

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L101/02

C09D201/02 C09D 5/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410003699.3

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521216A

[22] 申请日 2004.2.6
[21] 申请号 200410003699.3
[30] 优先权
[32] 2003. 2.13 [33] US [31] 60/447, 176
[71] 申请人 罗姆和哈斯公司
地址 美国宾夕法尼亚
[72] 发明人 O·C·齐尔曼 A·P·马克斯
M·S·格布哈特

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 邓 毅

权利要求书 2 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 水性组合物和制备不泛黄涂层的方法

[57] 摘要

本发明提供了含有至少一种不饱和脂肪酸酯和携带侧挂交联基团的聚合物的水性组合物。该水性组合物含有低于 5wt% 的挥发性有机化合物，按该水性组合物的重量计。本发明提供了制备不泛黄干交联涂层的方法。该水性组合物可用于制备交联涂层，适于涂料应用如建筑用漆或维护用漆。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、水性组合物，包括：

a) 携带侧挂交联基团的聚合物；和

b) 一种或多种不饱和脂肪酸酯；

其中所述不饱和脂肪酸酯具有至少 50 的平均碘值；

其中所述不饱和脂肪酸酯包括低于 10wt% 的三烯属不饱和脂肪酸酯，按所述不饱和脂肪酸酯的重量计；和

其中所述水性组合物包括低于 5wt% 的挥发性有机化合物，按所述水性组合物的重量计。

2、根据权利要求 1 的水性组合物，其中所述侧挂交联基团选自乙酰乙酰氧基，氰基乙酰氧基，胺基和乙烯基。

3、根据权利要求 1 的水性组合物，其中所述聚合物具有低于 25 °C 的最低成膜温度。

4、根据权利要求 1 的水性组合物，其中所述不饱和脂肪酸酯选自棕榈油酸，油酸，癸烯酸，亚油酸的酯、及其混合物。

5、根据权利要求 1 的水性组合物，包括低于 1.7wt% 的所述挥发性有机化合物，按所述水性组合物的重量计。

6、根据权利要求 1 的水性组合物，其中所述携带侧挂交联基团的聚合物包括作为聚合单元的 1 - 10mol% 的交联单体，按在所述携带侧挂交联基团的聚合物中含有的总聚合单体计。

7、制备不泛黄交联涂层的方法，包括以下步骤：

a) 将水性组合物施涂于基材上，其中该水性组合物含有：

1) 携带侧挂交联基团的聚合物；和

2) 一种或多种不饱和脂肪酸酯；

其中所述不饱和脂肪酸酯具有至少 50 的平均碘值；

其中所述不饱和脂肪酸酯包括低于 10wt% 的三烯属不饱和脂肪酸酯，按所述不饱和脂肪酸酯的重量计；和

其中所述水性组合物包括低于 5wt% 的挥发性有机化合物，按所述

水性组合物的重量计;

b) 让施涂于所述基材上的所述水性组合物干燥, 以制备干燥涂层; 和

c) 在氧的存在下使所述干燥涂层交联, 以提供所述不泛黄交联涂层。

8、根据权利要求7的方法, 包括低于1.7wt%的所述挥发性有机化合物, 按所述水性组合物的重量计。

9、根据权利要求7的方法, 其中所述聚合物具有低于25℃的最低成膜温度。

10、根据权利要求9的方法, 其中所述水性组合物包括0.1-3wt%的所述不饱和脂肪酸酯, 按所述水性组合物的重量计。

水性组合物和制备不泛黄涂层的方法

本发明一般涉及含有携带侧挂交联基团的聚合物和选择不饱和脂肪酸酯的水性组合物。该水性组合物基本不含挥发性有机化合物。此外，该水性组合物可用于制备兼有良好的成膜性能，适合的膜性能如硬度或抗粘连性的干燥交联涂层，并且具有不泛黄外观。本发明还涉及制备不泛黄交联涂层的方法。

涂料组合物如胶乳漆含有分散在水性介质中的粘结剂聚合物颗粒。在干燥时，粘结剂聚合物颗粒经历了成膜过程，其中粘结剂聚合物颗粒聚结，形成了聚合物膜。然而，许多粘结剂聚合物颗粒在环境温度，如 5-40℃ 的温度下不成膜。一般，将聚结剂引入到这些涂料组合物中，以促进粘结剂聚合物颗粒在环境温度下的成膜过程。普通聚结剂的实例包括乙二醇单烷基醚、酯、二酯，二甘醇单烷基醚，以及丙二醇单烷基芳族醚。在成膜之后，聚结剂逐渐从干燥的漆膜中蒸发出来，留下了具有所需物理性能，如硬度、耐溶剂性或耐水性的涂层。

挥发性有机化合物(VOC)释放到大气中与对流层臭氧的形成相关，尤其在城市地区。VOC 的来源包括聚结剂，助溶剂，或从干燥或被干燥漆膜中蒸发出来的其它有机化合物。基本不含 VOC 的涂料组合物，尤其 VOC 含量为零的涂料组合物是理想的。然而，从涂料组合物中去除聚结剂不利地影响了粘结剂聚合物颗粒的成膜性能和所得干燥膜的性能。

改进由含粘结剂聚合物颗粒的涂料组合物形成的干膜的性能的一种方法是将聚结的聚合物膜交联。U.S. 专利号 5,484,849 公开了空气固化聚合物组合物，它含有乙酰乙酸酯官能化聚合物和自氧化材料。自氧化材料提供了在接触氧时固化和使乙酰乙酸酯官能团交联的自由基的来源。该公开的组合物提供了具有改进性能如耐溶剂性的交联膜。

公开了各种适合的自氧化材料，包括干性油，干性油脂肪酸，干性油脂肪酸的简单酯，山梨酸，山梨酸酯，烯丙基醚，聚烯丙基醚，和位阻醛或聚醛。在该参考文献的实施例 1H 中，由包括含携带乙酰乙酰氧基的聚合物和作为自氧化材料的亚油酸乙酯的胶乳制备膜。实施例 1H 的组合物还含有 VOC 如具有 187℃ 的标准沸点的丙二醇和具有低于 290℃ 的标准沸点的己二酸二异丙基酯。在实施例 1H 的组合物中的 VOC 水平是 7.6wt%，按组合物的总重量计。

所需要的是适合于制备用于涂料组合物如内用或外用漆的交联膜的具有低水平的 VOC 的组合物。还希望，这些组合物提供在长期接触环境条件，尤其外部条件时不泛黄的膜。

发明人已经令人惊奇地发现，同时含有选择不饱和脂肪酸酯和具有选择交联基团的聚合物的水性组合物适于提供具有不泛黄外观的干交联膜。该水性组合物具有低 VOC 含量，包括为零的 VOC 含量。

根据本发明的第一个方面，提供了含有携带侧挂交联基团的聚合物以及一种或多种不饱和脂肪酸酯的水性组合物；其中不饱和脂肪酸酯具有至少 50 的平均碘值；其中不饱和脂肪酸酯包括低于 10wt% 三烯属不饱和脂肪酸酯，按不饱和脂肪酸酯的重量计；和其中水性组合物包括低于 5wt% 挥发性有机化合物，按水性组合物的重量计。

本发明的第二个方面提供了制备不泛黄交联涂层的方法，包括将水性组合物施涂于基材上的步骤，其中该水性组合物含有具有侧挂交联基团的聚合物和一种或多种不饱和脂肪酸酯，其中该不饱和脂肪酸酯具有至少 50 的平均碘值，其中该不饱和脂肪酸酯包括低于 10wt% 三烯属不饱和脂肪酸酯，按不饱和脂肪酸酯的重量计，以及其中水性组合物包括低于 5wt% 挥发性有机化合物，按水性组合物的重量计；让施涂于基材上的水性组合物干燥，以制备干燥涂层；和在氧的存在下使干燥涂层交联，以提供不泛黄交联涂层。

这里使用的术语“（甲基）”与后面紧随的另一术语如丙烯酸酯是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。例如，术语“（甲基）丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；术语“（甲基）丙烯酸”是指丙烯酸或

甲基丙烯酸；和术语“（甲基）丙烯酰胺”是指丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

这里使用的“玻璃化转变温度”或“ T_g ”是指一种温度，在该温度或在该温度以上，玻璃状聚合物经历聚合物链的链段运动。聚合物的玻璃化转变温度用如下所示的 Fox 等式来估算[Bulletin of the American Physical Society 1, 3 Page 123(1956)]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

对于共聚物， w_1 和 w_2 是两种共聚单体的重量百分率，以及 $T_{g(1)}$ 和 $T_{g(2)}$ 是两种相应均聚物的玻璃化转变温度（开氏温度）。对于含有三种或三种以上单体的聚合物，增加其它项（ $w_n/T_{g(n)}$ ）。聚合物相的 T_g 还能够通过使用适当的均聚物的玻璃化转变温度的值来计算，这些值例如可以在由 J.Brandrup 和 E. H. Immergut, 编写的“Polymer Handbook”，Interscience Publishers 中找到。这里报道的 T_g 的值使用 Fox 等式来计算。

这里使用的术语“分散体”是指包括至少两种不同的相的物理状态的物质，其中第一个相分布于第二个相中，第二个相是连续介质。

在说明书中使用的术语“侧挂”用来表示“连接于聚合物骨架和可供其它反应用”。术语“侧挂”还包括这些基团连接于聚合物链的端部。

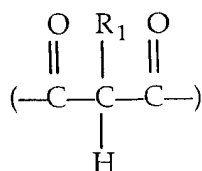
本发明的水性组合物包括具有侧挂交联基团和选择不饱和脂肪酸酯的聚合物。水性组合物进一步的特征在于基本不含挥发性有机化合物。

在本发明的水性组合物中含有的聚合物具有侧挂于聚合物骨架的交联基团。在由水性组合物制备的干涂层中，交联基团进行了反应，形成了在聚合物链之间或在聚合物链与不饱和脂肪酸酯之间的化学键，增强了干涂层的性能，如抗粘连性，耐溶剂性或硬度。

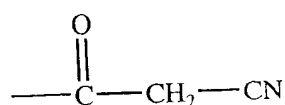
适合的交联基团的实例包括含有一个或多个乙烯基结构部分的基团如（甲基）丙烯酰氧基，烯丙基，和二烯基团；含有醛或酮结构部

分的基团如乙酰乙酰氧基和氰基乙酰氧基；伯胺基团；脲基如亚乙基脲基；硫脲基；咪唑啉基；噁唑烷基。

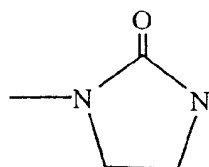
乙酰乙酰氧基用下式表示：



其中 R_1 是氢，烷基或苯基。氰基乙酰氧基用下式来表示：



脲基用下式来表示：

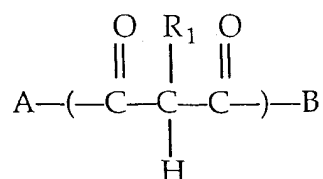


乙烯基用式 $-\text{CH}_2=\text{CH}_2-$ 来表示，例如包括 1-链烯基，如烯丙基和二烯基团。

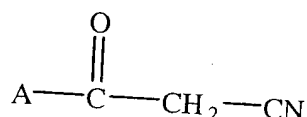
(甲基)丙烯酰氧基用式 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}(\text{R})=\text{CH}_2$ 来表示，其中 R 是 H 或 CH_3 。

在一个实施方案中，聚合物是通过烯属不饱和单体的聚合形成的加成聚合物。一般，具有侧挂交联基团的加成聚合物通过至少一种含有交联基团的烯属不饱和单体（这里称之为“交联单体”）和任选的至少一种烯属不饱和第二单体（这里称之为“第二单体”）的聚合来形成。

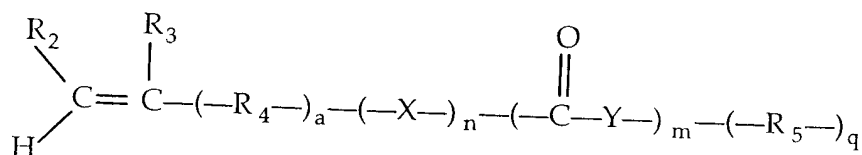
交联单体的实例包括乙酰乙酰基官能化单体（它是具有烯属不饱和键和一个或多个乙酰乙酰基结构部分的单体），和氰基乙酰氧基官能化单体（它是具有烯属不饱和键和一个或多个氰基乙酰氧基的单体）。乙酰乙酰氧基官能化单体具有以下结构式：



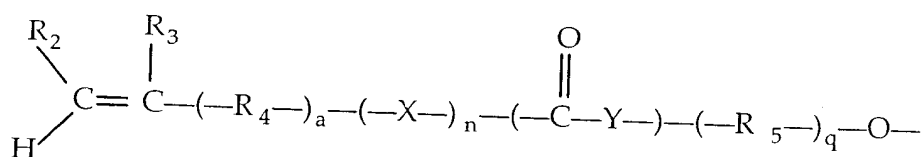
和氰基乙酰氧基官能化单体具有以下结构式：



其中 R_1 选自 H, 具有 1-10 个碳原子的烷基, 和苯基; 其中 A 是



或



其中 R_2 选自 H, 具有 1-10 个碳原子的烷基, 苯基, 卤素, CO_2CH_3 , 和 CN; 其中 R_3 选自 H, 具有 1-10 个碳原子的烷基, 苯基, 和卤素; 其中 R_4 选自具有 1-10 个碳原子的亚烷基和亚苯基; 其中 R_5 选自具有 1-10 个碳原子的亚烷基和亚苯基; 其中 a, m, n 和 q 独立选自 0 和 1; 其中 X 和 Y 各自选自 -NH- 和 -O-; 和其中 B 选自 A, 具有 1-10 个碳原子的烷基, 苯基, 杂环基团。

乙酰乙酰基官能化单体包括、但不限于甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯 (“AAEM”), 丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯 (“AAEA”), 乙酰乙酸烯丙酯, 乙酰乙酸乙烯酯, 乙烯基乙酰乙酰胺, 乙酰乙酰氧基乙基 (甲基) 丙烯酰胺, 以及它们的混合物。优选的乙酰乙酰基官能化单体包括 (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, 和它们的混合物。适合的氰基乙酰氧基官能化单体包括(甲基)丙烯酸氰基乙酰氧基乙酯, (甲基)丙烯酸氰基乙酰氧基丙酯, 氰基乙酸烯丙酯, 和氰基乙酸乙烯酯。

交联单体的其它例子包括脲官能化单体, 它们是具有烯属不饱和键和一个或多个脲基的单体。脲官能化单体的实例包括、但不限于氢化亚乙基脲基乙基衣康酰胺, 氢化衣康酸亚乙基脲基乙基酯, 衣康酸双(亚乙基脲基乙基)酯, 十一碳烯酸亚乙基脲基乙基酯, 亚乙基脲基乙基十一碳烯酰胺, (甲基)丙烯酸亚乙基脲基乙基酯, (甲基)丙烯酰胺基乙基-亚乙基脲, N-(亚乙基硫脲基-乙基)-10-十一碳烯酰胺, 富马酸丁基亚乙基脲基-乙酯, 富马酸甲基亚乙基脲基-乙酯, 富马酸苄基 N-(亚乙基脲基-乙基)酯, 马来酸苄基 N-(亚乙基脲基-乙基)酯, N-乙烯氧基乙基亚乙基脲, 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-脲基乙基酯, (甲基)丙烯酰氧基乙酰胺基-乙基亚乙基脲, N-(亚乙基脲基乙基)-4-戊烯酰胺, N-((甲基)丙烯酰胺基乙基)-N-(1-羟甲基)亚乙基脲, N-((甲基)丙烯酰胺基乙基)-N-(1-甲氧基)甲基亚乙基脲, N-甲酰胺基乙基-N-(1-乙烯基)亚乙基脲, N-乙烯基-N-(1-氨基乙基)-亚乙基脲, 丙烯酸 2-(3-羟甲基咪唑烷酮-2-基-1)乙基酯, (甲基)丙烯酸 2-亚乙基脲基乙基酯, 1-[2-(3-烯丙基氧基-2-羟基-丙基氨基)乙基]-咪唑烷-2-酮, N-2-(烯丙基氨基甲酸根)氨基乙基咪唑烷酮, 和 1-(2-((2-羟基-3-(2-丙烯氧基)丙基)氨基)乙基)-2-咪唑烷酮。

交联单体的其它例子包括硫脲官能化单体, 它们是具有烯属不饱和键和一个或多个硫脲基团的单体。硫脲官能化单体的一个实例是(甲基)丙烯酰氨基乙基亚乙基硫脲。

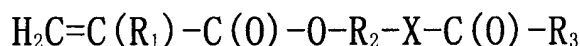
还有其它交联单体的例子包括噁唑烷官能化单体, 它们是具有烯属不饱和键和一个或多个噁唑烷基的单体。噁唑烷官能化单体包括(甲基)丙烯酸 2-(3-噁唑烷基)乙酯和 N-(2-乙烯氧基(vinoxy)乙

基)-2-甲基噁唑烷。

其它交联单体的例子包括噁唑啉官能化单体，它们是具有烯属不饱和键和一个或多个噁唑啉基的单体。噁唑啉官能化单体的一个实例是 4,4-二甲基-2-异丙烯基噁唑啉。

还有其它的交联单体的例子包括胺官能化单体，它们是具有烯属不饱和键和一个或多个胺基团的单体。胺官能化单体的实例包括、但不限于 2-乙烯氧基乙基胺，2-乙烯氧基乙基亚乙基二胺，3-氨基丙基乙烯基醚，2-氨基-2-甲基丙基乙烯基醚，和 2-氨基丁基乙烯基醚。

含有乙烯基作为交联基团的交联单体包括（甲基）丙烯酸烯丙酯，（甲基）丙烯酸二环戊二烯氧基乙酯，和（甲基）丙烯酸的不饱和脂肪酸酯，如：



其中 R_1 是氢或甲基； R_2 是 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ 线性或支化亚烷基；X 是氧或氮；和 R_3 是具有至少一个碳碳双键的 $\text{C}_8 - \text{C}_{30}$ 烃基。（甲基）丙烯酸的不饱和脂肪酸酯的实例包括由脂肪油如玉米油，蓖麻油，棉籽油，亚麻籽油，橄榄油，菜籽油，红花油，大豆油，向日葵籽油和桐油衍生的酯。

第二单体例如包括苯乙烯；丁二烯； α -甲基苯乙烯；乙烯基甲苯；乙烯基萘；乙烯；丙烯；乙酸乙烯酯；叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)；氯乙烯；偏二氯乙烯；（甲基）丙烯腈；（甲基）丙烯酰胺；（甲基）丙烯酸的各种 $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$ 烷基酯，如（甲基）丙烯酸甲酯，（甲基）丙烯酸乙酯，（甲基）丙烯酸正丁酯，（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯，（甲基）丙烯酸环己酯，（甲基）丙烯酸正辛酯，（甲基）丙烯酸正癸酯，（甲基）丙烯酸正十二烷基酯，（甲基）丙烯酸十四烷基酯，（甲基）丙烯酸月桂基酯，（甲基）丙烯酸油基酯，（甲基）丙烯酸棕榈酯，和（甲基）丙烯酸硬脂酯；其它（甲基）丙烯酸酯如（甲基）丙烯酸异冰片基酯，（甲基）丙烯酸苄酯，（甲基）丙烯酸苯酯，和（甲基）丙烯酸 2-溴乙酯；（甲基）丙烯酸烷氧基烷基酯，如（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯；烯属不饱和二和三羧酸的单、二、三烷基酯和酸酐，如马来酸乙酯，富马酸二甲酯，和衣康酸乙基甲基酯；含羧酸的单体，

如(甲基)丙烯酸, 衣康酸, 富马酸, 和马来酸; 含磷酸单体如(甲基)丙烯酸二氧磷基乙酯; 和含硫酸单体如乙烯基磺酸钠, 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸; 乙烯基磺酸; 苯乙烯磺酸; (甲基)丙烯酸磺基乙酯, 和酸式磺基邻苯二甲酸甲基丙烯酰氧基异丙基酯; 以及羟基、二羟基、氨基或二氨基烷基或芳基磺酸, 如 1,4-丁二醇 2-磺酸。其它适合的第二单体包括多烯属不饱和单体, 它们可有效增加聚合物颗粒的分子量。多烯属不饱和单体的实例包括三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 二甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯, 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯, 邻苯二甲酸二烯丙酯, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 二乙烯基苯, 二乙烯基甲苯, 三乙烯基苯, 和二乙烯基萘。第二单体特意地排除交联单体。

水性组合物任选含有两种或多种携带侧挂交联基团的不同聚合物。例如, 水性组合物可以含有携带乙酰乙酰氧基的聚合物和携带氰基乙酰乙酰氧基的聚合物。该两种或多种不同聚合物可以具有不同的玻璃化转变温度。

一般, 携带侧挂交联基团的聚合物含有 1-15mol%, 优选 1-10mol%, 和更优选 1-5mol% 的作为聚合单元 of 交联单体, 按在聚合物中含有的总聚合单体计。在携带侧挂交联基团的聚合物中含有的总聚合单体是聚合交联单体, 以及任意选择的第二单体, 如所述第二单体。

另外, 携带侧挂交联基团的聚合物可通过具有某些官能团的聚合物的后反应来提供。例如, 通常特别有利的是, 使用预先制备的具有某些官能团的聚合物的后反应步骤引入胺官能化侧挂交联基团, (甲基)丙烯酰氧基官能化交联基团, 或烯丙基官能化交联基团。携带某些官能团(这里还称之为“第一官能团”)的聚合物通过标准聚合技术来制备。例如, 携带第一官能团的加成聚合物由携带第一官能团, 如酸基, 胺基, 羟基或环氧基的至少一种单体聚合而成。携带第一官能团的单体的实例包括含(甲基)丙烯酸根的羧酸如(甲基)丙烯酸, 衣康酸, 富马酸, 和马来酸; 已与烷基亚胺后反应, 形成伯胺或仲胺

基团的酸单体；（甲基）丙烯酸羟烷基酯单体如（甲基）丙烯酸羟乙酯；和含环氧基的（甲基）丙烯酸酯单体如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。在完成聚合步骤之后，携带第一官能团的聚合物与具有互补官能团和交联基团的化合物反应，以提供具有侧挂交联基团的聚合物。例如，携带侧挂交联基团的聚合物能够通过让含有羧酸官能团的聚合物与含有一个或多个氮丙啶环的化合物反应来制备。适合的氮丙啶环包括在氮上具有取代基，或者在环内含含有一个或两个碳的环。适合的氮丙啶的实例包括乙烯亚胺，丙烯亚胺，N-(2-羟乙基)乙烯亚胺，三羟甲基丙烷-三-(β -(N-氮丙啶基)丙酸酯)，和季戊四醇三羟甲基丙烷-三-(β -(N-氮丙啶基)丙酸酯)。

作为另一实例，通过首先制备携带第一官能团如侧挂羧酸基团、环氧基、胺基或羟基的聚合物来制备具有侧挂（甲基）丙烯酰氧基交联基团，或烯丙基交联基团的聚合物。接着，让携带第一官能团的聚合物与具有互补官能团和（甲基）丙烯酰氧基或烯丙基交联基团二者的化合物反应。用于与互补官能团反应的适合的第一官能团例如包括羧酸基团和胺基，它们与作为互补官能团的环氧基反应；环氧基或羟基，它们与作为互补反应性基团的羧酸反应；和羧酸基团，它们与作为互补反应性基团的羟基反应。例如，通过让携带羧酸基团的聚合物与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯反应，或另外通过让携带环氧基的聚合物与（甲基）丙烯酸反应来制备携带（甲基）丙烯酰氧基的聚合物。在又一实例中，通过让携带羧酸基团的聚合物与羟基官能化油类物质如不饱和脂肪酸的羟基官能化酰胺或酯，如在 U. S. 专利 No. 4, 292, 220 或 U. S. 专利 No. 4, 233, 362 中公开的那些反应来制备携带烯丙基的聚合物。

携带侧挂交联基团的聚合物一般具有低于 25℃ 和优选低于 20℃ 和最优选低于 15℃ 的最低成膜温度 (MFFT)。携带侧挂交联基团的聚合物的最低成膜温度通过 ASTM 试验方法 D2354 在没有降低聚合物的最低成膜温度的不饱和脂肪酸酯或其它物质的情况下来测定。在含有两种或多种携带侧挂交联基团的聚合物的共混物的水性组合物中，MFFT

是聚合物共混物的 MFFT。

在一个实施方案中，聚合物携带乙酰乙酰氧基作为侧挂交联基团。携带乙酰乙酰氧基的聚合物含有作为聚合单元的 0.5 - 20wt%，优选 1 - 15wt%和最优选 3 - 10wt%的至少一种乙酰乙酰基官能化单体，按聚合物的重量计。此外，该聚合物作为含有聚合物颗粒的水性分散体提供，其中加入化学计算过量的氨或伯胺，以提供携带侧挂烯胺结构部分的聚合物颗粒。

在另一个实施方案中，携带侧挂交联基团的聚合物是缩合聚合物。适合的缩合聚合物包括聚酯，聚醚，聚氨酯，聚脲，聚酰胺，和聚环氧化物。本实施方案的缩合聚合物含有侧挂交联基团如乙酰乙酰氧基或由不饱和脂肪酸形成的基团。携带侧挂交联基团的缩合聚合物的实例包括连有不饱和脂肪酸基团的聚酯，常常称之为“空气干燥醇酸树脂”和连有不饱和脂肪酸基团的聚氨酯聚合物，常常称之为“油”改性聚氨酯。一般，这些聚合物与共聚酸单体在有机溶剂中聚合。在聚合之后，将缩合聚合物溶液分散到水中，以形成聚合物水性分散体。用本领域公知的技术，如汽提或真空汽提来除去溶剂，以提供作为具有低 VOC 含量的聚合物颗粒的水性分散体的本实施方案的缩合聚合物。

本发明的水性组合物含有作为在水中部分或完全溶解的聚合物，或作为分散在水中的聚合物颗粒的携带侧挂交联基团的聚合物。

在一个实施方案中，携带侧挂交联基团的聚合物颗粒通过使携带交联基团的烯属不饱和单体聚合的任何方法来制备。适合的方法包括悬浮或乳液聚合，例如包括在 U.S. 专利 5,356,968 和 U.S. 专利 5,264,530 中公开的方法。制备该聚合物颗粒的供选择方法是溶液聚合，随后通过本领域已知的各种方法将溶液聚合物转化为聚合物颗粒。水乳液聚合是制备携带侧挂交联基团的聚合物颗粒的优选方法。适于水乳液聚合方法的温度为 20℃ 到低于 100℃，优选 40℃ 到 95℃，和更优选 50℃ 到 90℃。适合的聚合方法包括乳液聚合，溶液聚合和悬浮聚合方法，一般作为间歇、半连续或连续方法进行。聚合方法通常使用

各种合成助剂如热或氧化还原聚合引发剂，链转移剂，催化剂，表面活性剂，高分子量聚合物，分散剂，盐，缓冲剂，酸，或碱。优选，在聚合方法中使用最少量的有机溶剂，以提供具有低含量 VOC 的水性分散体。任选用诸如汽提或蒸馏之类的方法处理含有携带侧挂交联基团的聚合物颗粒的水性分散体，以除去 VOC。含有携带侧挂交联基团的聚合物的水性分散体一般以至少 30wt%，优选 35 到 70wt%，和更优选 40 到 60wt%的聚合物固体含量来提供，按水性分散体的重量计。

可用于本发明的水性组合物的适合的携带侧挂交联基团的聚合物具有 20 纳米 (nm) 到 1 微米，优选 80nm 到 150nm，和更优选 100nm 到 350nm 的平均直径。水性组合物可以含有双峰或多峰直径分布的携带侧挂交联基团的聚合物颗粒。

在一个实施方案中，通过两步乳液聚合法制备携带侧挂交联基团的聚合物颗粒。在两步聚合法中，通过含有至少一种第二单体、至少一种多烯属不饱和单体和任选的至少一种酸单体或酰胺单体的第一单体混合物的水乳液聚合，以形成第一聚合物的颗粒来制备第一聚合物。接着，在第一聚合物颗粒的存在下通过含有至少一种第二单体，至少一种酸单体或酰胺单体，和至少一种交联单体的第二单体混合物的水乳液聚合制备第二聚合物。用于制备两段聚合物颗粒的优选交联单体包括乙酰乙酰氧基官能化单体如甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯，丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯，乙酰乙酸烯丙酯，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯，甲基丙烯酸 2,3-二(乙酰乙酰氧基)丙酯，乙酰乙酸乙烯酯，甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯，或它们的混合物。可用于水性组合物的两段聚合物颗粒具有各种形态，包括芯/壳，浆杓果，互穿聚合物，在连续聚合物相内的多个小聚合物区，以及多叶形态。

在另一个实施方案中，携带侧挂交联基团的聚合物作为聚合物颗粒提供，其中各聚合物颗粒含有 10 - 70wt%的第一聚合物相和 30 - 90wt%的第二聚合物相，按聚合物颗粒的重量计。第一聚合物相含有作为聚合单元的 0.1 - 10wt%多烯属不饱和单体；0 - 5wt%酸单体或含酰胺的单体；和 85 - 99.9wt%的不是多烯属不饱和单体、酸单体或含酰

胺的单体的至少一种其它第二单体。此外，第一聚合物相基本不含乙酰乙酰氧基和氰基乙酰氧基。第一聚合物相的玻璃化转变温度是 -30°C 到 100°C 。第二聚合物相含有作为聚合单元的1-20wt%交联单体；0-10wt%的酸单体或含酰胺的单体；和70-99wt%的不是多烯属不饱和单体、酸单体或含酰胺的单体的至少一种其它第二单体。第二聚合物相的玻璃化转变温度为 -10°C 到低于 18°C 。本实施方案的聚合物颗粒优选具有芯-壳形态，其中第一聚合物相形成芯和第二聚合物相形成壳。

在一不同实施方案中，水性组合物含有2-30wt%的硬聚合物颗粒，和70-98wt%的软聚合物颗粒，按硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒的总重量计。软聚合物颗粒具有 -20°C 到 25°C 的玻璃化转变温度。硬聚合物颗粒具有高于 25°C 和比软聚合物颗粒的玻璃化转变温度高至少 10°C 的玻璃化转变温度。硬聚合物颗粒，软聚合物颗粒，或硬聚合物颗粒和软聚合物颗粒二者是携带侧挂交联基团的聚合物。

本发明的水性组合物还含有至少一种不饱和脂肪酸酯。该不饱和脂肪酸酯是聚结剂，并降低了携带侧挂交联基团的聚合物颗粒的最低成膜温度。该不饱和脂肪酸酯在大气氧的存在下也是自氧化的。在由水性组合物形成干膜之后，不饱和脂肪酸酯的氧化导致了不饱和脂肪酸酯的聚结剂活性的下降或消除，使干膜的硬度增加。此外，不饱和脂肪酸酯的氧化导致了反应性物质的形成，它们能够增加形成干膜的聚结聚合物的侧挂交联基团的反应的速度和提高干膜中交联的速度或程度。在起反应侧挂交联基团之间，在起反应的不饱和脂肪酸酯之间，或在交联基团和不饱和脂肪酸酯之间形成了交联键。所得干交联膜具有增强的性能，与未交联膜或含聚结剂的干膜相比。

适合用于本发明的组合物的不饱和脂肪酸酯用化学结构式 $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ 来表征，其中 $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{O}$ 是不饱和脂肪酸组分和 R_2 是形成酯组分的有机基团。基团 R_1 是含有至少一个不饱和键的 C_8-C_{28} 烃。R基团的不饱和度是单不饱和的或多不饱和的，如二不饱和的和三不饱和的。适合的不饱和脂肪酸酯包括由棕榈油酸，油酸，或癸烯酸形成的单不

饱和脂肪酸酯；由亚油酸形成的二不饱和脂肪酸酯；由亚麻酸或桐酸形成的三不饱和脂肪酸酯，或它们的混合物。优选的是由单不饱和、二不饱和脂肪酸，或它们的混合物形成的不饱和脂肪酸酯。更优选的是由二不饱和脂肪酸形成的不饱和脂肪酸酯。形成不饱和脂肪酸酯的酯组分的有机基团 R_2 一般含有 1-8 个碳原子，并且包括含有 1-8 个碳原子的取代或未取代烷基，以及烷基醚基。适合的未取代烷基的实例包括烷基，如甲基，乙基，正丙基，异丙基，和叔丁基。适合的取代烷基的实例包括含醇结构部分的烷基，如由乙二醇和丙二醇形成的有机基团。适合的烷基醚基的实例包括由聚醚如二甘醇，三甘醇，二丙二醇，三丙二醇和二甘醇单丁基醚形成的基团。优选的不饱和脂肪酸酯包括二不饱和脂肪酸的甲基和乙基酯；和由乙二醇或丙二醇形成的不饱和脂肪酸酯。

制备不饱和脂肪酸酯的适合来源包括由植物来源如玉米油，棉籽油，花生油，橄榄油，蓖麻油，脱水蓖麻油，小麦胚芽油，罂粟籽油，红花油，大豆油，和向日葵籽油获得的不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸的混合物。

在水性组合物中含有的不饱和脂肪酸酯或不饱和脂肪酸酯的混合物进一步特征在于具有至少 50，优选至少 80，和更优选至少 100 的平均碘值。平均碘值是不饱和脂肪酸酯或不饱和脂肪酸酯的混合物的不饱和度的衡量标准，使用 ASTM 方法 1959-97 来测定。含有具有至少 50 的碘值的一种或多种不饱和脂肪酸酯的水性组合物在大气氧的存在下具有足够的反应活性，来诱发干涂层交联和钝化作为聚结剂的不饱和脂肪酸酯。不饱和脂肪酸酯的氧化和干膜中的交联反应是充分快的，使得该水性组合物可以在涂料应用如内用或外用漆中使用。

本发明的水性组合物的特征还在于含有 10wt% 以下，优选 8wt% 以下，和更优选至少低于 5wt% 的三不饱和脂肪酸酯，按在水性组合物中含有的不饱和脂肪酸酯的总重量计。三不饱和脂肪酸酯与携带侧挂交联基团的聚合物的结合使用据信可导致在由本发明的水性组合物制备的干燥交联膜中形成黄色。

在水性组合物中，携带侧挂交联基团的聚合物的适宜含量是 5 - 70wt%，优选 10 - 65wt%，和更优选为 15 - 55wt%，按水性组合物的重量计。该一种或多种不饱和脂肪酸酯在水性组合物中的适宜含量是 0.1 - 5wt%，优选 0.25 - 4wt%，和更优选 0.3 - 3wt%，按水性组合物的重量计。水性组合物一般包括 20 - 79wt%水性介质，按水性组合物的重量计。

挥发性有机化合物（“VOC”）这里被定义为在大气压下具有在 290℃ 以下的沸点的含碳化合物。化合物如水和氨不包括在 VOC 的范畴内。

本发明的水性组合物含有 5wt%以下的 VOC，按水性组合物的总重量计；优选水性组合物含有 3wt%以下的 VOC，按水性组合物的总重量计；更优选水性组合物含有 1.7wt%以下的 VOC，按水性组合物的总重量计。这里的“低 VOC”水性组合物是含有 5wt%以下 VOC 的水性组合物，按水性组合物的总重量计；优选它含有 0.01 - 1.7wt%的 VOC，按水性组合物的总重量计。

另外，低 VOC 水性组合物任选含有不属于 VOC 的聚结剂。聚结剂是加到水基乳液聚合物、油漆或涂料中，以将该乳液聚合物、油漆或涂料的最低成膜温度减低至少 1℃ 的化合物。非 VOC 聚结剂因此被定义为在大气压下沸点在 290℃ 以上的聚结剂。

典型的油漆或涂料的制备方法由含有携带侧挂交联基团的聚合物颗粒、生物杀伤剂、消泡剂、皂类、分散剂和增稠剂的水性分散体引入了外来的 VOC。它们一般形成了 0.1wt%VOC，按水性组合物的总重量计。附加方法如汽提和选择 VOC 含量低的添加剂如生物杀伤剂、消泡剂、皂类、分散剂和增稠剂适于进一步将水性组合物的 VOC 减少到小于 0.01wt%，按水性组合物的总重量计。

另外，水性组合物任选含有其它组分，包括其它聚合物，表面活性剂，颜料，增量剂，染料，珠光剂，粘合促进剂，交联剂，分散剂，消泡剂，流平剂，荧光增白剂，紫外线稳定剂，吸收性颜料，聚结剂，流变学改性剂，防腐剂，生物杀伤剂，具有内部孔隙的聚合物颗粒和

抗氧化剂，前提是水性组合物含有 5wt%以下的 VOC。能够通过使用金属离子催化剂如钴，锆，钙，锰，铜，锌和铁来进一步增强自氧化。可以使用简单的盐如卤化物，硝酸盐，和硫酸盐，但在许多情况下，使用有机阴离子如乙酸盐，环烷酸盐或乙酰丙酮酸盐。

任选地，水性组合物含有与侧挂交联基团反应的交联剂。一般，选择交联剂的类型和水平，使得水性组合物的成膜能力不受大的影响。适合的交联剂例如包括具有至少两个胺基的多官能胺化合物，低聚物和聚合物，如六亚甲基二胺，乙二胺，1,2-二氨基丙烷，2-甲基-1,5-戊二胺，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-苯二胺，二氨基甲苯，聚乙烯亚胺，二官能和三官能 JeffaminesTM 固化剂（Huntsman Petrochemical Corporation），以及具有侧挂氨基、酰肼或胍基的聚氨酯水性分散体；氨基硅烷如 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-氨基丙基三异丙氧基硅烷，N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷，N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷，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-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷，N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三异丙氧基硅烷，N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三异丙氧基硅烷，N-2-氨基乙基-3-氨基丙基甲基二异丙氧基硅烷，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；多官能异氰酸酯如 BayhydurTM XP-7063 异氰酸酯（Bayer）；聚氮丙啶如三羟甲基丙烷-三-(β -(N-氮丙啶基)丙酸酯)或季戊四醇三羟甲基丙烷-三-(β -(N-氮丙啶基)丙酸酯)；脂族碳化二亚胺如 UcarlinkTM XL-29SE 交联剂（Dow Chemical Co.），或在 U.S. 专利 No. 4,977,219 中公开的那些；芳族碳化二亚胺如在 U.S. 专利 No. 5,574,083 中公开的那些；二价金属离子如 Zn^{2+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ；和锆

酸盐如碳酸锆铵。优选，在水性组合物中用作交联剂的多官能胺化合物是伯胺基团。带有伯胺基团的多官能胺化合物的优选用量为 0.1 - 1 伯胺基团/乙酰乙酰氧基，氰基乙酰乙酰氧基或它们的混合物的比率。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。

在本发明的水性组合物中的适宜颜料含量是 0 - 70 体积%，优选 0 - 40 体积%，和更优选 2 - 25 体积%，按在水性组合物中含有的颜料和聚合物的总体积计。

由本发明的水性组合物制备不泛黄交联涂层的方法包括：将水性组合物施涂于基材上；将施涂于基材上的水性组合物干燥，以制备干涂层；和将干涂层交联，以提供不泛黄交联涂层。不泛黄交联涂层是指在接触环境条件，如接触氧、光或水分时，与含有聚结剂，但没有不饱和脂肪酸酯的对比涂层相比基本没有变得更黄。

该水性组合物适于施涂于基材上，以制备干涂层。可使用各种各样的技术将水性组合物施涂于基材上，例如包括刷涂，辊涂，刮涂，浸涂，用刮刀或镘子，幕涂，和喷涂方法，例如空气雾化喷涂，空气助推喷涂，无空气喷涂，高容积低压力喷涂，和空气助推无空气喷涂。所施涂的水性组合物的湿涂层厚度一般是在 1 微米到 250 微米的范围内。将水性组合物作为单道涂层或多道涂层施涂于基材上。在施涂之后，一般让所施涂的水性组合物在环境条件下干燥，或者通过加热来干燥，以提供干燥涂层。干燥通常在环境条件下，例如在 0℃ 到 35℃ 下进行。

该水性组合物适合于在各种基材上施涂，包括加工的木材如中密度纤维板，粗纸板，和层压件；矿物基材如砖石建筑，水泥，纤维水泥，石棉水泥，石膏，石膏板，涂釉或未上釉陶瓷；金属基材如白铁，镀锌钢，冷轧钢，Zincalume 金属，Zincalume II 金属，铝，锻铁，落锻钢，不锈钢；预涂漆或涂底漆表面（新鲜、老化或耐候），包括，但不限于丙烯酸类涂层，乙烯基丙烯酸类涂层，苯乙烯丙烯酸类涂层，

粉末涂层表面，溶剂丙烯酸类涂层，醇酸树脂涂层，溶剂聚氨酯涂层，和环氧树脂涂层；纤维素基材如纸张和纸板；玻璃；沥青；皮革；墙板；无纺材料；和合成基材如聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯，聚乙烯和聚丙烯。

由水性组合物制备的干燥涂层适合作为防护涂层或作为美学涂层。适合的涂料的实例包括建筑涂料，如内用和外用油漆涂层，包括砖石建筑涂层，木材涂层和处理层；地板抛光剂；维护涂层如金属涂层；纸张涂层；和交通标志涂层，如用于在马路、人行道和跑道上做标记的那些涂层。

提供以下实施例来举例说明本发明的组合物和方法。这些实施例目的是帮助本领域的那些技术人员理解本发明。然而，本发明决不限于这些实施例。

实验方法

低温成膜试验：

通过在 4.4℃ 的温度和 70% 相对湿度 (RH) 下使用刷涂器将水性组合物施涂于北美白松板上来制备干燥涂层样品。在使用之前，将松木板、水性组合物和测试材料平衡到试验条件的温度和湿度。水性组合物作为与板长度垂直的长条施涂。长条的尺寸是至少 5cm × 12.7cm 和水性组合物的施涂量为 110cm²/ml (450ft²/gal)。在施涂之后，将涂层样品在试验条件下干燥至少 24 小时。

开裂程度的评价 - 干漆样品的开裂程度使用 10X 放大镜目测评价。使用以下标准报道开裂程度：

10 = 无

9 = 微开裂

8 = 微开裂/轻度开裂

7 = 轻度开裂

6 = 轻度开裂/中度开裂

5 = 中度开裂

4 = 中度开裂/重度开裂

3 = 重度开裂

2 = 重度开裂/极重度开裂

1 = 极重度开裂

6 或 6 以上的评级表示成膜良好。

抗粘连性试验：通过使用刮涂器将 76 微米厚的水性组合物的湿膜施涂于 Leneta Form WB 上来制备干涂层样品。将涂层样品在 25℃ 和 50% 相对湿度下干燥 7 天。将各干涂层样品切割成 3.8cm × 3.8cm 的四块单独的正方形部分。使成对的切片以它们的涂布面相互接触。将该成对的涂层放置在 25℃ 或 50℃ 的温度下的平整金属板上。将 8 号橡胶塞放置在各对涂层的上面，然后将 1 千克(kg)砝码放置在各橡胶塞的上面。将橡胶塞和 1kg 砝码在使用之前平衡到规定温度。在 30 分钟之后，从成对涂层上取走橡胶塞和 1kg 砝码。让成对涂层经 30 分钟平衡到室温。接着，在保持大约 180°的角度和测听粘性的同时，使用缓慢而平稳的力用手分离各对涂层的两部分。如下所示用 0-10 的等级评定各涂层样品的抗粘连性。

10 = 不发粘，完美

9 = 微发粘，优异

8 = 轻度发粘，非常好，

7 = 轻度发粘，良好，

6 = 中度发粘，良好

5 = 中度发粘，一般

4 = 重度发粘，无封接，一般

3 = 5 - 25% 封接，低劣

2 = 25 - 50%，封接，低劣

1 = 50 - 75% 封接，低劣

0 = 完全封接，非常低劣。

6 和 6 以上的抗粘连性评级表示可接受的抗粘连性能。

铅笔硬度：本试验测定干涂层的硬度，基于用已知硬度的铅笔芯刻划干涂层。结果按没有划伤或刺穿干涂层，抵达基材的最硬的铅笔

芯来报道。通过用刮涂器将 123 微米厚湿膜的水性组合物施涂于铝板上来制备干膜。让所施涂的湿膜在 24℃ 和 50% 相对湿度下干燥达规定的时间。

膜硬度根据 6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H 的铅笔硬度等级从最软到最硬来评定。在两个相邻铅笔芯之间的差被认为是一个硬度单位。

在使用之前通过以与砂纸成 90°角握持铅笔芯，在保持与砂纸成 90°角的同时将笔芯在砂纸上摩擦，直到获得平整、光滑和圆形截面为止来将铅笔芯弄平整。铅笔芯的截面的边缘没有碎片或刻痕。

将具有干涂层的铝板放置在水平表面上。用最软的铅笔芯（6B）开始，操作者用充分均匀的向下和向前的压力将铅笔芯以 45°角推进，要么刺穿干膜，要么铅笔芯边缘弄碎。冲程长度为大约 6mm。用下一个最硬的铅笔芯重复该工序，直到发现铅笔芯刺穿膜，抵达基材达至少 3mm 的距离为止。接着，用铅笔硬度降低一个单位的铅笔芯重复该工序，以验明终点。对各干膜进行两次测定。

干涂层的颜色测定：测定颜色外观，以表征干交联涂层的泛黄度。

通过用高剪切力将 12.52g 的去离子水，2.86g Tamol™ 731A 分散剂（Rohm and Haas Co.），0.25g Tego Foamex™ 810 消泡剂（Goldschmidt），0.5g Surfynol™ CT-111 表面活性剂（Air Products and Chemicals），和 57.19g TiPure™ R-706 二氧化钛（E. I. DuPont deNemours and Company）混合来制备二氧化钛淤浆。通过将该二氧化钛淤浆与以下成分合并来制备基础组合物：6.26g 去离子水，154.45g 的含有携带侧挂交联基团的聚合物颗粒的聚合物水性分散体（45wt% 固体），4.26g 丙二醇，0.25g Surfynol™ CT-111 表面活性剂，2.91g Acrysol™ RM-2020 NPR 增稠剂（Rohm and Haas Company），0.40g Acrysol™ RM-8W 增稠剂，和 14.70g 去离子水。接着，将该基础组合物分为两等份。在混合的同时，向第一份添加 2g 的不饱和脂肪酸酯，以制备本发明的水性组合物。在混合的同时，向第二份添加 2g Texanol™ 聚结剂（Eastman Chemical Co.），以制备对比组合物。让各组合物

在使用之前静置 24 小时。

通过将 76 微米厚湿膜的组合物施涂于白色莱内塔纸上来制备各组合物的干涂层样品。让所施涂的涂层在 24℃ 和 50% 相对湿度下干燥 24 小时。

使用实验室色度计测定干涂层样品的初始颜色，以测得初始 b^* 值。测量用标准实验室色度计按照 ASTM E308-01 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System 来进行。使用如在 Minolta CR300 色度计 (Minolta Corp., N. J.) 中使用的 CIE D₆₅ 光源。使用 L, a, b^* 标准来报道颜色。 b^* 值表示蓝-黄轴，其中黄色用 b^* 正值来表示和蓝色用 b^* 的负值来表示。接下来，将干涂层样品在 60℃ 的暗烘箱中放置 28 天。在 28 天之后，重新测定干涂层样品的颜色。使用以下等式测定相对泛黄值 Y_r ：

$$Y_r = (b_{\text{exp}, 28 \text{ 天}}^* - b_{\text{exp}, \text{初始}}^*) - (b_{\text{Texanol}, 28 \text{ 天}}^* - b_{\text{Texanol}, \text{初始}}^*),$$

其中：

$b_{\text{Texanol}, 28 \text{ 天}}^*$ 和 $b_{\text{Texanol}, \text{初始}}^*$ 分别是由含有 Texanol™ 聚结剂的对比组合物制备的对比干涂层样品的 b^* 初始值和 28 天之后的 b^* 值；和

$b_{\text{exp}, 28 \text{ 天}}^*$ 和 $b_{\text{exp}, \text{初始}}^*$ 分别是由含有不饱和脂肪酸酯的本发明的水性组合物制备的干涂层样品的 b^* 初始值和 28 天之后的 b^* 值。

不泛黄的干涂层用 1 或小于 1 的 Y_r 值表示。泛黄的干涂层用高于 1 的 Y_r 值来表示。

实施例 1 - 含有携带乙酰乙酰氧基的聚合物颗粒的水性分散体的制备

实施例 1.1

在装有桨式搅拌器、温度计、氮气进口和回流冷凝器的 5L 四颈圆底烧瓶内制备含有携带第一乙酰乙酰氧基的聚合物颗粒的水性分散体。

向烧瓶添加 1400g 去离子水和 10.4g 的硫酸化壬基酚乙氧基化物的 58wt% 水溶液与 4mol 的聚环氧乙烷 (表面活性剂 A)。在氮气氛围下将烧瓶的内容物加热到 83℃。通过混合 145g 去离子水，6.6g 的表

面活性剂 A 的 58wt% 水溶液, 361.1g 丙烯酸丁酯, 433.3g 甲基丙烯酸甲酯, 4.0g 甲基丙烯酸和 4.0g 甲基丙烯酸烯丙酯来制备第一单体乳液 (ME-1)。通过混合 476g 去离子水, 15.6g 的表面活性剂 A 的 58wt% 水溶液, 541.6g 丙烯酸丁酯, 445.6g 甲基丙烯酸甲酯, 180.6g 甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯和 36.1g 甲基丙烯酸来制备第二单体乳液 (ME-2)。向烧瓶添加 110g 的 ME-1, 随后添加含有溶解在 22g 去离子水中的 4g 过硫酸铵的溶液。将剩余 ME-1 和含有溶解在 47.2g 去离子水中的 0.72g 过硫酸铵的溶液的单独共进料加入到烧瓶内, 同时将烧瓶的内容物保持在 83-85℃ 的温度下。在添加完 ME-1 之后, 将烧瓶的内容物在 83-85℃ 的温度下保持 15 分钟的时间。接着, 将 ME-2 和含有溶解在 70.8g 去离子水中的 1.08g 过硫酸铵的溶液单独加入烧瓶中, 同时将反应器内容物保持在 83-85℃ 的温度下。在添加完 ME-2 之后, 将烧瓶的内容物冷却到 75℃ 的温度, 再添加溶解在 49.0g 去离子水中的 46.9g 的 29% 氢氧化铵的溶液。所得水性分散体 (实施例 1.1) 含有 43.0wt% 的聚合物固体和 0.09Pa.s 的 Brookfield 粘度。实施例 1.1 的聚合物颗粒具有 104nm 的平均粒径和含有 40wt% 的由 ME-1 形成的第一聚合物和 60wt% 的由 ME-2 形成的第二聚合物。

对比例 A

由实施例 1.1 的一般方法制备对比例 A 的水性分散体, 不同的是通过混合 476g 去离子水, 15.6g 的表面活性剂 A 的 58wt% 溶液, 631.9g 丙烯酸丁酯, 535.9g 甲基丙烯酸甲酯和 36.1g 甲基丙烯酸来制备第二单体乳液 (ME-2)。所得水性分散体 (对比例 A) 用去离子水稀释至具有 42.9wt% 的最终聚合物固体和 0.134Pa.s 的 Brookfield 粘度。对比例 A 的聚合物颗粒具有 115nm 的平均直径和含有 40wt% 的由 ME-1 形成的第一聚合物和 60wt% 由 ME-2 形成的第二聚合物。

表 1.1 - 聚合物颗粒的组成 (wt%, 按聚合物颗粒的重量计)

聚合单体	实施例 1.1	对比例 A
第一聚合物	40	40
丙烯酸丁酯	18	18
甲基丙烯酸甲酯	21.6	21.6
甲基丙烯酸	0.2	0.2
甲基丙烯酸烯丙酯	0.2	0.2
第二聚合物	60	60
丙烯酸丁酯	27	31.5
甲基丙烯酸甲酯	22.2	26.7
甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯	9	0
甲基丙烯酸	1.8	1.8

实施例 1.1 和对比例 A 的聚合物颗粒具有低于 20℃ 的最低成膜温度。

实施例 2 - 水性组合物和对比水性组合物的制备

制备含有实施例 1.1 和对比例 A 的聚合物颗粒的本发明水性组合物和对比水性组合物。

通过用高剪切混合在表 2.1 中列举的各种成分来制备二氧化钛淤浆。

表 2.1 - 二氧化钛淤浆

成分	量
水	53.8g
Tamol™ 731A 分散剂 (Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)	12.1g
Tego Foamex™ 810 消泡剂 (Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, VA)	1.0g
Surfynol™ CT-111 表面活性剂 (Air Products and Chemicals, Inc., PA)	1.9g
TiPure™ R-706 二氧化钛 (E. I. DuPont de Nemours and Company)	228.4g

通过将在表 2.2a 和表 2.2b 中列举的各种成分合并来制备水性组

合物和对比水性组合物。亚油酸甲酯（二不饱和）的纯度是 99wt%和含有低于 1wt%的亚麻酸（三不饱和）的酯，以及具有高于 50 的碘值。亚麻酸甲酯（三不饱和）的纯度是 99wt%和含有低于 1wt%的亚油酸（二不饱和）的酯，以及具有高于 50 的碘值。

表 2.2a - 含有实施例 1.1 的水性组合物和对比水性组合物

成分	实施例 2.1	对比例 B.1	对比例 B.2	对比例 B.3
二氧化钛淤浆	74.2g	74.2g	297.2g	297.2g
实施例 1.1	153.8g	153.8g	580.5g	580.5g
水	24.5g	24.5g	99.1g	116.8g
亚油酸甲酯	4.2g	-	-	-
亚麻酸甲酯	-	4.2g	-	-
Texanol™ 聚结剂	-	-	16.8g	-
Surfynol™ CT-111 表面活性剂	0.25g	0.25g	1.0g	1.0g
Acrysol™ RM-2020 NPR 流变学改性剂	3.1g	3.1g	12.4g	12.4g
Acrysol™ RM-8W 流变学改性剂	0.13g	0.13g	0.5g	0.5g
VOC 含量(wt%)	0	0	1.6%	0

Texanol 是 Eastman Chemical Corp., Kingsport, TN 的商标。

Acrysol™ 是 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA 的商标。

Surfynol™ 是 Air Products and Chemicals, Inc., PA 的商标。

表 2.2b - 含有对比 A 的对比水性组合物

成分	对比例 C.1	对比例 C.2	对比例 C.3	对比例 C.4
二氧化钛淤浆	74.2g	74.2g	297.2g	297.2g
对比例 A	155.0g	155.0g	620.1g	620.1g
水	18.6g	18.6g	76.8g	112.1g
亚油酸甲酯	4.2g	—	—	—
亚麻酸甲酯	—	4.2g	—	—
Texanol™ 聚结剂	—	—	16.8g	—
Surfynol™ CT-111 表面活性剂	0.25g	0.25g	1.0g	1.0g
Acrysol™ RM-2020 NPR 流变学改性剂	3.1g	3.1g	12.4g	12.4g
Acrysol™ RM-8W 流变学改性剂	0.13g	0.13g	0.5g	0.5g
VOC 含量(g/L)	0	0	1.6%	0

实施例 3 - 水性组合物和对比水性组合物的评价

测定了水性组合物和对比水性组合物的低温成膜 (LTFF) 温度以及由这些组合物形成的干膜的性能, 并且在表 3.1 中报道。对比例 C.4 在室温或室温以下没有观测到成膜。没有进行该样品的粘连性、铅笔硬度、颜色和 LTFF 的进一步表征。

表 3.1 - 水性涂料组合物的干膜性能

干涂层实施例	LTFF	粘连性		铅笔硬度			Y_r
试验条件	4.4℃/70%RH	24℃	49℃	7 天/24℃	14 天/24℃	7 天/60℃	28 天/60℃
实施例 2.1	10	6	7	3B	B	B	<1
对比例 B.1	8	7	8.5	3B	B	B	>1
对比例 B.2	8	9.5	8	4B	3B	2B	-
对比例 B.3	2	9	9	3B	B	B	-
对比例 C.1	9	5	6	4B	4B	B	<1
对比例 C.2	9	5	6	3B	3B	3B	>1
对比例 C.3	8	7	7	3B	2B	2B	-

表 3.1 中的结果表明，如由对比例 B.3 和对比例 C.4 示例的没有聚结剂的对比例组合物没有良好的成膜性，如由低温成膜评级（LTFF）所表征的那样。含有亚油酸甲酯作为聚结剂的实施例 2.1 和对比例 C.1 以及含有亚麻酸甲酯作为聚结剂的对比例 B.1 和 C.2 具有与含有 TexanolTM 聚结剂的对比例 B.2 和 C.3 相似的成膜特性和抗粘连性。

由含有亚油酸甲酯或亚麻酸甲酯的组合物制备的干膜在 24℃ 下 7 天之后具有相等或增加的铅笔硬度，与由含有 TexanolTM 聚结剂的组合物制备的干膜相比。然而，在 24℃ 下 14 天或在 60℃ 下 7 天之后，如用实施例 2.1 和对比例 B.1 举例说明的由携带侧挂交联基团的聚合物和不饱和脂肪酸酯制备的干膜比用对比例 C.1 和 C.2 举例说明的由没有侧挂交联基团的聚合物制备的干膜具有更高的铅笔硬度测量值。这指示，含有侧挂交联基团的聚合物经历了交联，从而增加了干膜的硬度。如用对比例 B.2 举例说明的含有携带侧挂交联基团的聚合物和短效聚结剂的对比例样品比没用聚结剂制备的对比例 B.3 具有更低的硬度值。这指示，未蒸发的聚结剂保留在对比例 B.2 的干膜中，这不利地影响了硬度。

如由低于 1 的 Y_r 值所指示的那样，由含有二不饱和亚油酸甲酯的组合物制备的实施例 2.1 和对比例 C.1 的干膜不泛黄。相反，如由大于 1 的 Y_r 值所指示的那样，由含有 10wt% 以上的三不饱和亚麻酸甲酯

的组合物制备的对比例 B.1 和 C.2 的对比干膜泛黄，按在组合物中的不饱和脂肪酸酯的总重量计。

结果证明，如用实施例 2.1 举例说明的本发明的水性组合物提供了兼备良好成膜性，可接受的硬度和良好的抗粘连性的不泛黄膜。此外，如用实施例 2.1 所举例说明的那样，本发明的水性组合物是低 VOC 组合物。