

国外建筑涂料汇编

—国外墙体装饰涂料选编

第二集

国家建材局技术情报研究所
湖南省建材研究设计院

一九八五年八月

写在前言

为了配合我国建筑装饰涂料的开发工作，我们查阅了近期国外专利公报，选出一部分可能对我们有用的专利，编译出这份资料，供同志们参阅。

为避免重复计，我们注意选取了八十年代的资料，七十年代的专利未予选取。

为题目醒目计，我们对原专利的标题作了些修改，不当之处敬请指教。

本选编中未注明校者的各篇，均由慕柳同志校对。

我们水平有限，在选材和译文中定有许多不妥之处，希望同志们不吝指教。

编者

目 录

一、常用合成树脂基装饰涂料

防沾灰的丙烯酸聚合物乳液	1
快干含油丙苯乳液涂料混合物	14
耐水性和粘结性增加的墙面终饰涂料组成物	26
溅落量减少的砂壁状合成树脂乳液喷涂材料	29
呈金属光泽的墙面装饰基料的制法	35
充分表现骨料颜色和花纹的墙面涂料组成物	39
富于立体感的墙面涂料	43
含染色玻璃的装饰用涂料	46
石材花纹涂饰法	59
含有机硅烷的单层建筑用涂料	65
呈多彩色光的玻璃微珠抹涂饰墙材料	74
合成树脂片多彩大花纹墙壁材料组成物	77
一次喷涂的多彩花纹被覆组成物	83
多种色彩的全水性花纹涂料	87
含微纤维化纤维素的复层花纹喷涂材料	94
含钛偶联剂的外墙装修用凹凸砂浆涂料	99
丙烯酸树脂水性涂料及其制备与涂敷	109
用于建筑工业的弹性塑胶墙体涂料	131

二、聚氨酯基装饰涂料

可涂于潮湿基体的聚氨酯外墙涂料	134
聚氨酯涂料的涂布方法	137

三、水泥聚合物涂料

混凝土结构用水性聚合物-水泥涂料	139
建筑物表面装修法	141
抗裂聚合物水泥混合料的制备	145

四、硅酸盐基装饰涂料

含钠水玻璃的硅酸盐涂料	148
添加玻璃粉和磷石膏的硅酸盐涂料	153
加入滑石和氧化锌硅酸盐涂料	160
加入硅凝胶的硅酸盐涂料	167
三乙二醇和水溶性蜜胺改性硅溶胶涂料	173
无机质涂料组成物	178

五、其他涂料及生产方法

用于胶乳展色料的涂料组份——耐久颜料	184
涂敷碳氟树脂的基板及其制造方法	198
加硅藻土的防结露涂料组成物	205
嵌缝膏表面用涂料	214
用于保护建筑外墙板的金属结合蛋白基复合 料及其配制方法	218
涂料的连续生产方法	226

一、常用合成树脂基装饰涂料
防沾灰的丙烯酸聚合物乳液
(美国专利 US 4,385,152)

本发明是1980年12月29日发明的第220,289号专利的继续。

发 明 范 围

本发明论述的是丙烯酸聚合物材料，特别是丙烯酸共聚物成膜乳液，可以用作木头、金属、水泥制品等各种基底的涂料。

涂料通常要适应一定的准则，涂料的用途有多种，如可以装饰外观表面，保护基底（面砖等）。涂料在生产工艺过程中也有用，例如，在未经养护的水泥制品中涂上涂料，就会改进水泥制品的性能，这主要是因为涂料对湿状水泥材料中水份的损失有所影响，从而得到耐水性较好、强度较高的水泥制品。

生产的乳液若有如下性能，涂料就能够有效地涂在未经养护的（湿）水泥基底上：

(1) 最低成膜温度（MFT），这个温度可使乳液的涂敷温度范围很宽。最低成膜温度值最好低于施工温度。

(2) 乳液形成的薄膜最好比较坚硬，这样可以获得较好的防沾污性能。这个性能很重要，因为涂敷涂料的场地，通常是尘埃和其它脏物比较容易积聚在湿水泥表面的地方。

(3) 薄膜应该具有早期耐水作用。许多丙烯酸薄膜都是在乳液涂料中的水份蒸发之后方才显示出来耐水性。

(4) 这种薄膜应透明无气泡。这个性质对改善装饰基底外观很重

要。

(5) 本涂料应具有耐候性。在制品表面上涂涂料时，该制品就会受到保护，而且使用寿命增长。

以前的技术

在以前的技术中，要想从乳液获得上述涂膜的所有性能是很困难的。例如，具有较低成膜温度的聚合物，涂膜较软但防沾污性差。这样的聚合物通常是这样得到的，即将丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的混合物加入到定量水中，且加表面活性剂（乳化剂）和诸如过硫化钾那样的聚合引发剂，由此生产的聚合物的成膜性能随着所选择的单体物、表面活性剂和反应参数而变化。但这种制造技术并不能生产出具有上述理想特性的聚合物。

澳大利亚第463,892号专利研究出了一种加有憎水性丙烯酸共聚物的溶剂基涂料。这种涂料使用后情况较好，但由于这种溶剂基聚合物涂料在使用时要受到环境和污染场地的限制，因此该组成的聚合物便显得有些不足。

这样，在以前的研制技术中，虽然认识到了乳液涂料组成的可取之处，但却未能提供满足以上所述所有要求的涂料。

鉴于此种原因，本发明的目的就是提供一种乳液成膜材料，这种材料能以比以前技术更令人满意的方式，符合以上所提出的各种要求。

本发明摘要

为实现上述目的，本发明提供一种含水成膜乳液，其基本组成为聚合物(a)和聚合物(b)：

(a) 聚合物(a)由少量单体混合物(i)和单体混合物(ii)反应而成：

(i) 单体混合物(i)包括由苯乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯甲苯和具有1~4个碳原子的醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯中选择一个或多个单体，这些单体给出玻璃转化点为50-150℃的单体聚合物，然后将大量单体混合物(ii)加到上述第一次反应混合物中；

(ii) 单体混合物(ii)包括由苯乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯甲苯和具有1~4个碳原子的醇的丙烯酸选择的一个或多个单体(大量)和由具有1~8个碳原子的醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯选择的一个或多个单体(少量)；与聚合物(b)混合；

(b) 聚合物(b)的组成为：大量由苯乙烯、醋酸乙烯酯、乙烯甲苯和具有1~4个碳原子的醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯选择一个或多个单体和少量具有1~8个碳原子的醇的一个或多个丙烯酸酯(带丙烯酸和/或甲基丙烯酸)。

认为乳液的第一个聚合物(a)为芯-壳聚合物，第一个反应生成物形成硬聚合物芯，而外壳为由尔后反应物形成的较软聚合物。聚合物(a)为新聚合物，而聚合物(b)是以前技术中单独使用不太令人满意的聚合物。

本发明的具体说明

要想改进聚合物的性能，就要试用新的聚合技术。首先坚硬的聚

合物颗粒是由甲基丙烯酸甲酯和乙二醇二甲基丙烯酸酯形成的（即上述(a)中的(i)部分），而甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸混合后即形成预计给出软薄膜的聚合物（如上述(a)中的(ii)部分）。相信这两种聚合物混合后即具有一个坚硬的芯体和较软的外壳。

组成芯体的单体选自能为均聚物提供 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 玻璃转变温度的易得单体。比较理想的单体为带乙二醇二甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸甲酯和（或）甲基丙烯酸酯。乙二醇二甲基丙烯酸酯的作用就是固定芯体。其它市售多官能丙烯酸酯或丙烯酸甲酯也具备这种固定作用，例如二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羧甲基丙烷三甲基丙烯酸酯。

二乙烯基苯也可以用来固定芯体。

外壳的组成由所需要的最低成膜温度所决定，其玻璃转变点为 2°C 左右，比较理想的转变点在 $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 之间。

较理想的成分要含甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸。

壳-芯的重量比最好为：75:25；但也可在67:33 ~ 95:5之间。这个比率也由各组份的玻璃转变点所决定。

除了上述的可以做芯体和外壳的单体物，其它一些单体物也可以使用，例如苯乙烯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸酯、乙基丙烯酸甲酯、丙烯酸和乙烯甲苯等。使用上述哪种取代物由所需要的玻璃转变点决定。

在下述的例子中，脏物附着的百分含量按以下工艺过程计算。

将一定量的小石粒放在薄膜表面上，然后烘烤薄膜使其软化。薄膜在开始时愈软，那么它在所选择的温度下也就愈软。这样小石粒也就愈容易粘附在薄膜上。标准浇注薄膜也同时测定。

所使用的器具：

玻璃板

1/8 英寸的石粒

0.006 英寸的手术刀

工艺过程：

1、标准样品与被测定样品同时进行试验。

2、在玻璃板上浇铸一个样品薄膜，然后在烘箱中放 2 小时。

3、将玻璃板从烘箱取出冷却。

4、将 5 克 1/8 英寸（或更小一些的）石粒放在板上，并铺匀。

5、将玻璃板在烘箱中放 2 小时。

6、将玻璃板子从烘箱中取出冷却。

7、垂直拿着玻璃板，在台子上轻轻敲打，让松动的石粒掉下来，收集起来后称重。

8、脏物附着率按下式计算：

$$(5.0 - W_7) \times 20$$

W_7 为工序 7 中所称的石粒重量。

在下述所举的例子中，薄膜的 Persoj 硬度是按下列过程计算的：

具体方法：

1、按标准方法在 4 × 6 英寸的玻璃板上浇铸薄膜。

2、将玻璃板放在支架上，然后将盒式水平仪放在上部，借助于校平螺旋使之成为水平状态。

3、将球体擦干净之后，把摆锤放在提升装置上，慢慢地降到样品板上，然后再反复提升若干次，直到两种球体同时接触为止。

4、摆锤要正确悬挂然后轻轻地低放到样品板上，指针指 0。

如果指针不是指到零，检查盒式水平仪，若还不指零，便调整刻度表

使读数为零。

5、让摆锤无振动地摆到 (Konig) 6° 的位置或 (Persoj) 12° 的位置，然后握住绳子释放件。

6、放开摆锤的同时开动秒表。

7、在刻度表一边不断观察摆锤。

8、在摆锤摆到 (Konig) 3° 或不到 3° 的地方或者是 (Persoj) 4° 或不到 4° 的瞬间停表。

此时表上所读的秒数就是所需要的时间。

下面就是比较理想的 (a) 型聚合物的制作方法：

例 一

在反应容器中加水	469 份
Empicol LS 30E (硫酸盐化的脂肪醇乳化剂)	14.7
Terio N10 (一种由壬基酚和大约 10 克分子乙 烯化氧形成的非离子表面活性剂)	9.5
硼砂	2.1
加热至 80°C ，然后加过硫酸钾	1.527
进料 1 小时以上：	
甲基丙烯酸甲酯	95.3
乙二醇二甲基丙烯酸酯	4.7
然后再进料 4 小时以上：	
甲基丙烯酸甲酯	186.2
丙烯酸丁酯	179.3
甲基丙烯酸	4.3
然后在 80°C 下放 2 小时	

冷却后再加

甲醛水

1.2

氨 (32%)

4.0

这种聚合物 (a) 的薄膜性能如下：

最低成膜温度

10 °C 通过

脏物附着率 (60 °C)

2.6 %

薄膜情况

坚硬、脆

Persoj 膜硬度

148 秒

早期耐水性

良好

这种聚合物的最低成膜温度要比以前大部分乳液聚合物的高，薄膜也比以前乳液聚合物的硬，但就是太脆。从另一方面，由于薄膜硬其脏物附着率就低。（这很奇怪，因为聚合物粒子的外壳含有软质聚合物，可惜我们对壳/芯体聚合物知道得很少。）

芯体与外壳组份的组成可改变如下。

芯体：一种变化是不包括任选组份，任选组份通常为乙二醇二甲基丙烯酸酯。甲基丙烯酸甲酯的含量可以不变也可适当增加一些。其含量限度按上述由芯体与外壳的重量比决定。

另一种变化是加入少量的丙烯酸酯以提高抗紫外线的能力。例如，加入 1.7 份甲基丙烯酸酯，从成本上考虑应减少同等量的甲基丙烯酸甲酯含量，但这不是主要的问题。

外壳：用乙基丙烯酸乙酯代替丙烯酸丁酯，如果由改变后单体物成份形成的薄膜符合所需要的玻璃转变点值的话。

丙烯酸也可以用来代替甲基丙烯酸（按克分子计）。

与芯体相同，也有几十种单体组合可用于外壳。但无论用哪种组

合都应使工艺过程满足玻璃转变点和壳芯重量比这两个关键要求。

(a) 型聚合物所形成的薄膜易于出现气泡。而且(a)型聚合物要比以前的乳液聚合物更易腐蚀钠和铁。在聚合物(a)中添加象 TEXANOL 那样的薄膜助凝剂以减少气泡生成和腐蚀性的试图没有成功, 因为聚合物凝固了。(TEXANOL 是一种含 2,2,4 三甲基 1,3 二羟基一异丁基戊烷的薄膜助凝剂)。

在准备(a)型聚合物时, 例 1 中的各种组份条件可按需要进行变化。例如, 可用象过硫酸氨那样经常使用的乳液聚合物催化剂来代替过硫酸钾。当使用过硫酸盐的催化剂时, 其聚合温度可为 70~90℃。如果使用氧化还原系统的催化剂, 则聚合温度可低一些, 大约为 50℃左右。第一个反应最好进行 0.5~1.5 小时, 第二个反应最好进行 2~4 个小时。对聚合物化学工作者来说, 很清楚的是: 也可以选用常用的象乳化剂这样的少量添加剂。

本发明中的(b)型聚合物与以前研制的聚合物一样。

较好的(b)型聚合物按下述程序准备。

例 二

在反应容器中加水	447 份
Empicol LS30E (硫酸盐化脂肪醇乳化剂)	3.3
Teric N10 (一种由壬基酚和大约 10 克分子 乙烯化氧形成的非离子表面活性剂)	9.0
硼砂	1.36
加热到 80℃, 然后加过硫酸钾	1.75
进料至少 5 小时:	
甲基丙烯酸甲酯	250

丙烯酸丁酯	114
乙基丙烯酸酯	45
丙烯酸	6.6
然后在 80 °C 下放 1.5 小时	
冷却后再加氨 (32 %)	4.26
水	13.6
丁基 Icino1	13.6
Texanol	59.6
甲醛水	1.36

(b) 型聚合物薄膜的性能如下：

最低成膜温度	0 °C
脏物附着率 (60 °C)	65 ~ 75 %
薄膜情况	软，有柔性
早期耐水性	良好
薄膜的 Persoj 硬度	87 秒

这种聚合物的最低成膜温度比较理想，但薄膜软，容易附着脏物。

在 (b) 型聚合物中，可以用乙基丙烯酸酯完全代替丙烯酸丁酯，如果共聚物的玻璃转变点相同的话。

Texanol 是一种薄膜助凝剂，聚合物中若不使用薄膜助凝剂，就不会适当地形成聚合物薄膜，且薄膜也容易裂。此外，助凝剂可以消除薄膜中的气泡，从而使薄膜透明，并可减轻对铁和钢的腐蚀程度。

以下各例分别给出 (b) 型聚合物的 4 种成份变化。

例 三

(a) 在容器中加入	49 公斤
EMPICOL LS30E	0.361
TERIC N10	0.986
硼砂	0.154
(b) 加热至 80 °C 再加	
过硫酸钾	0.190
(c) 给料 5 小时以上	
甲基丙烯酸甲酯	29.0
丙烯酸丁酯	15.7
甲基丙烯酸	0.50
(d) 然后在 80 °C 下放 1.5 小时	
冷却后再加	
Texanol	6.5
水	1.1
丁基 Icinal	1.5
氨	0.46

例 四

与例三中的 (a) 项 (b) 项相同

(c) 给料 5 小时以上:

甲基丙烯酸甲酯	29.0
丙烯酸丁酯	15.7
丙烯酸	0.42

(a) 与例三相同。

例 五

与例三中步骤 (a) 和 (b) 相同

(c) 给料 5 小时以上：

甲基丙烯酸甲酯	21.7
乙基丙烯酸酯	23.0
甲基丙烯酸	0.5

(a) 与例三相同

例 六

与例三中步骤 (a) 和 (b) 相同

(c) 给料 5 小时以上：

甲基丙烯酸甲酯	21.7
乙基丙烯酸酯	23.0
丙烯酸	0.42

(a) 与例三相同。

如上所述，本发明的较好形式是将聚合物 (a) 与聚合物 (b) 按 1:1 的重量比混合起来的混合物。

聚合物 (a) 与聚合物 (b) 的混合物具有下列薄膜性能：

最低成膜温度	6 °C 通过
脏物附着率 (60 °C)	4 ~ 8 %

薄膜情况	硬，有柔性
薄膜 Persoj 硬度	119 秒
早期耐水性	良好

以下是聚合物 (a) 与聚合物 (b) 按不同重量比混合后的脏物附着率的比较

重量比	脏物附着率 (60 °C) %
聚合物 (b)	75
b : a = 3 : 1	60
b : a = 1 : 1	10
b : a = 1 : 3	5
聚合物 (a)	1

后面附的图很清楚地显示出了 $a : b = 1 : 1$ 的混合物的意外效益。(图中的直线是脏物附着率的估计值。曲线是按 1 : 1 比例的混合物未予计到的低脏物附着率)。这张图表明，a 与 b 的比例在 3 : 1 ~ 1 : 2 之间，性质较为理想。

混合物的这些性能不能以构成混合物的各单独聚合物性能中推论出来，正象所希望的那样，混合物的早期耐水性优良，最低成膜温度居于聚合物 (a) 和聚合物 (b) 的中间。另一方面，混合物的薄膜是硬的且是柔性的，而聚合物 (b) 的薄膜是软的且具有柔性，聚合物 (a) 的薄膜是硬的和脆的。更为重要的是，混合物克服了聚合物 (b) 的抗脏物附着性能不好的缺点，其抗脏物附着性能几乎接近于聚合物

(a)。(一般估计，混合物的抗脏物附着性能仅在聚合物(a)的抗脏物附着性能和聚合物(b)的抗脏物附着性能之中间)。除此之外，聚合物(a)与聚合物(b)的混合物还令人惊奇地消除气泡的产生和减少腐蚀性，并可在低温下提供具有柔性较大的薄膜。同时聚合物(c)中的Texanol没有影响聚合物(b)或混合物的稳定性。

由于本发明中的乳液聚合物的分子量较高，本发明的涂料要比像澳大利亚专利 No363,892 所述的溶剂型涂料耐久。例如，澳大利亚专利中聚合物的分子量为70,000，而聚合物(a)和(b)的分子量约为 4×10^6 。

虽然本发明的乳液是作为水泥涂料叙述的，但其使用范围并不仅限于此，它的用途是很多的。

杜澍译

