



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104837935 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201380064327. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 07

*C09D 5/00*(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/724, 328 2012. 11. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 06. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/068915 2013. 11. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/074696 EN 2014. 05. 15

(71) 申请人 赫尔克里士公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 T·J·波德拉斯

(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1页 说明书11页

(54) 发明名称

使用不均匀取代的羧甲基纤维素的预混接缝混合料

(57) 摘要

本申请所公开和要求保护的发明构思通常涉及羧甲基纤维素 (CMC) 体系在预混接缝混合料中的用途。更具体是, 本申请所公开和要求保护的发明构思涉及不均匀取代的 (“块状”) CMC 体系用于预混接缝混合料中作为有效的增稠剂和流变改性剂的用途, 和使用减少量的粘土改善所述接缝混合料。

1. 预混接缝混合料,其包含粘合剂、不均匀取代的 CMC、填料、水、杀生物剂和凹凸棒石粘土。

2. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其中所述接缝混合料的密度为约 7 至约 11 磅每加仑 (ppg)。

3. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其中所述接缝混合料的密度为约 12 至约 15 磅每加仑 (ppg)。

4. 如权利要求 3 的预混接缝混合料,其中所述凹凸棒石粘土以约 0 至约 1.25 重量%的量存在。

5. 如权利要求 3 的预混接缝混合料,其中所述凹凸棒石粘土以约 0 至约 1.9 重量%的量存在。

6. 如权利要求 2 的预混接缝混合料,其中所述凹凸棒石粘土以约 1.25 至约 1.75 重量%的量存在。

7. 如权利要求 2 的预混接缝混合料,其中所述凹凸棒石粘土以约 0.6 至约 2.0 重量%的量存在。

8. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含非离子型增稠剂。

9. 如权利要求 8 的预混接缝混合料,其中所述非离子型增稠剂选自以下组:甲基羟乙基纤维素 (MHEC)、羟乙基纤维素 (HEC)、羟甲基羟乙基纤维素 (HMHEC) 和乙基羟乙基纤维素 (EHEC)、疏水改性的羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟丙基瓜尔胶和瓜尔胶衍生物,以及它们的组合。

10. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含阴离子型增稠剂。

11. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含柠檬酸。

12. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含螯合酸或螯合酸盐。

13. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含螯合剂。

14. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含铝离子。

15. 如权利要求 11 的预混接缝混合料,其还包含铝离子。

16. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其还包含多价阳离子。

17. 如权利要求 11 的预混接缝混合料,其还包含多价阳离子。

18. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其中所述粘合剂选自以下组:聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯胶乳、聚乙酸乙烯酯胶乳、淀粉、酪蛋白、聚丙烯酰胺、以及丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物。

19. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其中所述填料选自以下组:碳酸钙、二水合硫酸钙、白云灰岩、以及它们的组合。

20. 如权利要求 1 的预混接缝混合料,其中所述杀生物剂选自 2[(羟甲基)氨基]乙醇和 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮。

## 使用不均匀取代的羧甲基纤维素的预混接缝混合料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据 35 U.S.C. 119(e) 要求享有于 2012 年 11 月 9 日提交的美国临时专利申请号 61/724,328 的权益,其全部内容在此通过援引被明确地并入本文。

### 技术领域

[0003] 本申请所公开和要求保护的发明构思一般涉及用于预混接缝混合料中的用途羧甲基纤维素 (CMC) 体系。更具体而言,本申请所公开和要求保护的发明构思涉及不均匀取代的 (“块状”) CMC 体系,所述 CMC 体系用作预混接缝混合料的有效增稠剂和流变改性剂,以及使用少量粘土改善所述接缝混合料的用途。

### 背景技术

[0004] 墙板通常是以大型面板的形式安装,其被钉、拧或胶合至建筑物墙壁的壁骨上。使用接缝混合料覆盖墙板对接在一起的接缝部分并然后在接缝混合料内嵌入纤维玻璃或纸张增强胶带并使其干燥。当接缝混合料干燥时,在接缝处二次施用接缝混合料并使其干燥。接缝混合料的涂层也被施用覆盖钉头或螺钉或墙板中的任何裂缝并使其干燥。待接缝混合料干燥后,轻轻地打磨接缝和钉子或螺钉的覆盖层,然后使用装饰材料例如油漆处理墙。

[0005] 通常,接缝混合料含有粘合剂、增稠剂体系、填料、水、杀生物剂、粘土和云母。该接缝混合料是预混干式组合物。所述水和填料是在接缝混合料中占最大重量百分比的组分。接缝混合料可以是传统形式的常规重量混合料或轻质混合料。所述常规重量接缝混合料的重量是约 12 至约 15 磅每加仑 (ppg) (1.55-1.65g/cc),而轻质接缝混合料的重量是约 7 至约 11ppg (0.9-1.2g/cc)。

[0006] 非离子型纤维素醚是用于接缝混合料的典型且历史上著名的增稠剂。这些纤维素醚尤其包括水溶性甲基羟丙基纤维素 (MHPC)、甲基羟乙基纤维素 (MHEC)、疏水改性的羟乙基纤维素 (HMHEC)、羟乙基纤维素 (HEC) 和乙基羟乙基纤维素 (EHEC) 以及它们的混合物。

[0007] 在接缝混合料中所使用的纤维素醚可起到提高接缝混合料的粘度的作用,以提供足够的保水性,并以可控的速度使抹刀涂抹的接缝混合料润湿墙板和基材带,使得所述混合料渗透入基材中。当干燥时,在接缝混合料、墙板和纸带之间实现强烈的粘附力。所述纤维素醚还控制接缝混合料的流变性质,使工匠更容易地施用和涂抹所述混合料以在基材上形成光滑、均匀的表面。

[0008] 相对于以上增稠剂,羧甲基纤维素 (CMC) 可能是一大改进。其它纤维素醚夹带空气,尤其是甲基纤维素。这通常导致蚀斑 (凹坑) 和裂缝,需要重新做涂层。羟乙基纤维素也夹带空气,产生类似问题。然而,由于其离子特性和高的表面 / 界面张力,CMC 不会发生空气夹带或滞留并且已知它是优异的粘合剂。此外,CMC 提供光滑的流变性,并且容易涂开。

[0009] 预混接缝混合料通常含有胶乳或其它粘合剂、重质碳酸钙、凹凸棒石或其它粘土、云母和滑石,它们是阳离子物种的来源,所述阳离子物种包括例如  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$ ,容易与 CMC 相互作用并且可使其沉淀。这些反应产生不能接受的接缝混合料,其是不均匀、有弹性并且

含有少量不分散、没有水合或部分水合的 CMC- 金属阳离子络合物和可能存在的其它团聚固体。当将接缝混合料的组分混合在一起时或将接缝混合料包装后随着时间可能首先发生该现象。正是由于这些原因 CMC 很少被用作接缝混合料的增稠剂。

[0010] 在非常有限的条件下,可使用 CMC 充当接缝混合料的增稠剂,与目前所使用的其它典型的接缝混合料增稠剂相比,通常使用更高浓度的 CMC。所使用的 CMC 可以是不溶于水或溶于水。例如,可使用 0.6 重量%或更高的可溶解的 CMC。相比之下,在常规重量接缝混合料中所使用的增稠剂通常为约 0.35-0.4 重量%。

[0011] 凹凸棒石粘土在接缝混合料中是标准的触变剂,向接缝混合料提供需要的粘度和厚度,如果接缝混合料没有所需要的粘度和厚度则很难涂开并停留在基材上。凹凸棒石主要仅在北美发现。没有凹凸棒石,接缝混合料将具有稠漆的流动性质。换句话说,当向墙板以可测量厚度施用尤其是流动的。

[0012] 凹凸棒石是天然产物,具有影响接缝混合料性质的可变组成。因此,每个批次都通常必须对粘土进行测试和标准化。由于这些以及其它原因,已经尝试寻找适合的粘土的替代物,但成功非常有限。

## 发明内容

[0013] 在通过示例性附图、实验、结果和实验方法详细地解释本发明构思的至少一个实施方案之前,应当理解本发明构思不限于以下说明书或举例说明的附图、实验和 / 或结果中所阐述的应用本发明的结构细节和组件布置。本发明构思能够有其它实施方式或以各种方式实践或实施。因此,本文所使用的语言旨在给出尽可能最广泛的范围和含义;并且所述实施方案意指示例性的,而不是穷尽的。此外,还应当理解本文所使用的措辞和术语是用于描述目的,不应当视为限制性的。

[0014] 除非本文另有定义,在本申请所公开和要求保护的发明构思中所使用的科学和技术术语应当具有本领域技术人员通常所理解的含义。此外,除非上下文另有要求,单数术语应当包括复数,并且复数术语应当包括单数。通常,所使用的命名法以及本文所描述的化学技术是众所周知的并且是本领域通常使用的。反应和纯化技术根据制造商的说明进行或根据本领域的常规技术来完成或根据本文所描述的进行。本文所使用的命名法以及实验方法和分析化学、合成有机化学以及药物化学的技术是众所周知的并且是本领域通常所使用的。标准技术被用于化学合成、化学分析、药物制备、配制和递送,以及患者的处理。

[0015] 所有专利、公开专利申请以及在说明书中提及的非专利出版物表明了本申请所公开和要求保护的发明构思所涉及的本领域技术人员的技术水平。在本申请的任何部分引用的所有专利、公开专利申请以及非专利出版物在此通过援引将其全部内容明确地并入本文,达到好像每个单独的专利或出版物被具体地且单独地通过援引并入本文的程度。

[0016] 本文所公开和要求保护的所有组合物和 / 或方法可根据本申请的公开内容进行制备和执行,无需过度实验。虽然本发明的组合物和方法已经根据优选的实施方案进行了说明,但对于本领域技术人员而言其变型可适用于本文所述的组合物和 / 或方法以及步骤或步骤顺序是显而易见的,只要不脱离本发明构思、精神和范围即可。所有这些类似的替代和修改对于本领域技术人员而言是显而易见的,均被视为落入由所附权利要求书定义的本发明构思的精神、范围和构思之内。

[0017] 根据本申请的公开内容所使用的以下术语应当被理解为具有以下含义,除非另有说明:

[0018] 在权利要求书和 / 或说明书中使用的词语“一”或“一个”与术语“包括”可意指“一个”,但是它还与“一个或多个”、“至少一个”和“一个或多个”的含义相一致。虽然本公开内容支持指仅为替代方案和“和 / 或”的定义,但在权利要求书中使用的术语“或”被用于意指“和 / 或”,除非明确表明是指仅为替代方案或替代方案是互相排斥的。在本申请中,术语“约”被用于表示数值包括设备误差、确定数值所采用的方法的误差的固有变化,和 / 或在研究对象中所存在的变化。术语“至少一个”的使用应被理解为包括一个以及多于一个的任何数量,包括但不限于 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、100 等。术语“至少一个”可达到 100 或 1000 或更多,这取决于其所附属的术语。此外,数量 100/1000 不应被认为是限制性的,更高的限值也可产生令人满意的结果。此外,术语“X、Y 和 Z 的至少一个”的使用应被理解为包括单个 X、单个 Y 和单个 Z,以及 X、Y 和 Z 的任何组合。

[0019] 在说明书和权利要求书中所使用的词语“包含”、“具有”,“包括”或“含有”都是包括式的或开放式的,并且不排除另外的、未列举的组分或方法步骤。

[0020] 本文所用的术语“或其组合”是指前述术语所列的所有项目的排列和组合。例如“A、B、C 或其组合”是指包括 A、B、C、AB、AC、BC 或 ABC 中的至少一个,并且如果在特定上下文中顺序是很重要的,则还包括 BA、CA、CB、CBA、BCA、ACB、BAC 或 CAB。继此例,其明确包括的是包含一个或多个项目或术语的重复组合,如 BB、AAA、MB、BBC、AAABCCCC、CBBAAA、CABABB 等。本领域技术人员应当理解通常对以任意组合方式的项目或术语的数量没有限制,除非根据上下文是显而易见的。

[0021] 本文公开了一种预混接缝混合料和使用减少量粘土改善所述接缝混合料。具体是,所述预混接缝混合料包括粘合剂、不均匀取代的 CMC、填料、水、杀生物剂和凹凸棒石粘土。此外,本申请所公开和要求保护的发明构思使用 CMC 体系增稠的所述接缝混合料具有非常良好的加工性能和保水性。

[0022] 本申请所公开和要求保护的发明构思的不均匀取代的 CMC 可与螯合剂一起使用。所述螯合剂的实例可包括但不限于:柠檬酸、酒石酸、葡萄糖酸、马来酸、5-磺基水杨酸、乙二胺四乙酸、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、三氨基三乙基胺、三乙醇胺、乙酰丙酮、水杨醛、聚乙烯亚胺和多磷酸例如六偏磷酸。不希望束缚于任何理论,认为这些螯合剂可用于与在典型的接缝混合料中所发现的低分子量阳离子物种螯合,防止 CMC 沉淀形成 CMC-金属离子络合物。

[0023] 在一些情况下可向预混接缝混合料中加入铝或其它多价阳离子的原料。所述多价阳离子可包括但不限于:二价锌、锰、亚铁离子、二价铜离子和三价铬。假设  $Al^{3+}$  与 CMC 羧基络合导致聚合物的可控交联从而增稠和调节混合料的流变性。在一个非限制性实施方案中,铝离子可以是硫酸铝。

[0024] 在制造接缝混合料期间,在一个非限制性实施方案中本申请所公开和要求保护的发明构思的 CMC 体系虽然是可溶的,但是在混合组分所要求的时间内可能是不溶的。与速溶性 CMC 相比,该溶胀性能导致粘度积累的效率提高。出人意料的是,已经发现 CMC 在溶胀状态下可充当触变剂并可除去粘土的一部分并保留所需要的流变性质。已经出人意料地发现,可除去所有的粘土,这取决于具体的配制物。

[0025] 粘土通常以基于接缝混合料总重量约 1.5-2.5 重量%的水平使用,在轻质产品中用量通常更高。本申请所公开和要求保护的发明构思的 CMC 在乳胶基体系、预混接缝混合料中可提供改善的性能,尤其是设计为当将凹凸棒石粘土的水平降低至低于通常所使用的水平至少约 50%,优选相对于工业可接受的使用水平降低约 75%时来发挥作用。

[0026] 对于常规重量接缝混合料,在一个非限制性实施方案中,可存在约 0 至约 1.25 重量%的凹凸棒石粘土。在另一个非限制性实施方案中,可存在约 0 至约 1.9 重量%的凹凸棒石粘土。对于轻质接缝混合料,在一个非限制性实施方案中,可存在约 1.25 至约 1.75 重量%的凹凸棒石粘土。在另一个非限制性实施方案中,可存在约 0.6 至约 0.9 重量%的凹凸棒石粘土。

[0027] 此外,当将本申请所公开和要求保护的发明构思的 CMC 体系加入填充体系例如预混接缝混合料时不会随时间溶解,接缝化合物随着老化保持稳定至少约 6 个月。已经实现了约一年的稳定性。

[0028] 根据本申请所公开和要求保护的发明构思的不均匀取代的 CMC 的取代度 (DS) 为至少约 0.35。在一个非限制性实施方案中,DS 为约 0.35 至约 1.4。在另一个非限制性实施方案中,DS 为约 0.5 至约 0.9。在另一个非限制性实施方案中,DS 为约 0.6 至约 0.8。在一个非限制性实施方案中,所述不均匀取代的 CMC 为 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M(购自 Ashland Inc.)。

[0029] 块状 CMC 与其它 CMC 的区别是所述块状 CMC 的结构受 pH 的增加的影响更大。例如,可溶性 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 的 1% 溶液的粘度为 1550cps (30rpm, 布氏粘度计)。在相同条件下本申请所公开和要求保护的发明构思的 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 的粘度为 3850cps 并且是结构化的。当 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 溶液的 pH 增加时该结构减少。因此,当将 pH 提高至约 10 时 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 溶解并且现在粘度为 2560cps。当进一步提高 pH 时可观察到接近 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 类较低的粘度。相反,CMC 溶液通常在宽 pH 范围内保持其正常的粘度,只有当 pH 高于 10 时粘度有轻微降低。

[0030] AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 和经 pH 调节的 AQUALON<sup>®</sup> CMC-7H4F-M 在接缝混合料中的表现是不同的,这如下表 1 所示。向粘度为 520BU 的 300 克接缝混合料中加入 20 克含 CMC 的溶液或分散液。还使用水稀释以证明 CMC 的作用。

[0031] 表 1 不均匀取代的 CMC :诱发变化

[0032]

加入到接缝混合料中(20 克)	接缝混合料的 Branbender 粘度		评述
	10 rpm	79 rpm	
AQUALON <sup>®</sup> CMC-7H4F-M (更均匀取代的 CMC)	400	380	由于稀释效果接缝混合料的粘度从 520 BU 降低
AQUALON <sup>®</sup> CMC-7H4F-M (较不均匀取代/不均匀取代的 CMC)	690	670	由于溶胀的 CMC、水合聚合物链的结构化性质,比预期的 BU 更高
AQUALON <sup>®</sup> CMC-7H4F-M (pH 升高至 10 的 1%分散体)	470	430	聚合物链破坏、7H4F-M 增溶,得到接近于 CMC 7H4F、可溶性聚合物的性质
自来水	210	280	用 H <sub>2</sub> O 稀释接缝混合料

[0033] 在预混干式接缝混合料中通常所使用的粘和剂是酸性的胶乳乳液,例如但不举例限制,聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯胶乳或聚乙酸乙烯酯胶乳。所述树脂粘合剂是聚结剂,所述聚结剂在干燥时形成薄膜基体将其它组分固定在它们合适的位置上以形成所需产品。因此,在接缝混合料中所述粘合剂是必需组分。可用作粘结剂的其它材料可包括但不限于:淀粉、酪蛋白、聚丙烯酰胺以及丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物。通常,所述胶乳粘合剂是从下限为约 1 重量%至上限为约 3 重量%的范围。在一个非限制性实施方案中,基于接缝混合料的总重量,胶乳粘合剂为约 2.5 重量%。

[0034] 在接缝混合料中杀生物剂是重要组分。它可提高保质期并防止混合料被破坏。也就是说,杀生物剂可阻止在混合料中以及使用它的建筑物结构的墙壁上生长微生物例如霉菌、细菌和真菌。两种有效的工业可接受的杀生物剂的实例可以是:由 Troy Chemical Corp 制备的 Mergal<sup>®</sup> 174, 2[(羟甲基)氨基]乙醇,广谱杀生物剂;以及由 Arch Chemicals, Inc 制备的 Proxel<sup>™</sup>GXL 产品 1, 2- 苯并异噻唑啉-3- 酮,多功能杀生物剂。

[0035] 其它杀生物剂可包括但不限于,羟基喹啉铜、硬脂酸锌、硼酸钙、硼酸锌、硼酸钡、奥麦丁锌、奥麦丁锌/氧化锌混合物、2,5- 二甲基-1,3,5- 噻二嗪烷-2- 硫酮(硫酮)、2-n- 辛基-4- 异噻唑啉-3- 酮(辛噻酮)、5- 氯-2- 甲基-4- 异噻唑啉-3- 酮、2- 甲基-4- 异噻唑啉-3- 酮、六氢-1,3,5- 三乙基-2- 三嗪、5- 溴-5- 硝基-1,3- 二噁烷、2-(羟甲基)氨基-乙醇、2-(羟甲基)氨基-2- 甲基丙醇、 $\alpha$ - 苯甲酰基- $\alpha$ - 氯甲醛肟、溴乙酸苄酯、p- 氯-m- 二甲苯酚、双-(2- 羟基-5- 氯苯基)硫化物、p- 甲苯基二碘甲基甲苯砒、3- 碘-2- 丙炔基丁基氨基甲酸酯、双-(2- 羟基-5- 氯苯基)亚甲基、二丙胺醚、十二烷胺和 1-(3- 氯烯丙基)-3,5,7- 三氮杂-1- 氮鎓金刚烷氯化物。

[0036] 基于混合料的总重量,所述杀生物剂通常可以下限为约 0.05 至上限为约 1 重量%的量存在。

[0037] 填料也是接缝混合料的重要组分。它们的目的是向接缝混合料中加入主体,使混合料经济并控制混合料的 pH。在本申请所公开和要求保护的发明构思中可单独或组合使用的常规填料可包括但不限于,碳酸钙、二水合硫酸钙(石膏)和白云灰岩。在其它填料存在的情况下半水合硫酸钙(巴黎的石膏)可作为微量组分使用以更好地控制开放时间和裂缝

以及接缝混合料的其它性质。

[0038] 在一个非限制性实施方案中,所述填料可以是细重质碳酸钙。所述填料可以是干粉末,基于接缝混合料的重量其通常占至少约 45 重量%。在一个非限制性实施方案中,所述填料为约 45 至约 65 重量%。填料可用于控制并实现混合料约 8 至约 10 的所需 pH。若填料不能提供足够地调节 pH,必要时还可加入 pH 调节剂。

[0039] 可向接缝混合料的干组分中加入水以提供接缝混合料的粘度,通常为约 300 至约 700 Brabender 单位。当就地混合干组分时,所加入的以形成预混接缝混合料或湿接缝混合料的水的量取决于所需粘度。

[0040] 除了凹凸棒石之外,在本申请所公开和要求保护的发明构思中还可使用其它粘土。合适的粘土可以是任何天然泥土,细颗粒物,通常含有构成粘土材料的碱、碱土金属以及铁的水合铝硅酸盐的结晶物质。粘土的实例可包括但不限于,海泡石、蒙脱石、膨润土、伊利石和高岭土。

[0041] 所述预混接缝混合料可还包含其它非离子型增稠剂和 / 或阴离子型增稠剂。合适的非离子型增稠剂可包括但不限于,甲基羟乙基纤维素 (MHEC)、羟乙基纤维素 (HEC)、羟甲基羟乙基纤维素 (HHEC) 和乙基羟乙基纤维素 (EHEC)、疏水改性的羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、羟丙基瓜尔胶以及瓜尔胶的衍生物。

[0042] 阴离子型增稠剂可包括本申请所公开和要求保护的发明构思没有覆盖的其它 CMC 产品。其它合适的阴离子型增稠剂可包括但不限于,交联丙烯酸-乙烯酯共聚物;聚丙烯酸钠;丙烯酸 / VP 交联聚合物;丙烯酸酯 / 氨基丙烯酸酯 / C10-30 烷基 PEG-20 衣康酸酯共聚物;丙烯酸酯 / 硬脂醇聚醚-20 衣康酸酯共聚物;丙烯酸酯 / 鲸蜡醇聚醚-20 衣康酸酯共聚物;脱氢黄原胶;辛酸 / 癸酸甘油三酯 / 丙烯酸钠共聚物;聚丙烯酸钠 / 氢化聚癸烯 / PPG-5 月桂醇聚醚-5;聚丙烯酰胺 / C13-14 / 月桂醇聚醚-7;聚丙烯酸酯 13 / 聚异丁烯 / 聚山梨醇酯 20;丙烯酰胺-丙烯酸铵共聚物 / 聚异丁烯 / 聚山梨醇酯 20;聚丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物 / 聚异丁烯 / 癸酰基-癸酰基葡萄糖苷;聚丙烯酸钠 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物 / 异十六烷 / 聚山梨醇酯 80;丙烯酸羟基乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物 / 角鲨烷 / 聚山梨醇酯 60;丙烯酸羟基乙酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸钠共聚物 / 异十六烷 / 聚山梨醇酯 60;辛酸 / 癸酸甘油三酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸铵 / 山嵛醇聚醚-25 甲基丙烯酸酯交联聚合物;丙烯酰基二甲基牛磺酸铵 / VP 共聚物;辛酸 / 癸酸甘油三酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸铵 / 山嵛醇聚醚-25 甲基丙烯酸酯交联聚合物;辛酸 / 癸酸甘油三酯 / 丙烯酰基二甲基牛磺酸铵 / VP 共聚物 / 三月桂醇聚醚-4 磷酸盐 / 聚甘油-2-倍半异硬脂酸酯;聚丙烯酸钠 / C13-14 异链烷烃 / 十三烷醇聚醚-6;聚丙烯酸钠 / 氢化聚癸烯 / 十三烷醇聚醚-6;以及疏水改性的碱可溶性聚合物乳液。

[0043] 根据地区偏好,在接缝混合料中可使用其它组分。这些组分可包括但不限于:夹气剂、表面活性剂、湿润剂、pH 缓冲盐、消泡剂以及它们的混合物。

[0044] 在一个非限制性实施方案中,常规重量接缝混合料可包括约 0.35-0.45 重量%的 CMC、约 3.1-6.2 重量%的柠檬酸(基于 CMC)、以及任选存在的约 3-5 重量%的铝离子(基于 CMC)。这里,铝离子通常在 VAE 胶乳的存在下使用。在另一个非限制性实施方案中,常规重量接缝混合料可包括约 0.4 重量%的 CMC、约 5 重量%的柠檬酸(基于 CMC)、以及任选存



在的约 4 重量%的铝离子。

[0045] 在另一个非限制性实施方案中,轻质接缝混合料可包括约 0.4-0.55 重量%的 CMC、约 3-7 重量%的柠檬酸(基于 CMC)、以及约 3-7 重量%的铝离子(基于 CMC)。CMC 的量取决于珍珠岩的种类和量。在另一个非限制性实施方案中,轻质接缝混合料可包括约 0.45 重量%的 CMC、约 5-6 重量%的柠檬酸(基于 CMC)以及任选存在的约 5-6 重量%的铝离子。

[0046] 柠檬酸可以是柠檬酸一水合物,并且其粒径可与增稠剂相匹配。铝离子可以是十六水合硫酸铝。在一个非限制性实施方案中,可使用十六水合硫酸铝粉末。

[0047] 柠檬酸和铝离子可与其它干组分混合。在加入其它组分之前还可将它们预先溶解在水中。若粒径区别和其它配制变量对其性能有不利影响,可以改变以上建议。若工厂条件允许,可进行预测测试。

[0048] 在本申请所公开和要求保护的发明构思中在实验室中可使用工业可接受的技术制备接缝混合料。例如但不举例限制,可将所有液体放入配置有 Hobart 混合器的碗中。固体组分可干混合(层压,不是紧密混合),当 Hobart 混合器处于低速时经约 30 秒将其加入液体中。总的混合时间可以是约 20 分钟,约 2 至约 5 分钟后中断刮下所有材料以使更有效地混合。将混合料放入容器中,在 24 小时内评价。

[0049] 以下实施例举例说明本申请所公开和要求保护的发明构思,份数和百分数均以重量计,除非另有说明。所提供的每个实施例举例说明本申请所公开和要求保护的发明构思,而不是限制本申请所公开和要求保护的发明构思。事实上,在不脱离本发明的范围或精神的情况下,本领域技术人员可根据本申请所公开和要求保护的发明构思进行的各种修改和变化是显而易见的。例如,在一部分实施方案中举例说明或描述的特征可用于另一个实施方案以产生其它实施方案。因此,本申请所公开和要求保护的发明构思旨在涵盖落入所附权利要求及其等同物的范围内的这些修改和变化。

## 实施例

### [0050] 酶水解

[0051] 可使用市售内切葡聚糖酶获得在特定酶水解后释放的未取代葡糖酐单元(UAG)。经取代的纤维素酶的块度(blockness)和测量可在 Virdèn 等人, *Biomacromolecules*, 2009. 10, 522-529 页中找到详细地进一步说明,其全部内容通过援引并入文本。

[0052] 在 pH 6.0 的磷酸盐缓冲液(0.1M)中进行酶水解。称量样品(500mg)精确至 1mg。将该样品溶解在 50ml 的磷酸盐缓冲液中直至完全溶解。向该样品溶液中加入 35U 的内切-β-葡聚糖酶(EC 3.2.2.4)(来自购自 Megazyme, Bray, Ireland 的解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus. Amyloliquifaciens*))。在振动器中在 40°C 下水解 24 小时。使用来自 Dionex(Sunnyvale, CA)的具有脉冲安培检测(HPAEC-PAD)的高性能阴离子交换色谱分析仪检测所释放的未取代葡糖酐。

[0053] 通过酶水解的 UAG 表示在纤维素酶聚合物主链上羧甲基取代的均匀性。通常较高的 UAG 数值表示较不均匀取代的或块状的 CMC,而较低的 UAG 单元则表示更均匀取代的 CMC。

[0054] 表 2 列出了通过酶分析各种 CMC 的未取代的葡糖酐的数值。

[0055] 表 2 通过酶水解的未取代的葡糖酐

[0056]

样品	通过酶水解的 UAG, 重量%
CMC 7H4F	1.15
CMC 7H4XF	1.33
CMC 7H4FM	1.45

[0057] 接缝混合料粘度的测定

[0058] 通过 ASTM C474-67 测定粘度, 以 Brabender 单位 (B.U.) 表示。使用 Brabender VC-3A 型粘度计。79rpm 是工业标准。在测量抗流淌力或屈服点时使用 10rpm。在制备后的约 24 小时、混合前和混合后进行测量。

[0059] 原料:

[0060] 凹凸棒石粘土 :Gel B

[0061] 云母 :4K

[0062] PVA 胶乳 :CPS104, Forbo

[0063] VAE 胶乳 :A526BP, Air 产品

[0064] 珍珠岩 :SilCell 3534, Silbrico

[0065] 常规重量接缝混合料性能

[0066] 下表 3 说明了 AQUALON<sup>®</sup> CMC 7H4F-M 作为接缝混合料的增稠剂 / 稳定剂的效果。粘度、粘合性、质地和光滑度是最受关注的变量。发现具有 CMC 的其它接缝混合料性能至少等于具有 MHEC 和其它常规增稠剂的接缝混合料的性能。这些性能是抗裂缝和蚀斑性、收缩性、加工性能、老化的稳定性以及开放 (工作) 时间。

[0067] 表 3 中的以下组分对所引用的所有接缝混合料是相同的, 除非另有说明:

[0068] H<sub>2</sub>O :30.5 重量%

[0069] 凹凸棒石粘土 :0.5 重量%

[0070] 胶乳 :2.0 重量% PVA

[0071] 增稠剂 :0.4 重量%

[0072] 制备接缝混合料, 包装并在 24 小时内评价。在评价前用手搅拌, 测量 600-800 克的量。

[0073] 表 3 常规重量接缝混合料的性能

[0074]

实施例#	增稠剂	添加剂	79 rpm BU 粘度	粘合性 (重量%)	评述
1	Calmina <sup>®</sup> MHEC 35000 P1R	----	490	100	CONTROL: 光滑 且奶油状质地
2	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	----	460	99	有些小干块
3	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	5 重量% 柠檬酸	450	100	光滑且奶油状质 地, 没有块
4	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	5 重量% 柠檬酸钠	450	99	微量块
5	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	5 重量% 马来酸	480	95	光滑且奶油状质 地, 没有块
6	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	3 重量% 柠檬酸	450	99	具有矿物的少量 未分散的 CMC 球
7	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	3 重量% 柠檬酸*	460	97	光滑且奶油状质 地, 没有块
8	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	5 重量% 柠檬酸**	440	95	没有块
9	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	----**	420	99	如上的本体; 小但 有限数量的未分 散颗粒, 小块
10	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	5 重量% 柠檬酸	400	90	弹性流变性, 有一 些小块
11	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M + MHEC 35000 P1R ***	5 重量% 柠檬酸	460	100	光滑&奶油状质 地。说明 CMC 与 其它 CE 的混合

[0075] \* 还含有 0.016 重量%的十六水合硫酸铝, 1.3 倍的柠檬酸

[0076] \*\*0 重量%凹凸棒石粘土

[0077] \*\*\*50:50 混合

[0078] 实施例 1 为对照, 其中接缝混合料含有约 2 重量%的凹凸棒石粘土并用 Culminal<sup>®</sup> MHEC 35000P1R(来自 Ashland 的产品)增稠。

[0079] 实施例 2 和 3 举例说明了在仿效没有柠檬酸和有柠檬酸的 MHEC 中使用 CMC。

[0080] 实施例 4 显示使用柠檬酸钠而不是柠檬酸。

[0081] 实施例 5 显示使用马来酸。

[0082] 实施例 6 举例说明了使用基于 CMC 含量 3 重量%的柠檬酸。

[0083] 实施例 7 显示了在配制中包含十六水合硫酸铝与约 3 重量%的柠檬酸。不像实施例 6, 其提供所需要的光滑度并且没有形成块。

[0084] 实施例 8 和 9 是使用 CMC 增稠的无粘土接缝混合料。使用 5 重量%的柠檬酸, 没有观察到块(实施例 8)。当不包括酸时, 形成块, 这表明不是仅粘土对块的形成负责, 云母, 甚至 CaCO<sub>3</sub>可能也对其负责。

[0085] 实施例 10 使用标准的、速溶性级别的 QUALON<sup>®</sup> CMC 7H4F。没有像

QUALON<sup>®</sup> CMC 7H4F-M 的溶胀性, 这导致接缝混合料具有不充分的粘度和不理想的弹性流变性。

[0086] 实施例 11 举例说明了能够将 CMC 与其它增稠剂混合, 在本案例中使用实施例 1 的 MHEC。这是重要的, 因为不同的原料赋予接缝混合料不同的性能, 而且通过改变增稠剂能够改变这些性能是最重要的。

[0087] 轻质接缝混合料的性能

[0088] 表 4 中的以下组分对所引用的所有接缝混合料是相同的, 除非另有说明。

[0089] H<sub>2</sub>O :40.6 重量%

[0090] 胶乳 :2 重量%, PVA 或 VAE

[0091] 凹凸棒石粘土 :0.8 重量%

[0092] 珍珠岩 :6.0 重量%

[0093] 增稠剂 :0.4 重量%

[0094] 表 4 轻质接缝混合料的性能

[0095]

实施例#	增稠剂	添加剂	乳液	布氏粘度 79rpm [BU]	粘合性 (%)	评述
1	Nexton <sup>®</sup> J20R	----	PVA	320	70	光滑且奶油状
2	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	----	PVA	285	89	光滑; 膏状但不是奶油状。有一些小块
3	AQUALON <sup>®</sup> CMC 7H4F-M	5%柠檬酸	PVA	300	75	如以上预期没有观察到块; 仔细涂抹显示
4	AQUALON <sup>®</sup> CMC	----	VAE	340	82	如 2, 除了更稠的感觉
5	AQUALON <sup>®</sup> CMC	5%柠檬酸	VAE	290	85	如 3
6	AQUALON <sup>®</sup> CMC	5%柠檬酸*	VAE	270	60	光滑且几乎为奶油状, 没有块

[0096] \* 还含有 0.067 重量%的十六水合硫酸铝, 2.5 倍的柠檬酸

[0097] 实施例 1 为含有约 3 重量%的凹凸棒石粘土和使用来自 Ashland 的 Nexton<sup>®</sup> J20R(HMHEC 产品) 的对照。

[0098] 实施例 2 和 3 显示如果包括柠檬酸(实施例 3), QUALON<sup>®</sup> CMC7H4F-M, 获得明显降低结块的接缝混合料; 没有酸, 则形成更多和更大的块。

[0099] 实施例 4 和 5 使用 VAE 共聚物胶乳制得, 其通常使接缝混合料具有更高粘度且相对于 PVA 乳液而言, 更稠的感觉。在没有柠檬酸的情况下(实施例 4), 注意到该更稠的感觉

和更高的粘度。与实施例 3 相比,使用柠檬酸(实施例 5)没有区别。

[0100] 实施例 6 显示了铝离子的正面效果。没有看到块并且质地被改善。

[0101] 必须注意到,接缝混合料的配制物可影响螯合剂和铝离子的性能。在实施例 2 和 4 中,当涂抹时明显有块,而实施例 3 和 5 乍看是没有块的。改变配制物,例如使用不同粒径的珍珠岩或没有被表面处理的珍珠岩,可以正面或负面的方式影响结果。