对比例1-5的水基聚合物分散体作为对照。

[0105] 表4列出了实施例1-6和对比例1-5配制的JS II的施工粘度、抗流挂、可使用时间、拉伸强度和断裂伸长率的测试结果。从表中看出,实施例1-6用阴离子聚丙烯酰胺配制的JS II抗流挂性能优异,实施例1-5因添加了非离子表面活性剂(E0 30,HLB 17.2)进一步延长了可使用时间。对比例1-2用阳离子或非离子聚丙烯酰胺配制的JS II流挂。对比例3阴离子聚丙烯酰胺添加量较低时,抗流挂效果略次于实施例1-6。对比例4-5非离子表面活性剂(E0 9,HLB 12.5)在聚合引发前阶段加入,即使添加阴离子聚丙烯酰胺,也易流挂。

[0106] 表4

[0107]

	施工粘度 /KU	抗流挂 /评分	可使用时间 /h	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
JS II 型标准要求	/	/	/	≥1.8	≥80
实施例 1	107	5	>4h	2	146
实施例 2	100	5	>4h	2.06	165
实施例 3	100	5	>4h	2.12	160
实施例 4	98	5	>4h	1.96	184
实施例 5	110	5	>4h	未测	未测
实施例 6	125	5	<2h	未测	未测
对比例 1	85	1	未测	未测	未测
对比例 2	90	1	未测	未测	未测
对比例 3	100	4	未测	未测	未测
对比例 4	120	2	>4h	1.4	190
对比例 5	112	2	>4h	1.56	170

[0108] 实施例8 I型聚合物水泥涂料

[0109] 按照表1配方,采用实施例1的水基聚合物分散体作为液料成分制备JS I。该JS I的施工粘度、抗流挂、可使用时间、拉伸强度和断裂伸长率的测试结果详见表5。

[0110] 表5

[0111]

	施工粘度 /KU	抗流挂 /评分	可使用时间 /h	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
JS I 型标准要求	/	/	/	≥1.2	≥200
实施例 1	102	5	>4h	1.73	335