



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94104713.X

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C09D 5/02

[43]公开日 1995年1月25日

[22]申请日 94.5.6

[30]优先权

[32]93.5.7 [33]US[31]060,175

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 V·A·德马雷斯特 D·A·瓦内

M·P·德格兰里

O·C·兹曼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

代理人 侯天军

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于提高水基涂料组合物耐水致变白性能的多级胶乳

[57]摘要

本发明公开了用于提高水基涂料组合物的耐水致变白性能的多级胶乳,它含有约50%~约95%重量T<sub>g</sub>为0℃~约-30℃的第一聚合物级分和约5%~约50%重量T<sub>g</sub>为0℃~约80℃的第二聚合物级分。本发明多级胶乳可用于配置各种水基涂料组合物。本发明还公开了该多级胶乳的制备方法。

# 权 利 要 求 书

---

1. 含有约 50%~约 95%重量至少一种  $T_g$  为约  $0^\circ\text{C}$ ~约  $-30^\circ\text{C}$  的第一聚合物级分和约 5%~约 50%重量至少一种  $T_g$  为约  $0^\circ\text{C}$ ~约  $80^\circ\text{C}$  的第二聚合物级分的多级胶乳, 其中, 该多级胶乳形成的薄膜提高了耐水致变白性能。

2. 含有约 3%~约 100%权利要求 1 的多级胶乳的水基涂料组合物。

3. 权利要求 1 的多级胶乳, 其中, 第二聚合物级分的  $T_g$  为约  $30^\circ\text{C}$ ~约  $60^\circ\text{C}$ 。

4. 权利要求 1 的多级胶乳, 其中, 第二聚合物级分的  $T_g$  为约  $45^\circ\text{C}$ ~约  $60^\circ\text{C}$ 。

5. 权利要求 1 的多级胶乳, 其中, 该胶乳含有约 75%~约 90%重量第一聚合物级分和约 25%~约 10%重量第二聚合物级分。

6. 权利要求 1 的多级胶乳, 其中, 该胶乳含有约 75%~约 80%重量第一聚合物级分和约 25%~约 20%重量第二聚合物级分。

7. 权利要求 1 的多级胶乳, 其中, 该胶乳的粒度低于约 250 nm。

8. 权利要求 1 的多级胶乳, 其中, 该胶乳的粒度低于约 150 nm。

9. 权利要求1的多级胶乳, 其中, 该胶乳的粒度低于约100 nm。

10. 权利要求1的多级胶乳, 其中, 该胶乳由该胶乳每个级分中的至少一种烯属不饱和单体的加成聚合制备。

11. 包括在至少一个第一步中聚合至少一种烯属不饱和单体、随后在至少一个第二步中聚合至少一种烯属不饱和单体的多级胶乳制备方法, 其中, 两步都是在 $pH$ 低于约6.0下聚合, 并且该胶乳形成的薄膜提高了耐水致变白性能。

12. 权利要求11的多级胶乳。

13. 权利要求11的方法, 其中, 该多级胶乳的第二步在 $pH$ 低于约6.0下聚合。

14. 权利要求11的方法, 其中, 该多级胶乳的第二级分由氧化还原引发聚合制备。

15. 权利要求11的方法, 其中, 该多级胶乳的第二级分由一次投料氧化还原引发聚合制备。

16. 权利要求11的方法, 其中, 该多级胶乳的第一级分制备时, 开始只加入和聚合部分第一单体乳液。

17. 权利要求2的水基涂料组合物, 其中, 该组合物是封闭剂。

18. 权利要求2的水基涂料组合物, 其中, 该组合物是涂饰剂。

19. 权利要求2的水基涂料组合物, 其中, 该组合物是堵缝剂。

20. 权利要求2的水基涂料组合物, 其中, 该组合物是密封剂。

21. 权利要求2的水基涂料组合物, 其中, 该组合物是粘合剂。

22. 权利要求2的水基涂料组合物, 其中, 该组合物是地板蜡。

23. 包括使底物与权利要求2的水基涂料组合物接触的底物涂

布方法。

24. 权利要求23的方法，其中，该底物选自木材、纤维、压板、金属、玻璃、陶瓷、熟石膏、灰泥、沥青、石膏板、塑料和混凝土。

25. 权利要求24的方法，其中，该底物选自粘结性EIFS底漆、非粘结性EIFS底漆、EIPS顶漆、木材、纤维板、压板、混凝土、水磨石、石头、圬工、熟石膏、铺地瓷砖、屋顶瓷砖和装饰底物。

## 用于提高水基涂料组合物 耐水致变白性能的多级胶乳

本发明涉及多级胶乳。更具体地说，本发明的多级胶乳可用于提高水基涂料组合物的耐水致变白性能 ( water whitening resistance )。本发明还涉及用于提高了耐水致变白性能的水基组合物的多级胶乳的制备方法。该多级胶乳在这些水基组合物中一般用作粘合剂。

如“封闭剂 ( sealers )”和“涂饰剂 ( renderings )”的外部水基涂料要经受各种恶劣天气条件如雨、雨淞和雪的侵蚀。本文所说“封闭剂”意指透明、未填充的聚合物涂料，它涂布于如木材、水泥、熟石膏等的底物上，以保护底物的表面并改进其外观。本文所说“涂饰剂”意指未着色的涂料，它主要由胶乳粘结剂和装饰填料组成。在这些天气条件下，封闭剂和涂饰剂与水长期接触。由于这些涂料是水基的，它们与水接触时通常要明显“变白”。这种变白影响了美观。

“耐水致变白性能”意指涂料与水接触时可防止变白的性能。对于未着色的涂料如封闭剂和涂饰剂，特别要防止水致变白，因为这种变白很显眼且看上去不舒服。对涂布于深色底物上的封闭剂和涂饰剂以及以深色填料制得的涂饰剂，也要防止水致变白。需要一种可用于提高水基涂料耐水致变白性能的胶乳粘结剂。

用作涂料粘结剂和粘合剂用途的多级胶乳在本领域是已知的。EP 0522789 公开了在原浆涂料、堵缝剂 (caulks) 和密封剂 (sealants) 中用作粘结剂的多级胶乳。特别地, EP 0522789 公开了含有多级胶乳的热塑性弹性组合物, 它用于要求低温柔软性和防吸垢性的应用。

本发明的第一个方面提供一种多级胶乳, 它含有约 50% - 约 95% 重量的至少一种  $T_g$  为约  $0^\circ\text{C}$  - 约  $-30^\circ\text{C}$  的第一聚合物级分和约 5% - 约 50% 重量的至少一种  $T_g$  为约  $0^\circ\text{C}$  - 约  $80^\circ\text{C}$  的第二聚合物级分, 其中该多级胶乳形成的薄膜改进了耐水致变白性能。

本发明的第二个方面是含有约 3% - 约 100% 重量该多级胶乳的水基涂料组合物。

一般情况下, 高  $T_g$  的胶乳比低  $T_g$  的胶乳的耐水致变白性能好。本发明的多级胶乳在耐水致变白性能、成膜性能和适于要求柔软性的用途的性能之间达到良好平衡。

本发明的多级胶乳可特别有利地用作水基涂料组合物中的粘结剂。在本发明一优选实施方案中, 水基涂料组合物包括封闭剂和涂饰剂。该多级胶乳的重要优点在于使该水基涂料配方提高了耐水致变白性能。水基涂料的粘结剂是本发明多级胶乳时的耐水致变白性能优于粘结剂是总体组成相同的单级胶乳或分别制备的单级胶乳的共混物时的耐水致变白性能。“单级胶乳”意指在聚合反应过程中只有一种单体组成的胶乳。

本发明的多级胶乳由胶乳微粒组成, 每个微粒含有至少两种不同聚合物级分。在胶乳微粒中的“不同聚合物级分”意指每个级分的单体组成不同, 因此每个级分的聚合物性能如  $T_g$  不同。用多步法制备

多级胶乳。“多步法”意指两种或多种不同单体混合物依次聚合的方法。用于制备多级胶乳的乳液聚合方法在本领域是熟知的。

由于不同组成的高分子量聚合物通常是不相容的，绝大多数多级胶乳含有由至少两种不同聚合物级分组成的微粒。该微粒可有许多形态构形，如：芯/壳结构，其中芯是第一聚合物级分、壳是第二聚合物级分；倒转芯/壳结构，其中芯是第二聚合物级分、壳是第一聚合物级分；其中壳没有全部包住芯的芯/壳结构（有时称作“叶状（lobed）”或“草莓”结构）；异相结构，其中一种聚合物级分形成几个分离区域存在于其它聚合物级分中；互穿网络微粒；等等。以本领域已知的许多方法可以确定其形态构形。使用扫描透射电镜（适宜的话用着色方法以使级分的外观差别明显）就是这样一种方法。本发明一些多级胶乳的电镜图表明，在第一聚合物级分中第二聚合物级分形成分离区域。

优选的是至少一种第一聚合物级分的 $T_g$ 低于至少一种第二聚合物级分的 $T_g$ 。根据 Fox 方程  $1/T_g$  [ 聚合物,  $P(A/B/N)$  ] =  $W_A/T_g$  [ 单体 A ] +  $W_B/T_g$  [ 单体 B ] +  $W_N/T_g$  [ 单体 N ] 等（式中  $W_N$  为单体 N 的重量分数）可以估算每个聚合物级分的玻璃化转变温度  $T_g$ 。第一聚合物级分的  $T_g$  为约  $0^\circ\text{C}$  ~ 约  $-30^\circ\text{C}$ 、第二聚合物级分的  $T_g$  为约  $0^\circ\text{C}$  ~ 约  $80^\circ\text{C}$ 。优选第二聚合物级分的  $T_g$  为约  $30^\circ\text{C}$  ~ 约  $60^\circ\text{C}$ 、更优选为约  $45^\circ\text{C}$  ~ 约  $60^\circ\text{C}$ 。该多级胶乳含有约  $50\%$  ~ 约  $95\%$  重量的第一聚合物级分和约  $5\%$  ~ 约  $50\%$  重量的第二聚合物级分。优选该多级胶乳含有约  $75\%$  ~ 约  $90\%$  重量的第一聚合物级分和约  $25\%$  ~ 约  $10\%$  重量的第二聚合物级分。更优选该多级胶乳含有约  $75\%$  ~ 约  $80\%$  重量的第一聚合物级分和约  $25\%$  ~ 约

20%重量的第二聚合物级分。

用多步法的每步反应中至少一种烯属不饱和单体的加成聚合来制备多级胶乳。例如可以使用：包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸N,N-二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸叔丁胺基乙酯的丙烯酸酯类单体；丙烯酰胺或取代的丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺或取代的甲基丙烯酰胺；苯乙烯或取代的苯乙烯，丁二烯；乙酸乙烯酯或其它乙烯基酯；乙烯基醚；丙烯腈或甲基丙烯腈；等等。可以使用占聚合物粘结剂重量的0-5%重量的烯属不饱和羧酸，如甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸等。

本发明的多级胶乳可包括交联单体，例如：甲基丙烯酸烯丙酯，二乙烯基苯，马来酸二烯丙酯，包括二丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯的多官能基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，等等。多级胶乳的第一级分和第二级分都可以是交联的。但是，可加入多级胶乳的每一级分中的交联单体的量受到要求足以成膜的限制。

多级胶乳的每一级分中的单体可以用阴离子、阳离子或非离子表面活性剂或分散剂、或者它们的相容性混合物如阴离子和非离子表面活性剂的混合物乳化，基于单体重量，表面活性剂或分散剂的用量例如为约0.05%~约5%重量。适宜的阳离子分散剂包括十二烷基吡啶鎓氯化物、十六烷基二甲基胺的乙酸盐和其中的烷基具有8-18个碳原子的烷基二甲基苄基铵氯化物。适宜的阴离子分散剂例如包括：



脂肪基硫酸碱金属盐，如十二烷基硫酸钠等；烷芳基磺酸盐，如异丙基苯磺酸钾等；烷基硫代丁二酸的碱金属盐，如辛基硫代丁二酸的钠盐等；烷芳基聚环氧乙烷基硫酸或磺酸的碱金属盐，如具有 1 至 5 个氧亚乙基单元的叔辛基苯氧基聚环氧乙烷基硫酸钠等。适宜的非离子分散剂例如包括：具有  $C_7 - C_{18}$  烷基和约 6 至约 60 个氧亚乙基单元的烷基苯氧基聚环氧乙烷基乙醇，如庚基苯氧基聚环氧乙烷基乙醇；长链羧酸如十二烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸等或如妥尔 (tall) 油中的酸混合物的含有 6 至 60 个氧亚乙基单元的环氧乙烷衍生物；长链醇如辛醇、癸醇、十二烷醇或十六烷醇的含有 6 至 60 个氧亚乙基单元的环氧乙烷缩合物；长链或支链胺如十二烷胺、十六烷胺和十八烷胺的含有 6 至 60 个氧亚乙基单元的环氧乙烷缩合物；环氧乙烷嵌段与一个或多个疏水性氧化丙烯嵌段的嵌段共聚物。高分子量聚合物如羟乙基纤维素、甲基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇等可用作乳液稳定剂和保护胶体。

本领域已知许多乳化剂可用于乳液聚合，但同时也知道耐水致变白性能与这些乳化剂的种类和用量有关。例如，含有长嵌段的聚(环氧乙烷)如环氧乙烷单元大于约 10 个的乳化剂对耐水致变白性能特别有害，无论它们是非离子性、阴离子性还是阳离子性的。这些乳化剂包括 TRITON<sup>®</sup> X-405 表面活性剂 (TRITON 是 Union Carbide 的注册商标)、AEROSOL<sup>®</sup> A 103 表面活性剂 (AEROSOL 是 American Cyanamid 的注册商标)、ALIPAL<sup>®</sup> EP-120 表面活性剂 (ALIPAL 是 GAF Chemicals Corp 的注册商标) 等。为提高耐水致增白性能，含有较小嵌段的聚(环氧乙烷)如小于约 10 个环氧乙烷单元或无聚(环氧乙烷)的乳化剂是

优选的。这些乳化剂包括SIPONATE<sup>®</sup> DS-4 (SIPONATE是Alcolac, Ltd. 的注册商标)、ALIPAL<sup>®</sup> CO 436 (ALIPAL是GAF Chemical Corp. 的注册商标)、AEROSOL<sup>®</sup> OT (AEROSOL是American Cyanamide 的注册商标)、十二烷基硫酸钠等。本领域已知由于乳化剂可以降低水基涂料的耐水致变白性能, 所以必须仔细选择并且尽可能地减少它们的用量。

通过热裂解可产生适于引发加成聚合的自由基的自由基前体如过硫酸铵或过硫酸钾, 来引发乳液聚合。或者这种自由基前体可用作另外还包括还原组分如焦亚硫酸钾、硫代硫酸钠或甲醛合次硫酸氢钠的氧化还原系统中的氧化组分。自由基前体和还原剂的组合(本文称之为氧化还原系统)的用量可占所用单体重量的约0.01%~约5%。氧化还原系统的示例包括叔丁基过氧化氢/甲醛合次硫酸氢钠/F<sup>⊖</sup>(II)和过硫酸铵/焦亚硫酸钠/硫化钠/F<sup>⊖</sup>(II)。聚合温度可以为约20℃~约95℃。

多步聚合法的每一步骤可以采用热引发或氧化还原引发聚合。使用单体、水和乳化剂可以制备含有全部或部分在给定步骤中待聚合单体的单体乳液。另外制备引发剂的水溶液。在每一步的乳液聚合过程中将单体乳液和引发剂溶液一起加入聚合反应容器中。反应容器本身还可预先含有接种(seed)乳液并且另外还可含有预先投料的聚合引发剂。通过冷却除去聚合反应热或加热反应容器, 控制反应容器内容物的温度。加完第一步骤单体乳液以后, 将聚合反应混合物在某一温度下保持一定时间, 并在第二步骤或随后步骤的聚合以前用补加的聚合引发剂处理。同样地, 最后一步单体乳液加完以后, 可将聚合反应混合物在某一温度下保持一定时间和/或在冷却至室温以前用补加的

聚合引发剂处理。多步法优选为两步法。优选第二步是氧化还原引发方法的两步法。更优选第二步是一次投料氧化还原引发方法的两步法。“一次投料”意指向反应容器中一次加入单体。

为了调节聚合物粘结剂的分子量，在聚合反应混合物中有时使用包括硫醇、多元硫醇、醇和卤化合物的链转移剂。两步聚合法的任一步骤中都可使用调节用链转移剂。一般情况下，可以使用占聚合物粘结剂重量的 0 - 约 3 % 的  $C_4 - C_{20}$  烷基硫醇、巯基丙酸或巯基丙酸酯。聚合物级分的重均分子量以凝胶渗透色谱测量为约 100,000 - 10,000,000。

本领域已熟知，可用各种方法控制胶乳粒度，它们都适用于本发明的多级胶乳。对于本发明多级胶乳，优选胶乳微粒是通过引入和聚合一部分第一步单体乳液形成的。这种聚合可形成最终粒度较小的乳胶，如小于约 150 nm。

一般情况下，多步法制备的胶乳比用一步法制备的总体组成相同的胶乳的耐水致变白性能好。另外，多级胶乳的粒度对耐水致变白性能有明显影响。一般情况下，粒度较大的胶乳比粒度较小的胶乳的耐水致变白性能差。本发明多级胶乳用使用光散射方法的 Brookhaven BI-90 Particle Sizer 测量的粒度优选为小于约 250 纳米 (nm)、更优选为小于约 150 nm、最优选为小于约 100 nm，以提高耐水致变白性能。该多级胶乳的粒度下限只是受合成小粒度胶乳的条件限制，例如表面活性剂用量，它对耐水致变白性能有不利影响。

乳液聚合过程中的 pH 值对该多级胶乳的耐水致变白性能有影响。没有或控制低度中和下进行整个两步乳液聚合法，以使过程中 pH 值低于约 6.0，可以制得优异耐水致变白性能的多级胶乳。相反，或通过

在聚合开始前缓冲反应器中的投料或通过中和第一聚合物级分至 $PH$ 约为7.0，使乳液聚合反应在过程中 $PH$ 大于约6.0的条件下进行，将降低耐水致变白性能。第二步聚合过程中的 $PH$ 对该多级胶乳的耐水致变白性能至关重要。可以在较高 $PH$ 如大于约7.0下进行第一步聚合，随后降低 $PH$ 至小于约6.0，以进行第二步聚合。优选的方法是整个两步聚合反应在 $PH$ 小于约6.0下进行。

用于多级胶乳的制备和/或其随后应用和可在聚合反应过程中或之后加入的辅助剂包括：辅助表面活性剂；占胶乳固体重量的约0.001%~约0.1%重量的消泡剂；占胶乳固体重量的约0.001%~约0.1%重量的均化剂；占胶乳固体重量的约0.1%~约5%重量的抗氧化剂；占胶乳固体重量的0~20%重量的聚结剂，如BUTYL CARBITOL<sup>®</sup>溶剂或BUTYL CELLOSOLVE<sup>®</sup>溶剂（两者都是Union Carbide的注册商标）；和占胶乳重量的5~250 ppm的防腐剂。

本发明的多级胶乳可用于配置各种要求耐水致变白性能的水基涂料。优选该水基涂料包括封闭剂和涂饰剂。本发明的多级胶乳还有许多用途和应用，如堵缝剂（caulks）和密封剂（sealants）、粘附剂、地板蜡等。

本发明水基涂料可涂布于各种底物上，如木材、纤维、压板、金属、玻璃、陶瓷、熟石膏、灰泥、沥青、石膏板、塑料、混凝土等。特别地，本发明封闭剂和涂饰剂可涂布于各种建筑结构材料上，如：粘结性和非粘结性EIFS底漆；EIFS顶漆；木材；纤维板；压板；混凝土；水磨石；石头，如大理石、板岩和花岗石；圬工（masonry）；熟石膏；灰泥；铺地砖（floortiles），如固体乙烯树脂

(vinyl)、乙烯树脂组合物、采石瓷砖和铺地砖(pavers); 屋顶瓷砖和装饰底物。“EIFS”意指外部隔绝和装饰系统, 它是由底物、粘附剂、隔绝层、底漆、顶漆和封闭层组成的多组分外部覆盖组合件。

一般情况下, 用本发明多级胶乳配制的水基涂料可含有约3%~约100%重量的多级胶乳。更具体地说, 封闭剂可以用至多100%重量的多级胶乳配制, 涂饰剂可用约3%~约40%重量的多级胶乳配制。水基涂料配方中的其它组分还可包括聚结剂、增塑剂、湿润剂、流动性助剂、消泡剂、表面活性剂、蜡、增稠剂、流变改性剂、杀菌剂、颜料、增量剂、装饰填料、着色剂、分散剂等。本领域已熟知, 由于这些其它组分通过提高水基涂料的水敏感性而影响其耐水致变白性能, 因此必须慎重选择它们。

在本发明优选实施方案中, 水基涂料包括封闭剂和涂饰剂。采用本领域已知各种方法例如用高速分散器、静态混合机、螺条混合器和低速混合机可将本发明封闭剂和涂饰剂混合。

采用本领域已知各种方法如空气辅助喷涂或无气喷涂、静电喷涂、刷涂、辊涂和刀涂方法, 可以涂布本发明的封闭剂和涂饰剂。

下列实施例意欲说明本发明的组合物和方法, 并不限定本发明, 本领域一般技术人员可明显看出本发明的其它应用。

#### 试验方法

使用#40绕线棒在黑色乙烯树脂 Leneta 纸 (Vinyl Leneta Paper) 上拉伸纯净胶乳薄膜, 来测定下列聚合物的耐水致变白性能。将该膜在 75°F / 55% 相对湿度下固化 24 小时, 然后浸泡于室温蒸馏水浴中, 使用 Pacific Scientific 45°/0°

Reflectometer 测量浸泡 48 小时时的白度。反射计无单位读数越大，被浸泡薄膜的白度越大，该胶乳的耐水致变白性能越差。

### 实施例 1：用氧化还原接种方法制备多级胶乳

在下列实施例中，将 366.8 g 去离子 (DI) 水、7.5 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4、913.1 g 丙烯酸丁酯、501.1 g 甲基丙烯酸甲酯和 21.5 g 甲基丙烯酸混合，来制备第一级分单体乳液 (本文记作“ME-I”)。将 113 g DI 水、2.5 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4、91.4 g 丙烯酸丁酯、380.0 g 甲基丙烯酸甲酯和 7.2 g 甲基丙烯酸混合，来制备第二级分单体乳液 (本文记作“ME-II”)。

向装有搅拌器、温度计、加热器和回流冷凝器的 5 升四颈圆底烧瓶 (本文称作“釜”) 中加入 1264.2 g DI 水。在氮气中将釜中的水加热至 52 °C，停止加热，加入 3.2 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4 和 656.4 g ME-I 单体乳液与 15.9 g DI 冲洗水。釜温降至 45 °C。然后依次加入：6.2 g 0.15% FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 水溶液，在 39.4 g DI 水中的 0.83 g 过硫酸铵，在 73.0 g DI 水中的 0.57 g LYKOPON<sup>®</sup> 还原剂。在 5 分钟内开始放热，约 15 分钟后聚合温度升至最高值 84 °C。用 34.1 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4 和 10.9 g 冲洗 DI 水稳定釜中内容物。然后向剩余的未使用的 ME-I 中补加 15.1 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4。冷却釜使其保持在低于或等于约 83 °C 的同时，用 120 分钟将剩余的 ME-I 与在 95.8 g DI 水中的 1.72 g 过硫酸铵一起加入釜中。加完以后，用 28.7 g DI 水冲洗 ME-I 容器并加入釜中。使釜中混合物慢慢冷却至 75 °C，并加入在 4.8 g DI 水中的 1.6 g 29% 氨水。使该混合物进一步冷却至 70 °C，向釜中依次加入：1.6 g 1% FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 水溶液，在 7.9 g DI 水

中的 2.8 g 70% 活性叔丁基化过氧化氢, 在 31.9 g DI 水中的 1.44 g 甲醛合次硫酸氢钠。该混合物在约 70 °C 保持 15 分钟, 然后再加入在 7.9 g DI 水中的 2.8 g 70% 活性叔丁基化过氧化氢和在 31.9 g DI 水中的 1.44 g 甲醛合次硫酸氢钠。该混合物在 70 °C 另外保持 15 分钟以后, 加入在 4.8 g DI 水中的 0.16 g 二乙胺。然后使完成的第一步骤冷却至 60 °C, 并将 ME-II 单体乳液与 9.1 g DI 冲洗水加入釜中。搅拌 5 分钟后依次加入: 在 3.1 g DI 水中的 0.61 g 70% 活性叔丁基化过氧化氢和在 7.5 g DI 水中的 0.41 g 甲醛合次硫酸氢钠。在 10 分钟内, 聚合反应放热使釜中温度升至 74 °C。达到温度最高值 5 分钟后, 加入在 3.1 g DI 水中的 0.61 g 70% 活性叔丁基化过氧化氢, 随后加入在 7.5 g DI 水中的 0.41 g 甲醛合次硫酸氢钠。用 10 分钟使该混合物冷却至 65 °C, 然后再加入在 3.1 g DI 水中的 0.61 g 70% 活性叔丁基化过氧化氢, 随后再加入在 7.5 g DI 水中的 0.41 g 甲醛合次硫酸氢钠。30 分钟后, 加入最后中和剂 - 在 22.0 g DI 水中的 11.0 g 29% 氨水。实施例 1 的最终组成是 75% 的 63.6 BA / 34.9 MMA / 1.5 MAA 第一聚合物级分和 25% 的 19.1 BA / 79.4 MMA / 1.5 MAA 第二聚合物级分。第一聚合物级分的计算 T<sub>g</sub> 为 -14 °C、第二聚合物级分的计算 T<sub>g</sub> 为 60 °C。所得胶乳的特征列于表 1。

对比例 A: 与实施例 1 总体组成相同的单级胶乳

按照与实施例 1 的方法, 将 ME-II 与 ME-I 合并, 制得组成为 52.47 BA / 46.03 MMA / 1.5 MAA 的单级组合物。对比例 A 具有与实施例 1 相同的总体组成和平均 T<sub>g</sub>, 是单级胶乳。用较长的 ME 投料时间 (180 分钟)、省去第二步的引发剂按实施例 1 进行聚

合。所得胶乳的特征列于表 1。

对比例 B：实施例 1 的第一和第二聚合物级分的 75% / 25% 共混物

实施例 1 的第一聚合物级分的制备

在实施例 1 聚合反应的第一步完成后，终止聚合反应，制得与实施例 1 的第一聚合物级分的组成 63.6 BA / 34.9 MMA / 1.5 MAA 相同的胶乳。所得胶乳的  $pH$  为 2.6，粒度为 119 nm，粘度为 170 cp，固体含量为 41.6% 重量。

实施例 1 的第二聚合物级分的制备

按照第一级分的制备方法，制备与实施例 1 的第二聚合物级分的组成 19.1 BA / 79.4 MMA / 1.5 MAA 相同的胶乳。所得胶乳的  $pH$  为 3.4，粒度为 111 nm，粘度为 10 cp，固体含量为 40.3% 重量。

用与实施例 1 两个级分的比例相同的比例，将分别制备的实施例 1 的第一和第二聚合物级分共混。即，将 30.95 g 实施例 1 的第一聚合物级分胶乳与 10.32 g 实施例 1 的第二聚合物级分胶乳混合。所得胶乳含有的胶乳固体中，75% 重量是实施例 1 的第一聚合物级分、25% 重量是实施例 1 的第二聚合物级分。用 29% 氨水将对比例 B 胶乳中和至  $pH$  为 8.9，并在表 2 中与实施例 1 比较了耐水致变白性能。

对比例 C：商品胶乳

与用于封闭剂和涂饰剂配方中的单级商品胶乳比较了耐水致变白性能。对比例 C 的平均 Tg 高于实施例 1 的平均 Tg。胶乳特征列于表 1。



对比例 D：商品胶乳

也与没有设计提高耐水致变白性能的多级商品胶乳比较了耐水致变白性能。与本发明胶乳相比，对比例 D 的平均 Tg 低、粒度大。其特征列于表 1 中。

表 1

实施例 1 和对比例 A - D 胶乳的特征

胶乳		pH	粒度 (nm)	粘度 (cps) <sup>a</sup>	固体% 重量
实施例 1	多级胶乳 与实施例 1 总体组成相同的单级胶乳	8.9	130	82	46.4
对比例 A		8.9	125	30	46.1
对比例 B	实施例 1 的第一和第二聚合物级分的 75% / 25% 共混物	8.9	75%(119) 25%(111)	130	41.3
对比例 C	商品胶乳	9.5	123-135	177	50.0
对比例 D	"	9.0	340	184	55.0

<sup>a</sup>Brookfield Viscometer, 25°C, #3 spindle @ 60rpm

表 2 中比较了实施例 1 ( 本发明多级胶乳 )、对比例 A、对比例 B ( 实施例 1 的第一和第二聚合物级分的 75% / 25% 共混物 ) 和对比例 C 和 D ( 两者都是商品胶乳 ) 的水致变白程度。本实施例表明, 与总体组成相同的单级胶乳、本发明多级胶乳的第一和第二聚合物级分的共混物、对比商品胶乳相比, 本发明多级胶乳的耐水致变白性能较好。

表 2

## 实施例 1 和对比例的水致变白程度

胶 乳		48 h r 水致变白程度 <sup>a</sup> (反射计读数)
实施例 1	多级胶乳	2 · 7
对比例 A	与实施例 1 总体组成相同的单 级胶乳	7 · 0
对比例 B	实施例 1 的第一和第二聚合物 级分的 75 % / 25 % 共混物	19 · 9
对比例 C	商品胶乳	3 · 8
对比例 D	”	19 · 3

a 读数越大, 薄膜白度越大, 耐水致变白性能越差

实施例 2 至 13：级分配比和级分 Tg 对耐水致变白性能的影响  
按照实施例 1 的方法，不同的是如下所示改变第一步和第二步投料，制得第一聚合物级分/第二聚合物级分重量比为 75/25、80/20、85/15 的胶乳。另外，还改变了级分的计算 Tg；使第一聚合物级分的 Tg 为 -30℃ 和 -14℃、第二聚合物级分的 Tg 为 +30℃ 和 +60℃。下表中，数据单位为克 (g)，采用了下列缩写：

APS = 过硫酸铵，BA = 丙烯酸正丁酯，DS-4 = SI PONATE  
® DS-4，MAA = 甲基丙烯酸，MMA = 甲基丙烯酸甲酯，ME = 单体乳液，Aq = 水溶液，SSF = 甲醛合次硫酸氢钠，t-BHP = 叔丁基过氧化氢 (70% 活性)

实施例		2	3	4	5
第一步投料:					
ME-I:	DI-Water	366.8	391.2	415.7	366.8
	DS-4	7.5	8.0	8.5	7.5
	BA	1109.8	1183.8	1257.8	1109.8
	MMA	304.4	324.7	345.0	304.4
	MAA	21.5	23.0	24.4	21.5
	冲洗	28.7	30.6	32.5	28.7
引发剂: 一起投料					
	APS/DI H <sub>2</sub> O	1.72/95.8	1.83/102	1.95/109	1.72/95.8
	t-BHP/DI H <sub>2</sub> O	2.80/7.9	3.00/8.4	3.17/9.0	2.80/7.9
	SSF/DI H <sub>2</sub> O	1.44/31.9	1.54/34.0	1.63/36.1	1.44/31.9
终止时加料:					
	29% Aq NH <sub>4</sub> OH	1.62/4.8	1.62/4.8	1.84/5.4	1.62/4.8
第二步投料:					
ME-II:	DI H <sub>2</sub> O	113.0	90.4	67.8	113.0
	DS-4	2.5	2.0	1.5	2.5
	BA	91.4	73.1	54.8	162.7
	MMA	380.0	304.0	228.0	308.7
	MAA	7.2	5.7	4.3	7.2
	冲洗 DI H <sub>2</sub> O	9.1	9.1	5.5	9.1
引发剂:					
	t-BHP/DI H <sub>2</sub> O	0.61/3.1	0.49/2.5	0.37/1.9	0.61/3.1
	SSF/DI H <sub>2</sub> O	0.41/7.5	0.33/6.0	0.25/4.5	0.41/7.5

实施例		6	7	8	9
<b>第一步投料:</b>					
ME-I:	DI-Water	391.2	415.7	366.8	391.2
	DS-4	8.0	8.5	7.5	8.0
	BA	1183.8	1257.8	913.1	974.0
	MMA	324.7	345.0	501.1	534.5
	MAA	23.0	24.4	21.5	23.0
	冲洗	30.6	32.5	28.7	30.6
<b>引发剂:</b>					
	APS/DI H <sub>2</sub> O	1.84/102	1.95/109	1.72/95.8	1.84/102
	t-BHP/DI H <sub>2</sub> O	3.00/8.4	3.17/9.0	2.80/7.9	3.00/8.4
	SSF/DI H <sub>2</sub> O	1.54/34.0	1.63/36.1	1.44/31.9	1.54/34.0
<b>结束时加料:</b>					
	29% Aq. NH <sub>4</sub> OH	1.73/5.1	1.84/5.4	1.62/4.8	1.73.5.1
<b>第二步投料:</b>					
ME-II:	DI H <sub>2</sub> O	90.4	67.8	113.0	90.4
	DS-4	2.0	1.5	2.5	2.0
	BA	130.2	97.6	91.4	73.1
	MMA	247.0	185.2	380.0	304.0
	MAA	5.7	4.3	7.2	5.7
	冲洗	7.3	5.5	9.1	7.3
<b>引发剂:</b>					
	tBHP/DI H <sub>2</sub> O	0.49/2.5	0.37/1.9	0.61/3.1	0.49/2.5
	SSF/DI H <sub>2</sub> O	0.33/6.0	0.25/4.5	0.41/7.5	0.33/6.0

实施例		10	11	12	13
第一步投料:					
ME-I:	DI-Water	415.7	366.8	391.2	415.7
	DS-4	8.5	7.5	8.0	8.5
	BA	1034.9	913.1	974.0	1034.9
	MMA	567.9	501.1	534.5	567.9
	MAA	24.4	21.5	23.0	24.4
	冲洗	32.5	28.7	30.6	32.5
引发剂:	APS/DI H <sub>2</sub> O	1.95/109	1.72/95.8	1.84/102	1.95/109
	t-BHP/DI H <sub>2</sub> O	3.17/9.0	2.80/7.9	3.00/8.4	3.17/9.0
	SSF/DI H <sub>2</sub> O	1.63/36.1	1.44/31.9	1.54/34.0	1.63/36.1
结束时加料:					
	29% Aq NH <sub>4</sub> OH	1.84/5.4	1.62/4.8	1.73/5.1	0.84/5.4
第二步投料:					
ME-II:	DI H <sub>2</sub> O	67.8	113.0	90.4	67.8
	DS-4	1.5	2.5	2.0	1.5
	BA	54.8	162.7	130.2	97.6
	MMA	228.0	308.7	247.0	185.2
	MAA	4.3	7.2	5.7	4.3
	冲洗	5.5	9.1	7.3	5.5
引发剂:	t-BHP/DI H <sub>2</sub> O	0.37/1.9	0.61/3.1	0.49/2.5	0.37/1.9
	SSF/DI H <sub>2</sub> O	0.25/4.5	0.41/7.5	0.33/6.0	0.25/4.5

表 3 列出了实施例 2 - 1 3 胶乳的特征。



表 3

## 实施例 2-13 胶乳的特征

胶 乳	组成 <sup>a</sup> (第一 聚合物级分/ 第二聚合物级 分)	粒 度 ( n m )	粘 度  (cps) <sup>b</sup>	固体 % 重量
级分 T <sub>g</sub> , °C 实施例 2	-30/+60 75%/25%	104	170	46.2
实施例 3	80%/20%	108	106	46.1
实施例 4	85%/15%	106	142	45.8
级分 T <sub>g</sub> , °C 实施例 5	-30/+30 75%/25%	103	230	46.1
实施例 6	80%/20%	110	138	46.0
实施例 7	85%/15%	108	78	45.4
级分 T <sub>g</sub> , °C 实施例 8	-14/+60 75%/25%	108	64	46.1
实施例 9	80%/20%	105	94	46.0
实施例 10	85%/15%	97	170	45.8
级分 T <sub>g</sub> , °C 实施例 11	-14/+30 75%/25%	104	135	46.2
实施例 12	80%/20%	99	160	46.0
实施例 13	85%/15%	99	126	45.7

a %重量

b. Brookfield Viscometer, 25°C, 30 spindle @ 60rpm

所有胶乳的 P H 约为 8 . 8

表 4 中，比较了实施例 2 至 13 的水致变白程度。与表 2 中的对比比例相比，本发明多级聚合物的耐水致变白性能都明显较好。它们还与第一和第二聚合物级分的  $T_g$  和两个级分的重量配比有关。一般情况下，第二聚合物级分的量越大、第二聚合物级分的  $T_g$  越高，耐水致变白性能越好。这些实施例还表明，在宽的组成和  $T_g$  范围，本发明多级胶乳都提高了耐水致变白性能。

表 4

实施例 2-13 的水致变白程度

胶 乳	组成 <sup>a</sup> (第一 聚合物级分/ 第二聚合物级 分)	48 h r. 水 <sup>b</sup> 致变白程度 (反射计读数)
级分 T g, °C 实施例 2	<u>-30/+60°C</u> 75%/25%	1.5
实施例 3	80%/20%	2.4
实施例 4	85%/15%	3.0
级分 T g, °C 实施例 5	<u>-30/+30</u> 75%/25%	2.0
实施例 6	80%/20%	2.7
实施例 7	85%/15%	4.9
级分 T g, °C 实施例 8	<u>-14/+60</u> 75%/25%	1.3
实施例 9	80%/20%	1.3
实施例 10	85%/15%	1.5
级分 T g, °C 实施例 11	<u>-14/+30°</u> 75%/25%	2.0
实施例 12	80%/20%	2.0
实施例 13	85%/15%	3.1

a %重量

b 读数越高, 薄膜白度越大, 耐水致变白性能越差。

#### 实施例 14：用热接种方法制备多级胶乳

在下列实施例中，将 366.8 g 去离子 (DI) 水、7.5 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4、913.1 g 丙烯酸丁酯、501.1 g 甲基丙烯酸甲酯和 21.5 g 甲基丙烯酸混合，制得第一级分单体乳液 (记作“ME-I”)。将 113 g DI 水、2.5 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4、91.4 g 丙烯酸丁酯、380.0 g 甲基丙烯酸甲酯和 7.2 g 甲基丙烯酸混合，制得第二级分单体乳液 (记作“ME-II”)。

向装有搅拌器、温度计、加热器和回流冷凝器的 5 升四颈圆底烧瓶 (称作“釜”) 中加入 1264.2 g DI 水和 35.4 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4、2.36 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在氮气下将釜中水加热至 80 °C，然后在将釜温升至 83 °C 的同时、加入 36.1 g ME-I 和 5.9 g DI 冲洗水。在 83 °C，加入在 90.4 g DI 水中的 6.5 g 过硫酸铵。聚合反应放热在 10 分钟内使釜内温度升至 85 °C。达到最高温度 5 分钟之后，开始加入剩余的 ME-I 以及在 95.8 g DI 水中的 1.16 g 过硫酸铵。用 185 分钟加完。此间将釜温保持在 83 °C (如需要通过冷却)。加料完成后，用 28.7 g DI 水冲洗 ME-I 容器并加入釜中。然后用 30 分钟使该混合物冷却至 71 °C。在 71 °C，中间间隔 1 分钟依次加入 1.6 g 1%  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  水溶液、在 7.9 g DI 水中的 2.8 g 70% 活性叔丁基过氧化氢和在 31.9 g DI 水中的 1.44 g 异抗坏血酸。15 分钟后，再加入在 7.9 g DI 水中的 2.8 g 70% 活性叔丁基过氧化氢和在 31.9 g DI 水中的 1.44 g 异抗坏血酸。15 分钟后，加入在 4.8 g DI 水中的 0.16 g 二乙胺。然后将完成的第一步骤冷却至 60 °C，并向釜中加入 ME-II 单体乳液和 9.1 g 冲洗 DI 水。搅拌 5 分钟后，依次加入在 3.1 g DI 水中的 0.61 g

70%活性叔丁基过氧化氢和在7.5 g DI 水中的0.41 g 甲醛合次硫酸氢钠。聚合反应放热使釜内温度在10分钟内升至74℃。达到最高温度5分钟后，加入在3.1 g DI 水中的0.61 g 70%活性叔丁基过氧化氢，随后加入在7.5 g DI 水中的0.41 g 甲醛合次硫酸氢钠。用15分钟使该混合物冷却至65℃，然后再加入在3.1 g DI 水中的0.61 g 70%活性叔丁基过氧化氢，随后加入在7.5 g DI 水中的0.41 g 甲醛合次硫酸氢钠。30分钟后，加入最后中和剂 - 在30.0 g DI 水中的15.0 g 29%氨水。实施例14的总体组成与实施例1的近似，75%的63.6BA / 34.9 MMA / 1.5 MAA 第一聚合物级分和25%的19.1 BA / 79.4 MMA / 1.5 MAA 第二聚合物级分。最终胶乳的特征列于表5。

实施例15 - 18：不同粒度的热接种多级胶乳

改变釜中ME-I 投料量、碳酸盐投料量、第一步的皂(DS-4)的投料分布，按照实施例14的方法，制备不同粒度的样品15 - 18。在下表中，所有数据单位为克。

实施例	14	15	16	17	18
釜中 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.4	7.8	7.8	7.8	7.8
釜中 ME-I 投料	36.1	72.2	120.4	120.4	245.0
釜中 DS-4 投料	35.4	35.4	35.4	29.1	3.6
ME-I 中 DS-4 投料	3.7	3.7	3.7	10.5	35.5

注: DS-4=SIPONATE®DS-4

### 实施例 19 - 21: 不同粒度的氧化还原接种多级胶乳

保持实施例 1 的聚合物组成不变, 改变 SIPONATE<sup>®</sup> DS-4 的投料分布, 按照实施例 1 的方法, 来制备不同粒度的多级胶乳。在下表中, 所有数据单位为克。

实施例	1	19	20	21
SIPONATE <sup>®</sup> DS-4 投料:				
ME-I #1	7.5	7.5	7.5	7.5
ME-I #2	15.1	15.1	6.7	2.0
Kettle #1	3.2	3.4	12.0	16.7
Kettle #2	34.1	33.9	33.7	33.7
ME-II	2.5	2.5	2.5	2.5
总投料	62.4	62.4	62.4	62.4

上述实施例的胶乳特征列于表 5 中。

表 5

实施例 1 4 - 2 1 胶乳的特征

胶 乳	粒度 (nm)	粘度 (cps) <sup>a</sup>	固体% 重量
热接种方法			
实施例 1 4	89	266	46.8
实施例 1 5	102	80	46.8
实施例 1 6	127	98	46.9
实施例 1 7	144	32	47.0
实施例 1 8	258	30	47.0
氯化还原接种方法			
实施例 1	130	82	46.4
实施例 1 9	121	82	46.2
实施例 2 0	108	76	46.1
实施例 2 1	102	80	46.2

<sup>a</sup>Brookfield Viscometer, 25°C, 30 spindle @ 60rpm

热接种方法的 p H 约为 8 . 0 , 氯化还原接种方法的 p H 约为 8 . 8

上述实施例的水致变白程度列于表 6。结果表明, 无论热引发还是氧化还原引发体系, 粒度降低时, 耐水致变白性能提高。为提高耐水致变白性能, 粒度优选低于约 150 nm。

表 6  
实施例 1 和 14-21 的水致变白程度

胶 乳	粒 度 (nm)	48 hr, 水 致变白程度 <sup>a</sup> (反射计读数)
热引发		
实施例 14	89	2.2
实施例 15	102	3.3
实施例 16	127	8.3
实施例 17	144	14.3
实施例 18	258	30.1
氧化还原引发		
实施例 1	130	2.2
实施例 19	121	1.8
实施例 20	108	1.4
实施例 21	102	0.9

a 读数越大, 薄膜白度越大, 耐水致变白性能越差



## 实施例 2 2 至 2 4：第二步聚合的 $pH$ 的影响

### 实施例 2 2：

向釜中加入 1100.6 g 实施例 1 的第一聚合物级分。用 29% 氨水将该胶乳中和至  $pH$  约为 8，并加热至 60 °C。向该胶乳中加入含有 35.6 g DI 水、0.79 g SIPONATE<sup>®</sup> DS-4、28.8 g 丙烯酸丁酯、119.7 g 甲基丙烯酸甲酯和 2.27 g 甲基丙烯酸的单体乳液，随后用 2.9 g DI 水冲洗。 $pH$  变为 5.7，再用氨水将  $pH$  调至 7.0。在 55 °C、用在 0.98 g DI 水中的 0.19 g 70% 活性  $t$ -BHP 及随后的在 2.36 g DI 水中的 0.13 g SSF 引发第二步聚合。反应放热使温度在 25 分钟内升至 75 °C；此时  $pH$  为 7.2。在达到最高温度时，再次加入两种引发剂溶液。使批料慢慢冷却，并间隔 30 分钟重复两次引发剂投料。最后用氨水将胶乳  $pH$  升至 8.8。所得胶乳的特征列于表 7。

### 实施例 2 3

按照实施例 2 2 的方法进行，不同之处是：用 29% 氨水将引发步骤的  $pH$  调至 5.0；放热使温度在 15 分钟内从 54 °C 升至 74 °C；然后  $pH$  为 5.8。所得胶乳的特征列于表 7。

### 实施例 2 4

按照实施例 2 2 的方法进行，不同之处是：用 29% 氨水将引发步骤的  $pH$  调至 3.8；放热使温度在 7 分钟内从 54 °C 升至 74 °C；此时的  $pH$  为 4.3。所得胶乳的特征列于表 7。

表 7  
 实施例 22 - 24 胶乳的特征

胶 乳	过程中的 p H <sup>a</sup>	粒 度 (nm)	粘 度 (cps) <sup>b</sup>	固体 % 重量
实施例 22	7.2	127	20	42.8
实施例 23	5.8	128	30	45.9
实施例 24	4.3	125	30	45.6

a 第二步聚合过程中的 p H

b Brookfield Viscometer, 25°C, 30 spindle @.60rpm

所有聚合物的 p H 约为 8 . 7

表 8 给出了实施例 1 和实施例 22 - 24 的水致变白程度。第二步聚合时釜中 p H 降低时，耐水致变白性能提高。在过程中的 p H 低于约 6 下进行聚合反应，得到了提高了耐水致变白性能的胶乳。

表 8  
 实施例 1 和 2 2-2 4 胶乳的水致变白程度

胶 乳	过程中 的 p H  pH	48 h r 水致 变白程度 <sup>a</sup> (反射计读数)
实施例 2 2	7.2	16.3
实施例 2 3	5.8	3.8
实施例 2 4	4.3	2.0
实施例 1	2.6	2.2

a 读数越大, 薄膜白度越大, 耐水致变白性能越差

实施例 2 5: 用多级胶乳配制封闭剂

用水将实施例 1 0 和对比例 C 的胶乳固体含量调至 4 2 %, 然后搅拌下慢慢向该胶乳中混入 BUTYL CARBITOL<sup>®</sup> 溶剂。基于胶乳固体重量, 向实施例 1 0 中配入 5 % 重量 BUTYL CARBITOL<sup>®</sup> 溶剂, 向对比例 C 中配入 1 0 % 重量 BUTYL CARBITOL<sup>®</sup> 溶剂。对比例 C 的平均 Tg 高于实施例 1 0, 为得到足够的成膜性, 因此比实施例 1 0 需要更多的 BUTYL CARBITOL<sup>®</sup> 溶剂。2 4 小时以后, 基于胶乳重量, 向两种乳液中加入 1 4 % 的 NOPCO<sup>®</sup> NXZ 消泡剂

(NOPCO是Henkel Co. 的注册商标)并用25%的水稀释。

用配制的封闭剂涂布3“X6”板条的深色EIPS顶漆,测定密封剂涂于EIPS顶漆上的耐水致变白性能。每种封闭剂涂布两层,总涂布量为 $34\text{ g}/\text{ft}^2$ 。在涂布第二涂层之前,使第一涂层固化24小时。薄膜在 $75^\circ\text{F}/55\%$ 相对湿度下固化24小时。然后浸泡于室温蒸馏水浴中。使用Pacific Scientific  $45^\circ/0^\circ\text{C}$  Reflectometer测量薄膜白度随时间的变化。

表9示出了用实施例10和对比例C配制的封闭剂的水致变白程度。用实施例10、本发明多级胶乳配制的封闭剂的耐水致变白性能明显优于用对比例C、单级商品胶乳配制的封闭剂的耐水致变白性能。

表 9

配制的封闭剂的水致变白程度

胶 乳	48 hr, 水致变白程度 <sup>a</sup> (反射计读数)
实施例10	1.6
对比例C	9.1

a 读数越大,薄膜白度越大,耐水致变白性能越差

## 实施例 26：用多级胶乳配制涂饰剂

根据下列配方，用实施例 10 和对比例 C 配制涂饰剂。调整该配方使两种配置中聚合物的重量份数和最终粘度相同。下表中的所有数据表示重量份。

原 料	实施例 10	对比例 C
水	102.4	133.6
纤维素增稠剂	0.0	2.0
胶乳	371.9	340.7
消泡剂	3.0	3.0
BUTYL CARBITOL® 溶剂	8.5	17.5
己二醇	10.0	10.0
29% 氨水	1.0	1.0
聚氨酯增稠剂	8.5	8.2
装饰填料	2500.0	2500.0

将 1 / 16" 厚的薄膜拉伸于黑色乙烯树脂 Leneta 纸上，并在 75°F / 55% 相对湿度下固化 48 小时，然后浸泡于室温蒸馏水浴中。用无 - 轻微 - 中等 - 严重分级系统表示水致变白程度。

表 10 示出了用实施例 10 和对比例 C 配制的涂饰剂的水致变白程度。用实施例 10、本发明多级胶乳配制的涂饰剂的耐水致变白性能明显优于用对比例 C、单级商品胶乳配制的涂饰剂的耐水致变白性能。

表 10

配制的涂饰剂的水致变白程度

胶 乳	48 h r 水致变白程度
实施例 10	无
对比例 C	中等