

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 133/00 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510054487.2

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100351331C

[22] 申请日 2005.3.8

[21] 申请号 200510054487.2

[30] 优先权

[32] 2004.3.9 [33] US [31] 60/551,592

[73] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 M·S·格布哈德

[56] 参考文献

EP - 1160335A1 2001.12.5

EP - 0522789A2 1993.1.13

EP - 1302515A2 2003.4.16

EP - 1304343A2 2003.4.23

EP - 1008635A1 2000.6.14

审查员 康 蕾

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

聚合物颗粒的含水分散体

[57] 摘要

本发明涉及一种选择的聚合物颗粒的含水分散体，其优选由两阶段的乳液聚合方法形成，该颗粒包括：基于聚合物颗粒重量 5 - 20wt% 的第一聚合物，第一聚合物包括至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体，第一聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 40 - 95℃；和基于聚合物颗粒重量 80 - 95wt% 的第二聚合物，第二聚合物包括至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体和基于第二聚合物重量 0.25 - 5wt% 的共聚的醛反应性单体，第二聚合物的 T_g 值为 -20 至 0℃，酸值为 2 - 160。本发明也提供一种包括该聚合物颗粒分散体的含水涂料组合物，一种包括将该含水涂料组合物施涂在基材上的提供涂布基材的方法，和由该方法形成的涂布基材。

1. 一种聚合物颗粒的含水分散体，所述的颗粒包含：

基于所述聚合物颗粒重量 5-20wt% 的第一聚合物，第一聚合物包含至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体，所述第一聚合物的玻璃化转变温度为 40-95°C；和

基于所述聚合物颗粒重量 80-95wt% 的第二聚合物，第二聚合物包含至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体和基于所述第二聚合物重量 0.25-5wt% 的共聚的醛反应性单体，所述第二聚合物的玻璃化转变温度值为 -20 至 0°C，酸值为 2-160。

2. 权利要求 1 的含水分散体，其中所述第一聚合物和所述第二聚合物中的至少一种包含 0.25-20wt% 的共聚的烷基取代的乙烯基芳族单体，基于所述聚合物的重量。

3. 权利要求 1 的含水分散体，其由乳液聚合方法形成，其中所述第二聚合物是在所述第一聚合物存在的情况下形成。

4. 权利要求 3 的含水分散体，其中所述第一聚合物进一步包括 0.1-5wt% 的共聚的多烯键式不饱和单体，基于所述第一聚合物的重量。

5. 权利要求 3 的含水分散体，其中所述颗粒包括基于所述聚合物颗粒重量 5-15wt% 的所述第一聚合物，该第一聚合物进一步包括基于所述第一聚合物重量 0.25-3wt% 的共聚的多烯键式不饱和单体，所述第一聚合物的酸值为 0.1-13；和

基于所述聚合物颗粒重量 85-95wt% 的所述第二聚合物，所述第二聚合物的玻璃化转变温度值为 -13 至 -6°C，酸值为 2-30。

6. 一种含水涂料组合物，其包括权利要求 1 的含水分散体和至少一种颜料，所述涂料组合物的颜料体积浓度为 5-60%，其挥发性有机化合物含量为小于 5%。

7. 权利要求 6 的含水涂料组合物，其进一步包括 0.1-1wt% 的二苯甲酮，基于聚合物的干重。

8. 一种提供涂料基材的方法，其包括：

-
- 形成权利要求 6 的含水涂料组合物；
将所述含水涂料组合物施涂在所述基材上；和
干燥所述含水涂料组合物，或使其干燥。
9. 一种由权利要求 8 的方法所形成的涂布基材。

聚合物颗粒的含水分散体

技术领域

本发明涉及一种聚合物颗粒的含水分散体，该颗粒包括第一聚合物和第二聚合物。更具体地，本发明涉及一种聚合物颗粒的含水分散体，该颗粒包括基于聚合物颗粒重量 5-20wt% 的第一聚合物，第一聚合物包括至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体，第一聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 40-95°C；该颗粒还包括基于聚合物颗粒重量 80-95wt% 的第二聚合物，第二聚合物包括至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体和基于第二聚合物重量 0.25-5wt% 的共聚的醛反应性单体，第二聚合物的 T_g 为 -20 至 0 °C 和其酸值为 2-160。本发明进一步涉及一种包括该聚合物颗粒分散体的含水涂料组合物、一种提供涂布基材的方法和所提供的涂布基材。

背景技术

在一个实施方案中，本发明用于提供一种干燥时适合用作涂层的含水涂料组合物，本文的“涂料”包括，例如，油漆、清漆、面漆、底漆、纸张涂料、皮革涂料、纺织品和无纺织物涂料和饱和剂、弹性体涂料、填隙剂、封闭剂、和压敏粘合剂。相比于其中使用不同组成的聚合物颗粒的含水分散体的涂料，或者，相比于其中使用单一聚合物的含水分散体的涂料，如本发明涂料的光泽持久性或耐积垢性所表明的，本发明的这种涂料典型地在下述的至少一个方面表现出改进：低温成膜性、对基材（比如之前采用有光醇酸涂布的基材）的粘合性、和户外耐久性。

美国专利 No. 6, 476, 097 公开了一种基本上无溶剂的着色的含水制剂，该制剂包含至少一种为聚合物颗粒形式的聚合物 A，该聚合物 A 包括基于聚合物 A 总重 80-99.9wt%、玻璃化转变温度 T_{g1} 为 -50 至 +40°C、由烯键式不饱和单体 M1 形成的水不溶性聚合物 1，和基于聚合物 A 总重 0.1-20wt%、玻璃化转变温度 T_{gi} 高于 50 °C、由烯键式不饱和单体 M_i 形成的一种或多种水不溶性聚合物 i ；该制剂还包含至少一种颜料，和如果需要，包含一种或多种增量剂。

发明内容

本发明人面对的问题是提供一种干燥时适合用作改进的涂层的含水组合物。出乎意料地，本发明人发现选择的聚合物颗粒的含水分散体在一种或多种干燥涂层的性能方面可赋予重要的优点，该聚合物颗粒的含水分散体中选定量的第一和第二聚合物各自具有某选定的组成。

在本发明的第一个方面，提供一种聚合物颗粒的含水分散体，所述颗粒包含基于所述聚合物颗粒重量 5-20wt% 的第一聚合物，和基于所述聚合物颗粒重量 80-95wt% 的第二聚合物；所述第一聚合物包含至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体，所述第一聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 40-95°C；所述第二聚合物包括至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体和基于所述第二聚合物重量 0.25-5wt% 的共聚的醛反应性单体，所述第二聚合物的 T_g 为 -20 至 0 °C 和其酸值为 2-160。

在本发明的第二个方面，提供一种含水涂料组合物，其包含本发明第一个方面的含水分散体和至少一种颜料，所述涂料组合物的颜料体积浓度为 5-60，和其 VOC 为小于 5%。

在本发明的第三个方面，提供一种制备涂布基材的方法，其包括：形成本发明第二个方面的含水涂料组合物；将所述含水涂料组合物施用于所述基材；和干燥所述含水组合物，或使其干燥。

在本发明的第四个方面，提供一种由本发明第三个方面的方法所形成的涂布基材。

具体实施方式

本发明涉及一种聚合物颗粒的含水分散体，该颗粒包括至少一种第一聚合物和第二聚合物。该第一聚合物和第二聚合物各自包括至少一种共聚的烯键式不饱和非离子单体。这里所用的“非离子单体”表示残余的共聚单体在 pH=1-14 下不携带离子电荷。

烯键式不饱和非离子单体包括，例如，(甲基)丙烯酸酯单体，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、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸羟

基乙酯、甲基丙烯酸羟基丙酯, (甲基)丙烯腈, 和(甲基)丙烯酰胺; 炔类单体, 比如乙烯和丙烯; 苯乙烯和取代的苯乙烯; 丁二烯; 乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯和其它乙烯基酯; 乙烯基单体, 比如氯乙烯、乙烯基甲苯、和乙烯基二苯甲酮; 和 1,1-二氯乙烯。优选的第一聚合物和第二聚合物, 独立地, 全部为(甲基)丙烯酸类聚合物, 主要为(甲基)丙烯酸类、苯乙烯/(甲基)丙烯酸类、和乙酸乙烯酯/丙烯酸类多阶段(multistage)聚合物, 即, 全部的组成包括那些单体或单体的种类。优选, 主要为(甲基)丙烯酸类的含水聚合物。本文的“主要为(甲基)丙烯酸类”表示聚合物颗粒含有高于 50wt%、衍生于非离子的(甲基)丙烯酸类单体的共聚单元, 非离子的(甲基)丙烯酸类单体例如, (甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯腈。如在本说明书全文所使用的, 在另一术语, 如丙烯酸酯或丙烯酰胺之前使用术语“(甲基)”, 分别表示丙烯酸酯或丙烯酰胺, 以及甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酰胺两种情况。

第一聚合物可以含有基于该阶段单体重量 0-7.5wt%、优选 0-2.5wt%的共聚的单烯键式不饱和酸性单体, 基于聚合物的重量, 例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、衣康酸单甲酯、富马酸单甲酯、富马酸单丁酯、马来酸酐、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸、1-烯丙氧基-2-羟基丙烷磺酸、烷基烯丙基磺基琥珀酸、(甲基)丙烯酸磺基乙基酯、(甲基)丙烯酸磷酸烷基酯比如, (甲基)丙烯酸磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙酯、和(甲基)丙烯酸磷酸丁酯, 巴豆酸磷酸烷基酯、马来酸磷酸烷基酯、富马酸磷酸烷基酯、(甲基)丙烯酸磷酸二烷基酯、巴豆酸磷酸二烷基酯、和磷酸烯丙酯。在一些实施方案中, 使用酸性单体和酰胺单体二者, 例如, 0.1-2.5wt%的衣康酸和 0.1-2.5wt%的丙烯酰胺, 各自都基于聚合物的重量。优选, 第一聚合物的酸值为 0.1-13。第二聚合物的酸值为 2-160, 优选 2-30。酸值, 中和 1g 聚合物所需的 KOH 的 mg 值, 可以由本领域已知的方法计算或测量。

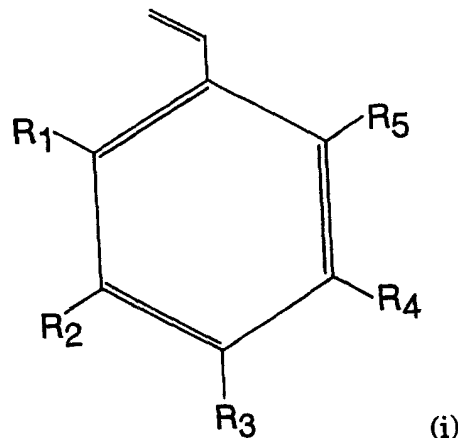
第二聚合物含有基于第二阶段干重 0.25-5.0wt%、共聚的烯键式不饱和、含有醛反应性基团的单体, 基于聚合物的重量。本文的“含

有醛反应性基团的单体”表示这样的单体：在 1-14 任意 pH 值下的含有 20wt% 的单体和等摩尔量甲醛的均相溶液中，单体和甲醛在 25°C、1 天之中以摩尔计的反应程度将大于 10%。烯键式不饱和、含有醛反应性基团的单体是，例如，乙酰乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯、乙烯基乙酰乙酰胺、乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、3-(2-乙烯基氧基乙基氨基)丙酰胺、N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)-吗啉酮(morpholinone)-2,2-甲基-1-乙烯基-2-咪唑啉、2-苯基-1-乙烯基-2-咪唑啉、(甲基)丙烯酸 2-(3-唑烷基)乙酯、N-(2-vinoxy 乙基)-2-甲基噁唑烷、4,4-二甲基-2-异丙烯基噁唑啉、(甲基)丙烯酸 3-(4-吡啶基)丙酯、2-甲基-5-乙烯基吡啶、2-vinoxy 乙胺、2-乙烯基氧基乙基乙二胺、3-氨基丙基乙烯基醚、2-氨基-2-甲基丙基乙烯基醚、2-氨基丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基二甲基- β -propiobetaine、二乙醇胺单乙烯基醚、邻-苯胺乙烯基硫醚、(甲基)丙烯酰氧基乙酰氨基-乙基亚乙基脲、(甲基)丙烯酸亚乙基脲基乙酯、(甲基)丙烯酰氨基乙基-亚乙基脲、(甲基)丙烯酰氨基乙基-亚乙基硫脲、N-((甲基)丙烯酰氨基乙基)-N¹-羟甲基亚乙基脲、N-((甲基)丙烯酰氨基乙基)-N¹-甲氧基甲基亚乙基脲、N-甲酰氨基乙基-N¹-乙烯基亚乙基脲、N-乙烯基-N¹-氨基-亚乙基脲、N-(亚乙基脲基乙基)-4-戊烯酰胺、N-(亚乙基硫脲基-乙基)-10-十一碳烯酰胺、丁基亚乙基脲基-乙基富马酸酯、甲基亚乙基脲基-乙基富马酸酯、苄基 N-(亚乙基脲基-乙基)富马酸酯、苄基 N-(亚乙基脲基-乙基)马来酸酯(maleamate)、N-vinoxy 乙基亚乙基-脲、N-(亚乙基脲基乙基)-巴豆酰胺、脲基戊基乙烯基醚、(甲基)丙烯酸 2-脲基乙酯、N-2-(烯丙基 carbamato)氨基乙基咪唑啉酮、1-(2-((20 羟基-3-(2-丙烯基氧基)丙基)氨基)乙基)-2-咪唑啉酮、氢亚乙基脲基乙基衣康酰胺、亚乙基脲基乙基氢衣康酸酯、衣康酸二亚乙基脲基乙酯、十一烯酸亚乙基脲基乙酯、亚乙基脲基乙基十一烯酰胺、丙烯酸 2-(3-羟甲基咪唑啉

酮-2-基-1) 乙酯、N-丙烯酰氧基烷基噁唑烷、丙烯酰氨基烷基乙烯基亚烷基脲、含有醛反应性氨基基团的单体如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、和含有氮丙啶官能度的烯键式不饱和单体。该第一聚合物可以包括基于干燥的第一聚合物重量 0-2.5wt% 的共聚的烯键式不饱和的、含有醛反应性基团的单体。

在另一个可选择的实施方案中，也包括含有足够量的具有反应性官能度的(一种或多种)共聚单体的聚合物，该共聚单体在乳液聚合期间或之后不与醛反应以在反应后提供共聚的醛反应性单体的等同物。本文的“共聚单体等同物”表示可以生成共聚物的共聚单体，即便聚合物不是直接由单体的共聚反应形成，而是由后聚合(post-polymerization)反应形成的。在这个实施方案中，例如，含有羧酸官能度的聚合物和由一个或多个氮丙啶(吡丙啶)环组成、或含有一个或多个氮丙啶(吡丙啶)环的化合物反应形成反应产物。环上的取代可以在氮上和/或碳上，例如，吡丙啶、2-甲基吡丙啶、N-(2-羟乙基)吡丙啶、三羟甲基丙烷-三-(β -(N-吡丙啶基)丙酸酯)、和季戊四醇三羟甲基丙烷-三-(β -(N-吡丙啶基)丙酸酯)。含有 β -氨基酯和/或 β -羟基酰胺官能度的聚合物也可以通过后聚合反应过程形成。

在本发明的一个实施方案中，第一聚合物和第二聚合物中的至少一种，优选第二聚合物，独立地包括 0.25-20wt%、优选 0.5-10wt%、和更优选 1-5wt% 的烷基取代的乙烯基芳族单体、优选式 (i) 的单体，基于多阶段乳液聚合物中聚合的单体单元的总重：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自 H 和 C_1 - C_4 烷基，其满足的条件是 R_1 、

R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是 C_1 - C_4 烷基。

优选的式(i)化合物是其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中的至少一个为 C_1 - C_2 烷基的化合物。合适的式(i)化合物包括：甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二甲基苯乙烯、二乙基苯乙烯和三甲基苯乙烯。更优选的式(i)化合物是其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 中只有一个为甲基，其余为氢的化合物；这种化合物本文中称作“甲基苯乙烯”。适用于本发明的甲基苯乙烯可以是单一的异构体，或者一种以上异构体的混合物。甲基苯乙烯经常可以以异构体混合物的形式从“乙烯基甲苯”获得。

在一些实施方案中，第一聚合物或者第二聚合物，优选第一聚合物，可以独立地包含基于干燥的聚合物重量0.1-5wt%的共聚的多烯键式不饱和单体，例如，甲基丙烯酸烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二甲基丙烯酸1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,2-乙二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、和二乙烯基苯。

本文的第一和第二聚合物中的每一种都由Fox等式(T.G.Fox, Bull. Am. Physics Soc., 第1卷, 第3期, 第123页(1956))计算聚合物的玻璃化转变温度(T_g)，即，采用下式计算单体M1和M2共聚物的 T_g 值：

$$1/T_g(\text{计算值}) = w(M1)/T_g(M1) + w(M2)/T_g(M2)$$

其中：

T_g (计算值)是计算的共聚物的玻璃化转变温度；

$w(M1)$ 是共聚物中单体M1的重量分数；

$w(M2)$ 是共聚物中单体M2的重量分数；

$T_g(M1)$ 是M1均聚物的玻璃化转变温度；

$T_g(M2)$ 是M2均聚物的玻璃化转变温度；

所有的温度以 $^{\circ}K$ 计。

均聚物的玻璃化转变温度例如可以在“Polymer Handbook”(J. Brandrup和E. H. Immergut编辑, Interscience出版社)中查到。第一聚合物的 T_g 值为40-95 $^{\circ}C$ ，优选60-75 $^{\circ}C$ 。第二聚合物的 T_g 值为-20至0 $^{\circ}C$ ，优选-13 $^{\circ}C$ 至-6 $^{\circ}C$ 。

在一个实施方案中，聚合物颗粒包括基于聚合物颗粒重量 5-20wt%、优选 5-15wt%、和更优选 10-15wt%的第一聚合物；和基于聚合物颗粒重量 80-95wt%、和优选 85-90wt%的第二聚合物。优选在多阶段的聚合反应中形成第一聚合物和第二聚合物，其中多个阶段顺次形成。这种多阶段乳液聚合物的阶段可以以任何所需的顺序形成，“第一聚合物”和“第二聚合物”是表示具有不同组成的阶段，并非必须是该阶段制备的顺序。优选，在第一聚合物的存在下形成第二聚合物。在某些多阶段聚合反应的实施方案中，使用重叠的进料方法，其中在结束第一聚合物单体的加入之前，开始加入第二聚合物单体。

典型地通过乳液聚合方法形成本发明的聚合物颗粒的含水分散体。用于制备含水乳液聚合物的聚合反应技术为本领域众所周知。在本发明的聚合物颗粒含水分散体的聚合反应中，在各阶段独立地选择表面活性剂、引发剂等，而且其种类和数量可相同可不同的情况下，独立地制备各聚合物，但是，注意到在没有中间阶段处理（中间阶段的处理可考虑但不优选）的情况下，后续的一个或多个阶段是在之前的一个或多个制备阶段存在的条件下进行制备，来自较早阶段的剩余组分可以在较后阶段的制备过程中保留。在乳液聚合方法中，可以使用常规的表面活性剂，例如，阴离子和/或非离子乳化剂，例如，烷基、芳基、或烷芳基硫酸、磺酸、磷酸的碱金属盐或铵盐；烷基磺酸；磺基琥珀酸盐；脂肪酸；烯键式不饱和表面活性剂单体；和乙氧基化的醇或酚。表面活性剂的使用量通常为单体重量的 0.1-6wt%。可以使用热引发或氧化还原引发方法。反应温度在整个反应过程中保持在低于 120°C 的温度。优选，反应温度在 30-95°C，更优选 50-90°C。可以加入纯的单体混合物，也可以水中的乳液形式加入单体混合物。单体混合物可以在反应期间或连续地、线性或非线性地一次或多次加入，或以其组合方式加入。当将相对弱酸性的单体，如丙烯酸或甲基丙烯酸引入到组合物中时，在一些或全部聚合反应过程中需要加入中和剂或缓冲剂以保持 pH 值约为 4-8。

在至少一个阶段中，优选至少在第二聚合物的形成阶段，在以下

条件下进行聚合反应：在基于该阶段聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯存在下，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子；优选在基于该阶段聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔烷基氢过氧化物存在下，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子；和更优选在基于该阶段聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔戊基氢过氧化物存在下。可以用于加入到所描述的至少一个阶段中，或在其它阶段中排除的，常规的自由基引发剂(氧化剂)包括，例如，过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、过氧化氢叔丁基、氢过氧化枯烯、过硫酸铵和/或过硫酸碱金属、过硼酸钠、过磷酸和其盐、高锰酸钾、和过氧二硫酸的铵盐或碱金属盐，其含量典型地为该阶段单体重量的 0.01-3.0wt%。使用含有一种或多种氧化剂与合适的还原剂的氧化还原体系例如，甲醛合次硫酸氢钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、含硫的酸的碱金属盐和铵盐比如，亚硫酸钠、亚硫酸氢盐(bisulfite)、硫代硫酸盐、亚硫酸氢盐(hydrosulfite)、硫化物、氢硫化物或连二亚硫酸盐、formadinesulfinic acid、羧基甲烷磺酸、2-羟基-2-亚磺酸根合(sulfinato)乙酸钠、丙酮合亚硫酸氢盐，胺比如乙醇胺、乙醇酸、水合乙醛酸、乳酸、甘油酸、苹果酸、酒石酸、和前述酸的盐可以用于任何阶段中。可以使用铁、铜、锰、银、铂、钒、镍、铬、钨、或钴的氧化还原反应的催化金属盐。根据本发明使用的催化金属盐的典型含量为 0.01-25ppm。也可以使用两种或多种催化金属盐的混合物。使用催化金属盐时使用的螯合配位体包括多齿氨基酸根配位体，例如，次氨基三乙酸(NTA, 四齿配位体)、乙二胺二乙酸(EDDA, 四齿配位体)、N-(羧乙基)乙二胺三乙酸(HEDTA, 五齿配位体)、氨二乙酸(ADA, 三齿配位体)、和乙二胺四乙酸(EDTA, 六齿配位体)。其它适合的螯合配位体可以包括以下配位体，例如，二齿氨基酸根配位体、具有一个或两个辅助羧酸根配位体的卟啉配位体、具有辅助羧酸根配位体的含氮的大环、和多齿的二元胺、三元胺和二元羧酸的混合物。也可以使用两种或多种多齿氨基酸根配位体的混合物。

“在基于所述聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔烷基氢过氧化物、叔

烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯存在下，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子”表示已经加入到反应区的叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯（其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子）的累积的数量是基于该阶段聚合物干重的 0.01-1.0wt%，其中反应区中至少一些单体正转化成乳液聚合物；非必要地，反应区中至少 95 wt %，优选最后 95 wt %的单体转化为乳液聚合物；非必要地，反应区中至少 75 wt %，优选最后 75 wt %的单体转化为乳液聚合物；非必要地，反应区中至少最后 50wt %的单体转化为乳液聚合物；和进一步非必要地，反应区中至少最后 20wt %的单体转化为乳液聚合物。非必要的补充的氧化剂包括上述作为常规自由基引发剂所列的那些，比如，过氧化氢叔丁基、过氧化氢、过硫酸铵等。在本发明的某些实施方案中，为了提高引发剂体系的总效能，对于引发全部的亲水和疏水单体，选择包含一种亲水引发剂和相对疏水的叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯的混合物是有利的，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子；优选，该非必要的补充的一种或多种氧化剂低于引发剂/氧化剂总量的 50wt%。在该实施方案中，叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯(其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子)和非必要的至少一种其它氧化剂可以如此使用，或者用作氧化还原体系的一种或多种氧化剂组分，该氧化还原体系使用相同的一种或多种引发剂，并结合如上述所列的至少一种合适的还原剂。

在一个实施方案中，在基于聚合物总重 90-99.7wt%、优选 95-99.7wt%的单体，优选用于形成第二聚合物的单体，已经转化为聚合物之后，至少一半的剩余单体在下述条件下转化为聚合物：在基于该阶段聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯存在下，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子；优选在基于该阶段聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔烷基氢过氧化物存在下，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子；和更优选在基于该阶段聚合物干重 0.01-1.0wt%的叔戊基氢过氧化物存在下。这部分反应可以在 90-99.7wt%、优选 95-99.7wt%的单体转化为聚合物之后即刻进行，

单体至聚合物的转化可以在相同的反应器或反应釜中完成。该反应也可以在一段时间之后、在不同的反应器或反应釜比如收集槽或排水槽中进行，或者在不同于先前部分聚合反应温度的温度下进行。优选，在仅仅 90%、更优选仅仅 95% 的单体转化为聚合物之后，在叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯存在下进行该反应，其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子。

例如，可以一起或分别、一次或多次进料或逐步进料、或者均匀或不均匀、或以其混合物的形式或以所需的上述变化方案加入叔烷基氢过氧化物、叔烷基过氧化物、或叔烷基过酸酯（其中叔烷基基团包括至少 5 个碳原子）、一种或多种非必要的补充的氧化剂和一种或多种非必要的还原剂；它们可以纯净的加入、以溶液的形式加入、或在合适的介质中乳化。

链转移剂例如，卤素化合物比如四溴甲烷；烯丙基化合物；或硫醇比如巯基乙酸烷基酯、巯基链烷酸烷基酯、和 C_4 - C_{22} 线性或支化烷基硫醇可以用于降低形成的聚合物的分子量和/或使提供的分子量分布与采用任何产生自由基的（一种或多种）引发剂获得的分子量分布不同。优选，线性或支化的 C_4 - C_{22} 烷基硫醇，比如正十二烷基硫醇和叔十二烷基硫醇。可以在全部反应区间的大多数过程中或所有过程中、或在反应区的一个或多个有限的部分中，例如在釜进料或在减少残余单体的阶段中，采用或连续地、线性或非线性地一次或多次加入的方式加入一种或多种链转移剂。

在一个实施方案中，多阶段乳液聚合物中的至少一个阶段由具有受控的单体至聚合物转化率的聚合方法制备。“受控转化率的方法”描述于 EP 1,352,924，单体加入到含水的反应介质中并在至少 5wt% 的保留未进行反应的加入单体的存在下进行聚合，基于所加入单体的累积重量。在该实施方案中，至少 40 wt%、优选至少 60 wt%、和更优选至少 90 wt% 的至少一个聚合物阶段在过量的未反应单体的存在下制备。

如在本发明中所优选的，其中至少两个阶段在组成上不同的多阶

段乳液聚合方法以连续的方式进行，经常导致形成至少两种彼此不相容的聚合物组合物，从而导致在聚合物颗粒中形成至少两相。这种颗粒由不同几何形状的两个或多个相组成，例如，核/壳或核/鞘颗粒、壳相不完整地包封核的核/壳颗粒、具有多重核的核/壳颗粒、和互穿网络颗粒。也可以在两个或多个阶段中形成多阶段乳液聚合物，这些阶段在分子量上不同，以及或除此以外在组成上不同。

该含水分散体的聚合物颗粒的平均粒径为 20-1000nm，优选 70-300nm。本文的粒度是利用 Brookhaven Instruments Corporation 制造的 Brookhaven BI-90 型粒度仪测定的，报道为“有效直径”。也考虑了多模态粒度的乳液聚合物，其中一种或多种粒度模式是本发明的聚合物颗粒，而且其中两种或多种不同的粒度或非常宽的分布由美国专利 No. 5,340,858; 5,350,787; 5,352,720; 4,539,361 和 4,456,726 的教导所提供。

聚合物颗粒含水分散体的固体含量典型地为高于 40wt%，优选高于 50wt%。

在一个实施方案中，多阶段乳液聚合物可以与交联剂接触。交联剂是与多阶段乳液聚合物上的官能团有共反应性的那些，比如，胺基、酮基、醛基、乙酰乙酰氧基、氰基乙酰氧基、羟基、环氧基和酸基。选择交联剂的类型和含量使得多阶段乳液聚合物组合物形成薄膜的能力不会受到很大的影响。可以在聚合反应之前、期间或之后将交联剂引入到多阶段乳液聚合物中。适合的交联剂包括，例如，多官能胺化合物、具有至少两个胺基的低聚物和聚合物比如六亚甲基二胺、乙二胺、1,2-二氨基丙烷、2-甲基-1,5-戊烷二胺、1,4-二氨基丁烷、1,12-二氨基十二烷、1,2-二氨基环己烷、1,2-苯基二胺、二氨基甲苯、聚吡丙啶、二官能和三官能的 Jeffamine™ 固化剂 (Huntsman Petrochemical Corporation)、和具有侧链氨基、酰肼或胍基的含水聚氨酯分散体；氨基硅烷比如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二异丙氧基

硅烷、3-氨基丙基甲基二异丙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、和 N-2-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二异丙氧基硅烷；环氧硅烷，比如环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、或 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷；多官能异氰酸酯比如 Bayhydur™ XP-7063 异氰酸酯(Bayer)；脂族碳二亚胺比如 Ucarlink™ XL-29SE 交联剂(Dow Chemical Co.)，或公开于美国专利 4,977,219 的那些；芳族碳二亚胺比如公开于美国专利 5,574,083 的那些；二价金属离子比如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ；和锆酸盐，比如碳酸锆铵。优选，在聚合物组合物中用作交联剂的多官能胺化合物是伯胺基团。优选，含有伯胺基团的多官能胺化合物在聚合物组合物中的含量为伯胺与共反应性基团之比为 0.1-1。优选的氨基硅烷包括 N-2-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、和 3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。

通过涂料领域众所周知的技术制备本发明的含水涂料组合物。首先，如果涂料组合物需要着色，典型地至少一种颜料在比如由 COWLES® 混合器提供的高剪切条件下良好地分散在含水介质中。然后在较低的剪切搅拌下聚合物颗粒的含水分散体与其它所需的涂料助剂一起加入。或者，聚合物颗粒的含水分散体也可以包括在颜料的分散步骤中。含水涂料组合物可以包含常规的涂料助剂，例如，增粘剂、颜料、乳化剂、交联剂、聚结剂、缓冲剂、中和剂、增稠剂或流变改性剂、保湿剂、润湿剂、杀生物剂、增塑剂、防泡剂、着色剂、蜡、和抗氧化剂。该含水涂料组合物可以包含基于聚合物颗粒重量多至 50wt%的、不符合本发明的聚合物颗粒含水分散体描述的乳液聚合物，比如成膜和/或不成膜的乳液聚合物。

在一个实施方案中，该含水涂料组合物包括光敏性部分。该光敏性部分能够吸收一些太阳光的光谱，并且在曝露于户外期间可以潜在地用作使聚合物交联的光引发剂。该光敏性部分可以是在进行聚合反应之前、期间或之后加入到含水聚合物组合物中的光敏性化合物，或

者是例如，通过共聚反应，化学引入到多阶段乳液聚合物组合物中的一个或多个聚合物阶段中的光敏性基团。光敏性化合物的实例是其中一个或两个苯环被取代的二苯甲酮衍生物，例如，二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、4-氨基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-羧基二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4-羧甲基二苯甲酮、3-硝基二苯甲酮、取代的二苯甲酮比如取代的苯基苯乙酮。光敏性基团可以作为含有光敏性基团的共聚的烯键式不饱和单体存在于一个或多个阶段中。含有光敏性基团的烯键式不饱和单体的实例包括乙烯基甲苯、苯甲酰基苯甲酸烯丙酯、和引入侧链二苯甲酮基团的单体，比如甲基苯甲酰基苯甲酸乙烯基苄酯、甲基苯甲酰基苯甲酸羟基甲基丙烯酰氧基丙酯、苯甲酰基苯甲酸羟基甲基丙烯酰氧基丙酯、和羟基甲基丙烯酰氧基丙氧基二苯甲酮。优选的光敏性化合物是二苯甲酮。含水涂料组合物可以含有 0.1-5wt%、优选 0.1-3wt%、和更优选 0.1-1wt%的一种或多种光敏性化合物，基于聚合物的干重。

优选，含水涂料组合物含有小于 5wt% 的 VOC，基于涂料组合物的总重；更优选，含水涂料组合物含有小于 3wt% 的 VOC，基于涂料组合物的总重；甚至更优选，含水涂料组合物含有小于 1.7wt% 的 VOC，基于涂料组合物的总重。本文中的挥发性有机化合物 (VOC) 定义为沸点在大气压下低于 280°C 的含碳的化合物，比如水和氨的化合物被排除在 VOC 之外。

本文中的“低 VOC”涂料组合物是指基于涂料组合物总重，含有小于 5wt%VOC 的涂料组合物；优选，其含有 1.7-0.01wt% 的 VOC，基于涂料组合物的总重。

经常有意地将 VOC 加入到油漆或涂料中以改进薄膜性能或辅助涂料的应用性能。实例是乙二醇醚、有机酯、芳族化合物、乙二醇和丙二醇、和脂族烃。优选，涂料组合物含有小于 5wt% 的加入的 VOC，基于涂料组合物的总重；和更优选，涂料组合物含有小于 1.7wt% 的加入的 VOC，基于涂料组合物的总重。

此外，低 VOC 涂料组合物可以含有非 VOC 的聚结剂。聚结剂是加

入到水性乳液聚合物、油漆或涂料中的化合物，并且可以将乳液聚合物、油漆或涂料的最低成膜温度(MFFT)降低至少 1°C。使用 ASTM 测试方法 D2354 测量 MFFT。非 VOC 的聚结剂的实例包括增塑剂、低分子量聚合物、表面活性剂、和可自氧化的增塑剂，比如不饱和脂肪酸的烷基酯。非 VOC 的聚结剂是沸点在大气压下高于 280°C 的聚结剂。优选从油类物质，比如亚麻籽油、桐油、脱水蓖麻油、豆油、向日葵油、玉米油制备的烷基酯。非 VOC 的聚结剂的实例包括不饱和脂肪酸，比如一元、二元或三元不饱和脂肪酸的酯。适合的不饱和脂肪酸的酯包括从棕榈油酸、油酸、或癸烯酸形成的一元不饱和脂肪酸的酯；从亚油酸形成的二元不饱和脂肪酸的酯；从亚油酸或 eleosteric acid 形成的三元不饱和脂肪酸的酯，或其混合物。适合的不饱和脂肪酸的酯包括烷基酯，比如，甲基和乙基酯；取代的烷基酯，比如从乙二醇和丙二醇形成的酯；和不饱和脂肪酸、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、和二甘醇单丁基醚的烷基醚酯。在一个实施方案中，上述可自氧化的增塑剂与多阶段乳液聚合物一起结合使用，该多阶段乳液聚合物含有作为聚合单元的 0.25-12.5wt% 的(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯，基于多阶段乳液聚合物中共聚单体单元的总重。通过使用比如钴、锆、钙、锰、铜、锌和铁的金属离子催化剂可以进一步增强自氧化反应。可以使用简单的盐，比如卤化物、硝酸盐和硫酸盐，但是在一些情况下使用有机阴离子，比如乙酸盐、环烷酸盐或乙酰乙酸盐。

典型的油漆或涂料的制备方法可以从乳液聚合物、杀生物剂、消泡剂、皂类、分散剂和增稠剂引入外来的 VOC。这些典型的含量为 0.1wt% 的 VOC，基于涂料组合物的总重。可以使用其它的方法比如蒸汽汽提和选择含有低 VOC 的添加剂，如杀生物剂、消泡剂、皂类、分散剂和增稠剂等来进一步降低油漆或涂料中的 VOC 至小于 0.01wt%，基于涂料组合物的总重。

在一个优选的实施方案中，含水涂料组合物的颜料体积浓度(PVC)为 5-85、优选 5-60、更优选 15-38，其含有的 VOC 为小于 5wt%，基于涂料组合物的总重。在另一个优选实施方案中，含水涂料组合物的 PVC

为 38-60，其含有的 VOC 为小于 3wt%，基于涂料组合物的总重。在另一个实施方案中，含水涂料组合物的 PVC 为 5-85，其含有的 VOC 为小于 1.6wt%，基于涂料组合物的总重。PVC 由下式计算：

$$\text{PVC}(\%) = (\text{颜料体积} + \text{增量剂体积}) * 100 / \text{油漆的全部干燥体积}$$

含水涂料组合物的固体含量可以为 10-85vol%。利用 Brookfield 粘度计测量的含水组合物的粘度为 0.05-2000 Pa. s (50-2,000,000cps)；适合于不同的最终用途和施用方法的粘度发生显著的改变。

含水涂料组合物可以通过常规的施用方法施涂，比如，刷涂或辊涂、空气雾化喷涂、空气辅助喷涂、无空气喷涂、高体积低压力喷涂、空气辅助的无空气喷涂、和静电喷涂。

含水涂料组合物可以施用在基材上，例如，包括片材和薄膜的塑料、玻璃、木材、金属比如铝、钢、和磷酸盐或铬酸盐处理的钢、先前涂布的表面、耐候的表面、陶瓷基材、和沥青质基材，它们可以经过或没有经过先前的基材处理，如用底漆处理。

典型地，在 20-95°C 的温度干燥涂布在基材上的含水组合物，或使其干燥。

提供以下实施例用于举例说明本发明。在实施例中，使用以下缩写：

LTFP：低温成膜性；

RH：相对湿度；

DPUR：耐积垢性；

BA：丙烯酸丁酯；

MMA：甲基丙烯酸甲酯；

MAA：甲基丙烯酸；

VT：乙烯基甲苯；

UM：脲基甲基丙烯酸酯；

n-DDM：正十二烷基硫醇；

DI：去离子的；

APS: 过硫酸铵;
 ALMA: 甲基丙烯酸烯丙酯;
 wt: 重量;
 vol: 体积。

用于评价涂料性能的测试方法

低温成膜性 (LTFF):

制备含水涂料组合物评价 LTFF。该涂料含有 22vol% 的 TiO_2 和 8 vol% 的 Ropaque™ Ultra, 基于涂料中非挥发性组分的总体积; 并含有 36 vol% 的非挥发性材料, 基于存在于含水涂料中的材料的总体积。为了确定所有非挥发性材料的 vol%, 任何沸点低于 280°C 的材料被认为是挥发性的。在制备以下涂料组合物的过程中, 为了保持非挥发性材料的 vol% 为 36 vol%, 对加入的水进行适当的调节以解决聚合物颗粒的含水分散体中的 wt% 固体含量。利用 Cowels 颜料分散器, 采用表 A 中的组分进行颜料的研磨。

表 A

组分	材料, g
水	12.52
Tamol™ 731A (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	1.98
Tego Foamex™ 810 (Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell VA)	0.25
Surfynol™ CT-111 (Air Products, Allentown PA)	0.50
Ti-Pure™ R-706 (E. I. Dupont de Nemours and Co. Wilmington DE)	66.11

然后以下述顺序加入下述组分(表 B)。

表 B

组分	材料, g
Ropaque™ Ultra (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	11.84
水	10.52
聚合物颗粒的含水分散体 (@ 50wt%固体)	119.07
Texanol™ @6wt%在聚合物颗粒上 (Eastman Chemical Co.)	3.79
Surfynol™ CT-111 (Air Products, Allentown PA)	0.25
Acrysol™ RM-2020 NPR (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	3.00
Acrysol™ RM-8W (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	0.40
水	35.23

在设定在 40F/70%RH 的受控的环境室中, 将含水涂料组合物用刷子涂布在白色的松木板上。在测试之前, 将木版、油漆和所得的测试材料放置在环境室中至少 1 小时, 以使得材料与测试条件相平衡。以 $110\text{cm}^2/\text{ml}$ 的扩展速率将油漆垂直于木版的长度方向刷成测试条。测试条的大小为 $5\text{cm}\times 12.7\text{cm}$ 。在测试条件下使油漆干燥至少一个 24 小时的周期。目测表明成膜不充分的油漆破裂速率。如果裂缝密度小于 $0.005/\text{mm}^2$, 表明成膜的合格等级; 而如果裂缝密度超过 $0.005/\text{mm}^2$, 则表明油漆的成膜失败。

有光醇酸的粘合性

由以下方法测定对有光醇酸基材的粘合性。如在 LTFE 测试方法中所描述的, 制备含水涂料组合物。将含水涂料组合物施用在已经涂布在基材上的 Duron Superior House & Trim 户外醇酸房屋用油漆-森林绿涂层上, 使其在空气中干燥并在室温下固化 4 个月的时间。采用方法 ASTM 4541 测量对醇酸基材的粘合性。

曝露户外的保光性

制备含水涂料组合物，评价其保光性，该涂料组合物含有 22vol% 的 TiO_2 ，基于涂料中非挥发性组分的总体积；并含有 36 vol% 的非挥发性材料，基于存在于含水涂料中的材料的总体积。为了确定非挥发性材料的 vol%，任何沸点低于 280°C 的材料被认为是挥发性的。如果在 LTFE 测试中发现需要较少的 Texanol 来获得足够的成膜性，对 Texanol 的含量进行适当的调节。在这种情况下，对水进行调节以保持非挥发性材料的 vol% 为 36 vol%。利用 Cowles 颜料分散器，采用表 C 中的组分进行颜料的研磨。

表 C

组分	材料, g
水	12.52
Tamol™ 731A (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	1.98
Tego Foamex™ 810 (Goldschmidt Chemical Corporation, Hopewell VA)	0.25
Surfynol™ CT-111 (Air Products, Allentown PA)	0.50
Ti-Pure™ R-706 (E. I. Dupont de Nemours and Co. Wilmington DE)	66.11

然后以下述顺序加入下述组分(表 D)。

表 D

组分	材料, g
水	10.52
聚合物颗粒的含水分散体 (@ 50wt% 固体)	132.68
Texanol™ @ 6% 在粘合剂固体上 (Eastman Chemical Co.)	3.98
Surfynol™ CT-111 (Air Products, Allentown PA)	0.25
Acrysol™ RM-2020 NPR (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	3.00
Acrysol™ RM-8W (Rohm and Haas Co. Philadelphia PA)	0.40
水	33.73

利用 76.2 mm (3 英寸) 宽的 Bird 敷膜机，以 0.0762 mm (3 mil) 的湿厚度将含水涂料组合物施涂在单独的铝板上。使样品在 21°C (70°F)

和 50%的相对湿度条件下干燥 7 天。将样品曝露于南佛罗里达的商用曝露测量点 (Q-LAB Weathering Research Service, Homestead, Florida)。曝露的方向是南 45°。测量初始的 60°光泽, 曝露 1 年后再次测量 60°光泽并与初始的光泽值进行对照。1 年后失去高于 60%的初始光泽表明失败; 而保持至少 40%的初始光泽表明合格。

曝露户外的耐积垢性

使用与上述评价保光性相同的涂料测试制剂, 评价耐积垢性。在此测试中测定其 L^* 值。遵照采用 CIE 体系计算物品颜色的 ASTM E308-01 标准惯例, 利用比色计测定涂层上的 L^* 值。使用如 Minolta CR300 比色计所使用的 CIE D_{65} 光源。

利用 76.2 mm (3 英寸) 宽的 Bird 敷膜机, 以 0.0762 mm (3 mil) 的湿厚度将含水聚合物涂料组合物铺展在单独的铝板上。使样品在 21°C (70°F) 和 50%的相对湿度条件下干燥 7 天。将样品曝露于南佛罗里达的商用曝露测量点 (Q-LAB Weathering Research Service, Homestead, Florida)。曝露的方向是南 45°。通过在曝露前利用遵照采用 CIE 体系计算物品颜色的 ASTM E308-01 标准惯例的标准实验室比色计测量 L^* 、 a^* 和 b^* 的初始值来表征干燥涂层样品的颜色。使用如 Minolta CR300 比色计所使用的 CIE D_{65} 光源。曝露 90 天之后, 再次测量 L^* 、 a^* 和 b^* 值以确定干燥涂层样品的颜色变化。确定干燥涂层样品的 L^* 值变化, 称为 ΔL^* 。负的 ΔL^* 值表明由于干燥涂层表面的灰尘和其它材料的集聚而导致的干燥涂层的颜色变暗。如下式所示, 通过与合适的对比例进行比较确定相对的耐积垢性: $R_{DPUR} = \text{实施例的 } \Delta L^* / \text{对比例的 } \Delta L^*$ 。

R_{DPUR} 值大于 1 表明实施例的涂层比对比例的涂层更倾向于积垢, 而 R_{DPUR} 值小于 1 表明实施例的涂层不如对比例的涂层易于积垢。希望 R_{DPUR} 值小于 1。

对比例 A: 制备聚合物颗粒的含水分散体

通过将 415.7gDI 水、8.5g 烷基磺酸盐的钠盐 (Surf-1)、1034.9g BA、567.9g MMA 和 24.4g MAA 混合在一起制备第一聚合物单体的乳液 (ME-A)。通过混合 67.8gDI 水、1.5g Surf-1 的钠盐、54.8g BA、228g MMA 和 4.3g MAA 制备第二聚合物单体的乳液 (ME-B)。将 1264.2gDI 水加入到装配有搅拌器、温度计、加热器和回流冷凝器的 5 升、四颈圆底烧瓶中。在氮气气氛中将烧瓶中的水加热到 52°C，加入 3.2g Surf-1 和 656.4g ME-A，随后加入 15.9gDI 水。然后加入 6.2g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 0.15% 的水溶液、39.4gDI 水中的 0.83g APS、和 73.0gDI 水中的 0.57g 亚硫酸氢钠。20 分钟后，加入 34.1g Surf-1 和 10.9gDI 水。然后将额外的 15.1g Surf-1 加入到剩余未使用的 ME-A 中。在 83°C，以 120 分钟的时间将剩余的 ME-A 和 109gDI 水中的 1.95g APS 的共进料加入到烧瓶中。当进料完成，加入 32.5gDI 水。将内容物冷却至 75°C，加入 1.84g 在 5.4gDI 水中的 29% 氨水。按照下述顺序加料：1.6g 的 1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、3.17g 在 9.0gDI 水中的 70% 活性的过氧化氢叔丁基、和 1.63g 在 36.1gDI 水中的甲醛合磺酸钠 (sodium formaldehyde sulfonate)。混合物在 70°C 保持 15 分钟，然后加入额外的 2.8g 在 7.9gDI 水中的 70% 活性的过氧化氢叔丁基、和 1.44g 在 31.9gDI 水中的甲醛合次硫酸氢钠。将混合物在 70°C 再保持 15 分钟，加入 0.16g 在 4.8gDI 水中的二乙基羟基胺。然后将完成的第一阶段冷却至 60°C，将 ME-B 单体乳液和 5.5gDI 水加入到烧瓶中。5 分钟后，按照下述顺序加料：0.37g 在 1.9gDI 水中的 70% 活性的过氧化氢叔丁基和 0.41g 在 7.5gDI 水中的甲醛合次硫酸氢钠。在聚合反应放热的温度峰之后 5 分钟，加入 0.61g 在 3.1gDI 水中的 70% 活性的过氧化氢叔丁基，随后加入 0.41g 在 7.5gDI 水中的甲醛合次硫酸氢钠。以 15 分钟的时间将混合物冷却至 65°C，然后加入额外的 0.61g 在 3.1gDI 水中的 70% 活性的过氧化氢叔丁基，随后加入 0.41g 在 7.5gDI 水中的甲醛合次硫酸氢钠。30 分钟后，加入 11.0g 在 22.0gDI 水中的 29% 的氨水进行最后的中和。对比例 A 最终的组成为：85wt% 的 63.6BA/34.9MMA/1.5MAA 第一聚合物和 15wt% 的

19.1BA/79.4MMA/1.5MAA 第二聚合物。第一聚合物的 T_g 值为 -14°C ，第二聚合物计算的 T_g 值为 60°C 。

实施例 1A: 制备聚合物颗粒的含水分散体

通过两阶段的方法制备分散体。通过混合 41.65gDI 水、0.858g 脂肪醇醚硫酸酯、6.41gBA、119.83gMMA 和 1.92gMAA 来制备单体乳液，ME-A，形成阶段 A。将 30.25gDI 水和 1.66g 脂肪醇醚硫酸酯加入到装配有机械搅拌的 3L 的多颈烧瓶中。在氮气气氛下将烧瓶中的内容物加热到 85°C 。将 0.05g 溶解在 0.83gDI 水中的 APS 加入到烧瓶中。以 70 分钟的时间将 22.08g ME-A 加入到烧瓶中，同时保持烧瓶中内容物的温度为 85°C 。将 203gDI 水和 4.83g 脂肪醇醚硫酸酯加入到烧瓶中。将 0.335g 溶解在 5.58gDI 水中的 APS 加入到烧瓶中。此时在 85°C 、以 70 分钟的时间将剩余的 ME-A 加入到烧瓶中。将反应器中的内容物冷却至 70°C 。在阶段 A 存在下，通过混合 327gDI 水、2.7g 碳酸钠、29.4g 脂肪醇醚硫酸酯、580gBA、375gMMA、15gMAA、20gVT、1.75gnDDM 和 20g 脲基甲基丙烯酸酯(醛反应性单体)的 50% 的溶液来制备单体乳液，ME-B，形成阶段 B。向烧瓶中加入 4.0g 脂肪醇醚硫酸酯和 280gDI 水。在 70°C ，在氮气气氛下，加入 0.02g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02g 在 15.6gDI 水中的乙二胺-四乙酸的四钠盐。在 70°C ，以 120 分钟的时间将 ME-B、2.1g 在 50gDI 水中的 APS 和 0.5g 在 50gDI 水中的 D-异抗坏血酸同时加入到烧瓶中。向反应器中加入 20gDI 水。在完成单体乳液的加入之后，将反应器冷却至 60°C 。加入水溶液中的 10ppm 的 FeSO_4 、0.9g 过氧化氢叔丁基和 1.0g 的 D-异抗坏血酸。用氢氧化铵将聚合物乳液中和至 pH 为 9-10。该两阶段乳液聚合物的理论固体含量为 50%，投影 (projected) 粒度为 130-150nm。聚合物颗粒的含水分散体含有 11.4wt% 的 $T_g=93^\circ\text{C}$ 的第一聚合物和 88.6wt% 的 $T_g=-6.5^\circ\text{C}$ 的第二聚合物。

实施例 1B: 由另一种方法制备实施例 1A 的聚合物颗粒的含水分散体

通过两阶段的方法制备分散体。通过混合 41.65gDI 水、0.858g 脂肪醇醚硫酸酯、6.41gBA、119.83gMMA 和 1.92gMAA 来制备单体乳液, ME-A, 形成阶段 A。将 223.3gDI 水和 6.49g 脂肪醇醚硫酸酯加入到装配有机械搅拌的 3L 的多颈烧瓶中。在氮气气氛下将烧瓶中的内容物调节至 18-22°C。加入 0.02g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02g 在 15.6gDI 水中的乙二胺-四乙酸的四钠盐的进料。然后, 向烧瓶中加入溶解在 15gDI 水中的 0.7gAPS 和 0.49g 的 70% tBHP, 随后加入溶解在 15gDI 水中的 0.78gNaBS。在加入引发剂系列 5 分钟之内, 该批料开始放热。预期约 50°C 的总的放热。当放热结束, 将该批料的温度调节至 65-70°C。在阶段 A 存在下, 通过混合 327gDI 水、2.7g 碳酸钠、29.4g 脂肪醇醚硫酸酯、580gBA、375gMMA、15gMAA、20gVT、1.75gnDDM 和 20g 脲基甲基丙烯酸酯(醛反应性单体)的 50% 的溶液来制备单体乳液, ME-B, 形成阶段 B。向烧瓶中加入 4.0g 脂肪醇醚硫酸酯和 280gDI 水。在 70°C, 在氮气气氛下, 以 120 分钟的时间将 ME-B、2.1g 在 50gDI 水中的 APS 和 0.5g 在 50gDI 水中的 D-异抗坏血酸同时加入到烧瓶中。向反应器中加入 20gDI 水。在完成单体乳液的加入之后, 将反应器冷却至 60°C。加入水溶液中的 10ppm 的 FeSO_4 、0.9g 过氧化氢叔丁基和 1.0g 的 D-异抗坏血酸。用氢氧化铵将聚合物乳液中和至 pH 为 9.5。该两阶段乳液聚合物的理论固体含量为 50%, 投影粒度为 140nm。聚合物颗粒的含水分散体含有 11.4wt% 的 $T_g=93^\circ\text{C}$ 的第一聚合物和 88.6wt% 的 $T_g=-6.5^\circ\text{C}$ 的第二聚合物。

实施例 1C: 由另一种方法制备实施例 1A 的聚合物颗粒的含水分散体

通过两阶段的方法制备分散体。通过混合 41.65gDI 水、0.858g 脂肪醇醚硫酸酯、6.41gBA、119.83gMMA 和 1.92gMAA 来制备单体乳液, ME-A, 形成阶段 A。将 30.25gDI 水和 1.66g 脂肪醇醚硫酸酯加入到装配有机械搅拌的 3L 的多颈烧瓶中。在氮气气氛下将烧瓶中的内容物加热到 85°C。将 0.05g 溶解在 0.83gDI 水中的 APS 加入到烧瓶中。以 70 分钟的时间将 22.08g ME-A 加入到烧瓶中, 同时保持烧瓶中内容物的

温度为 85°C。将 203gDI 水和 4.83g 脂肪醇醚硫酸酯加入到烧瓶中。将 0.335g 溶解在 5.58gDI 水中的 APS 加入到烧瓶中。此时在 85°C、以 70 分钟的时间将剩余的 ME-A 加入到烧瓶中。将反应器中的内容物冷却至 70°C。在阶段 A 存在下，通过混合 327gDI 水、2.7g 碳酸钠、29.4g 脂肪醇醚硫酸酯、580gBA、375gMMA、15gMAA、20gVT、1.75gnDDM 和 20g 脲基甲基丙烯酸酯(醛反应性单体)的 50% 的溶液来制备单体乳液，ME-B，形成阶段 B。向烧瓶中加入 4.0g 脂肪醇醚硫酸酯和 280gDI 水。在 70°C，在氮气气氛下，加入 0.02g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02g 在 15.6gDI 水中的乙二胺-四乙酸的四钠盐。在 70°C，以 120 分钟的时间将 ME-B、1.12g 在 50gDI 水中的过氧化氢叔戊基和 0.5g 在 50gDI 水中的 D-异抗坏血酸同时加入到烧瓶中。向反应器中加入 20gDI 水。在完成单体乳液的加入之后，将反应器冷却至 60°C。加入水溶液中的 10ppm 的 FeSO_4 、0.86g 过氧化氢叔戊基和 1.0g 的 D-异抗坏血酸。用氢氧化铵将聚合物乳液中和至 pH 为 9.5。该两阶段乳液聚合物的理论固体含量为 50%，投影粒度为 140nm。聚合物颗粒的含水分散体含有 11.4wt % 的 $T_g=93^\circ\text{C}$ 的第一聚合物和 88.6wt % 的 $T_g=-6.5^\circ\text{C}$ 的第二聚合物。

实施例 1D: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据对比例 A 使用的方法进行实施例 1D，但是第一阶段具有以下组成：63.6BA/33.9MMA/1.5MAA/1.0UM。

对比例 B: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行对比例 B；但调节 ME-A 和 ME-B 的组成以获得具有以下组成的多阶段胶乳：5wt % 的阶段 A，其组成为 29BA/69.5MMA/1.5MAA；和 95wt % 的阶段 B，其组成为 75BA/23.5MMA/1.5MAA。阶段 A 聚合物的 T_g 值为 40°C ，阶段 B 聚合物的 T_g 值为 -28°C 。

对比例 C: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行对比例 C; 但调节 ME-A 和 ME-B 的组成以获得具有以下组成的多阶段胶乳: 20wt % 的阶段 A, 其组成为 5BA/93.5MMA/1.5MAA; 和 80wt % 的阶段 B, 其组成为 50BA/48.5MMA/1.5MAA。阶段 A 聚合物的 Tg 值为 93°C, 阶段 B 聚合物的 Tg 值为 5°C。

对比例 D: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行对比例 D; 但调节 ME-A 和 ME-B 的组成以获得具有以下组成的多阶段胶乳: 25wt % 的阶段 A, 其组成为 5BA/93.5MMA/1.5MAA; 和 75wt % 的阶段 B, 其组成为 53.5BA/45MMA/1.5MAA。阶段 A 聚合物的 Tg 值为 93°C, 阶段 B 聚合物的 Tg 值为 0°C。

对比例 E: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行对比例 E; 但调节 ME-A 和 ME-B 的组成以获得具有以下组成的多阶段胶乳: 3wt % 的阶段 A, 其组成为 29BA/69.5MMA/1.5MAA; 和 97wt % 的阶段 B, 其组成为 68.5BA/30MMA/1.5MAA。阶段 A 聚合物的 Tg 值为 40°C, 阶段 B 聚合物的 Tg 值为 -20°C。

实施例 2-5: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行实施例 2-5; 但是进行合适的调节以改变聚合物颗粒中存在的第二聚合物(阶段 B)的含量。实施例 2-5 的单体组成与实施例 1A 的相同。实施例 1A-5 的阶段比例示于下表 2.1:

表 2.1

实施例	组成	阶段 A, %	阶段 B, %
1A	阶段 A (5% BA/93.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =93°C)	88.6 (T _g =-6°C)
2	阶段 A (5% BA/93.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	20 (T _g =93°C)	80 (T _g =-6°C)
3	阶段 A (5% BA/93.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	15 (T _g =93°C)	85 (T _g =-6°C)
4	阶段 A (5% BA/93.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	10 (T _g =93°C)	90 (T _g =-6°C)
5	阶段 A (5% BA/93.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	5 (T _g =93°C)	95 (T _g =-6°C)

实施例 6-17: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行实施例 6-17; 但通过用 BA、ALMA、VT 或 UM 替换阶段 A 中的 MMA 来改变阶段 A 的组成。可以简单地采用所需的单体代替 ME-A 中的一部分 MMA 来实现这一点。实施例 6-17 的组成示于下表 6.1。苯乙烯也可以代替阶段 A 中的全部或部分 MMA。

表 6.1

实施例	组成	阶段 A, wt %	阶段 B, wt %
1A	阶段 A (5 % BA/93.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=93°C)	88.6 (Tg=-6°C)
6	阶段 A (10 % BA/88.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)
7	阶段 A (15 % BA/83.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=69°C)	88.6 (Tg=-6°C)
8	阶段 A (20 % BA/78.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=58°C)	88.6 (Tg=-6°C)
9	阶段 A (25 % BA/73.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=47°C)	88.6 (Tg=-6°C)
10	阶段 A (29 % BA/69.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=40°C)	88.6 (Tg=-6°C)
11	阶段 A (10 % BA/88 % MMA/0.5 % ALMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)
12	阶段 A (10 % BA/87.5 % MMA/1 % ALMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)

13	阶段 A (10 % BA/86 % MMA/2.5 % ALMA/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)
14	阶段 A (10 % BA/87.5 % MMA/1 % VT/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)
15	阶段 A (10 % BA/86.5 % MMA/2 % VT/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)
16	阶段 A (10 % BA/83.5 % MMA/5 % VT/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)
17	阶段 A (10 % BA/87.5 % MMA/1 % UM/1.5 % MAA) 阶段 B(58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (Tg=80°C)	88.6 (Tg=-6°C)

实施例 18-29: 制备聚合物颗粒的含水分散体

根据实施例 1A 的方法进行实施例 18-29; 但通过采用 BA 代替阶段 B 中的 MMA 而改变阶段 B 的组成。此外, n-DDM 或 UM 的含量也发生变化。可以简单地采用 BA 代替 ME-B 中的一部分 MMA 来实现这一点。实施例 18-29 的组成示于下表 18.1。苯乙烯也可以代替阶段 B 中的全部或部分 MMA。

表 18.1

实施例	组成	阶段 A, wt %	阶段 B, wt %
1C.1	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)
18	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (53.5% BA/42% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =0°C)
19	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (60% BA/35.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-9°C)
20	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (62.5% BA/33% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-13°C)
21	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (65% BA/30.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-16°C)
22	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (68.5% BA/27% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM/0.175% n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-20°C)
23	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA) 阶段 B (58% BA/37.5% MMA/1.5% MAA/2% VT/1% UM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)
24	阶段 A (10% BA/88.5% MMA/1.5% MAA)	11.4	88.6

	阶段 B (58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.05 % n-DDM)	(T _g =80°C)	(T _g =-6°C)
25	阶段 A (10 % BA/88.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B (58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.1 % n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)
26	阶段 A (10 % BA/88.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B (58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.125 % n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)
27	阶段 A (10 % BA/88.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B (58 % BA/37.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/1 % UM/0.25 % n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)
28	阶段 A (10 % BA/88.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B (58 % BA/36.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/2 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)
29	阶段 A (10 % BA/88.5 % MMA/1.5 % MAA) 阶段 B (58 % BA/35.5 % MMA/1.5 % MAA/2 % VT/3 % UM/0.175 % n-DDM)	11.4 (T _g =80°C)	88.6 (T _g =-6°C)

实施例 30: 醇酸粘合性的结果

采用上述醇酸粘合性的测试方法, 利用对比例 A 和实施例 1A 和 1D 制备含水涂料组合物。包括本发明实施例 1A 和 1D 的涂料在醇酸粘合性方面比对比例 A 出色。对比例 A 不含有醛反应性基团, 而实施例 1 含有。

实施例 31: 低温成膜性 (LTFF)

采用上述评价 LTFF 的方法, 利用实施例 1A-29 和对比例 C-D 制备含水涂料组合物。包括本发明实施例 1A-29 的每一种涂料都通过了 LTFF 测试, 而对比例 C-D 在 LTFF 测试中失败。实施例 1A-29 具有 T_g 值在 0°C 和 -20°C 之间的第二聚合物, 而且其第一聚合物的含量为 5-20wt%; 而对比例 C 的第二聚合物的 T_g>0°C, 对比例 D 的第一聚合物含量高于 20wt%。

实施例 32: 曝露户外的保光性

采用上述评价保光性的方法, 利用实施例 1A-29 和对比例 B 制备含水涂料组合物。包括本发明实施例 1A-29 的涂料都通过了保光性测试, 而对比例 B 在光泽持久性测试中失败。实施例 1A-29 具有 T_g 值在 0°C 和 -20°C 之间的第二聚合物, 而对比例 B 的第二聚合物的 $T_g < -20^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 33: 曝露户外的积垢性

采用上述评价积垢性的方法, 利用实施例 1A 和对比例 E 制备含水涂料组合物。当对比例 E 用作参照对比例时, 实施例 1A 的 R_{DPUR} 值小于 1。实施例 1A 的第一聚合物含量为 11.4wt%, 而对比例 E 的第一聚合物含量为 3wt%。

采用上述评价积垢性的方法, 利用实施例 1A 制备含水涂料组合物; 但是在制备涂料之前, 将 0.19g 的二苯甲酮加入到 132.68g 的实施例 1A 中。当对比例 E 用作参照对比例时, 用二苯甲酮改性的实施例 1A 的 R_{DPUR} 值小于 1。此外, 相比于实施例 1A, 用二苯甲酮改性的实施例 1A 显示出提高的耐积垢性。