



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101959976 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 200980106558. 5

(22) 申请日 2009. 01. 21

(30) 优先权数据

12/023, 423 2008. 01. 31 US

61/026, 267 2008. 02. 05 US

61/029, 641 2008. 02. 19 US

12/054, 821 2008. 03. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/031527 2009. 01. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/097205 EN 2009. 08. 06

(73) 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 W · D · 珀克 E · L · 戴克

N · R · 瓦尼尔 B · E · 伍德沃斯

(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 11038

代理人 陈宙

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006. 01)

C09D 7/02 (2006. 01)

C09D 17/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0218436 A2, 1987. 04. 15, 全文.

US 2005/0170171 A1, 2005. 08. 04, 全文.

CN 1378576 A, 2002. 11. 06, 全文.

US 6441066 B1, 2002. 08. 27, 说明书第 1 栏  
第 20-50 行, 实施例 A-D、权利要求 1, 5-6, 17.

审查员 贾燕

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

颜料分散剂

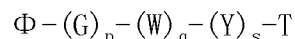
(57) 摘要

公开了包含三嵌段共聚物的分散剂, 该共聚物具有包括与羧酸反应的 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯的第一嵌段、包括 (甲基) 丙烯酸烷基酯的第二嵌段和包括 (甲基) 丙烯酸烷基酯的第三嵌段, 其中所述第三嵌段与所述第二嵌段不同。该分散剂适合用于包含平均一次粒度小于 100nm 的颜料颗粒的纳米颗粒分散体。

1. 纳米颗粒分散体,其包含:

a) 平均一次粒度小于 1 微米的颜料颗粒;和

b) 包含三嵌段共聚物的分散剂,该共聚物通过受控自由基聚合制备并由下式表示:



其中  $\Phi$  为单体引发剂的疏水性残基或者来源于单体引发剂,并且不含可自由基转移的基团;

G 为与羧酸反应的环氧乙烷官能单体的疏水性残基;

W 是(甲基)丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯的残基,且  $-(W)_q-$  限定 W-嵌段,

Y 是(甲基)丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯的残基,且  $-(Y)_s-$  限定 Y-嵌段;其中所述 W-嵌段和所述 Y-嵌段不同;

T 为所述单体引发剂的可自由基转移的基团或者来源于所述单体引发剂的可自由基转移的基团;

p、q 和 s 各自独立地至少为 1。

2. 权利要求 1 的分散体,其中所述颜料颗粒包括有机颜料。

3. 权利要求 1 的分散体,其中所述羧酸包括芳族羧酸。

4. 权利要求 1 的分散体,其中所述羧酸包括萘甲酸。

5. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体具有 1% 的最大雾度。

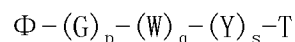
6. 权利要求 1 的分散体,其中所述环氧乙烷官能单体包括(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

7. 权利要求 1 的分散体,其中所述 W-嵌段包括羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯的残基。

8. 权利要求 1 的分散体,其中所述颜料颗粒具有至多 100nm 的平均一次粒度。

9. 权利要求 1 的分散体,其中所述羧酸包括多环芳族羧酸。

10. 包含三嵌段共聚物的颜料分散剂,该共聚物通过受控的自由基聚合制备并由下式表示:



其中  $\Phi$  为单体引发剂的疏水性残基或者来源于单体引发剂,并且不含可自由基转移的基团;

G 为与羧酸反应的环氧乙烷官能单体的疏水性残基;

W 是(甲基)丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯的残基,且  $-(W)_q-$  限定 W-嵌段,

Y 是(甲基)丙烯酸  $C_1-C_{20}$ -烷基酯的残基,且  $-(Y)_s-$  限定 Y-嵌段;其中所述 W-嵌段和所述 Y-嵌段不同;

T 为所述单体引发剂的可自由基转移的基团或者来源于所述单体引发剂的可自由基转移的基团;

p、q 和 s 各自独立地至少为 1。

11. 权利要求 10 的分散剂,其中所述羧酸包括萘甲酸。

12. 权利要求 11 的分散剂,其中所述萘甲酸包括羟基萘甲酸。

13. 权利要求 10 的分散剂,其中所述 W-嵌段包括羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯的残基。

14. 颜料分散体,其包含 (a) 平均一次粒度小于 1 微米的颜料颗粒和 (b) 权利要求 10

的分散剂。

15. 权利要求 14 的分散体,其中所述颜料颗粒包括有机颜料。
16. 权利要求 14 的分散体,其中所述分散体具有 1%的最大雾度。
17. 权利要求 14 的分散体,其中所述 W- 嵌段包括羟基官能的(甲基)丙烯酸烷基酯的残基。
18. 权利要求 14 的分散体,其中所述颜料颗粒具有至多 100nm 的平均一次粒度。
19. 涂料组合物,其包含 (a) 树脂基料和 (b) 权利要求 14 的颜料分散体。
20. 权利要求 19 的涂料组合物,其中所述颜料颗粒包括有机颜料。
21. 权利要求 19 的涂料组合物,其中所述颜料分散体具有 1%的最大雾度。
22. 涂覆制品,其包括用权利要求 19 的涂料组合物涂覆的制品。

## 颜料分散剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是 2008 年 1 月 31 日提交的、题为“Coating SystemExhibiting Cool Dark Color”的美国申请 12/023, 423 的部分继续申请, 前述美国申请要求 2007 年 2 月 5 日提交的、题为“Coating SystemExhibiting Cool Dark Color”的美国临时专利申请 60/899, 608 的权益, 这两篇申请由此通过引用完整并入。本申请还要求 2008 年 2 月 5 日提交的美国临时专利申请 61/026, 267 和 2008 年 2 月 19 日提交的 61/029, 641 的权益, 它们通过引用完整并入本文。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及含有颜料和颜料分散剂的颜料分散体, 所述颜料分散剂通过 (i) 至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和第一单体在 (ii) 具有至少一个可自由基转移的基团的聚合物引发剂存在下的受控自由基聚合而制备。该聚合物引发剂形成所述颜料分散剂的聚合物主链链段, 该第一单体形成侧挂于分散剂的主链上的聚合物链段。

[0004] 发明背景

[0005] 着色涂料组合物 (coating composition) 在众多应用中使用, 这些应用包括例如机动车、航空航天、工业和器械市场上的耐腐蚀底漆和装饰性面涂层。着色涂料组合物的制备一般包括将基料树脂、交联剂、添加剂如流动添加剂和溶剂与相容的颜料分散体混合。颜料分散体典型地通过将干燥颜料与颜料分散剂在载体介质如有机载体介质或水的存在下混合而制备。涂料组合物 (paint composition) 典型地包括分散在树脂基料中的着色剂颗粒。涂料组合物 (paint composition) 可以进一步包括反射颜料如铝片或云母或其他颜色效应颜料组合物或遮盖基材的材料如二氧化钛或氧化锌或氧化铅。用于常规涂料中的颜料颗粒典型地为大小约一微米。这种大小的颗粒吸收某些波长处的光并且散射其他波长处的光。在观察者观察时, 这种部分吸收和部分散射产生劣化的着色效果。

[0006] 干燥颜料在可以以聚集的颜料颗粒形式商购获得。颜料聚集体更可能从颜料分散体和 / 或着色的涂料组合物中沉降出来, 因此是不希望的。将颜料聚集体破碎成更小的聚集体和 / 或单个颗粒一般需要使用能量密集型混合装置 (通常称为研磨), 例如砂磨机 and 球磨机。在研磨过程中, 颜料聚集体破碎成更小的聚集体和 / 或单个颗粒, 其表面由颜料分散剂润湿。颜料分散剂使颜料颗粒悬浮或分散在载体介质中并且防止它们在储存时再聚集。理想的是在用于制备着色涂料组合物之前, 颜料分散体保持基本上稳定, 例如, 表现出随时间推移的最低限度的颜料沉降和粘度变化。

[0007] 有机颜料和无机颜料一般是疏水性的。因而, 用于颜料分散体的颜料分散剂理想地与载体介质 (可能是亲水性的) 和颜料颗粒的疏水性表面都相容。可以用具有不同的疏水性和亲水性聚合物链段、即具有界限分明的聚合物链结构的颜料分散剂实现上述完全不同的性能的组合。众多可自由基聚合的单体如甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体是可商购获得的而且能够提供包括例如亲水性和疏水性在内的宽范围的性质。

[0008] 使用常规 (即非活性 (non-living) 或游离 (free)) 自由基聚合方法合成颜料分

散剂提供对分子量、分子量分布以及尤其是聚合物链结构的很少控制。稳定而且适合于制备水性着色涂料组合物的颜料分散体的继续开发是期望的。特别地,将期望开发包含具有界限分明的聚合物链结构的颜料分散剂的颜料分散体,其中存在不同的聚合物链段用于有机和无机颜料颗粒的有效分散。

[0009] 一种被描述成活性自由基聚合、称为原子转移自由基聚合(ATRP)的自由基聚合工艺导致形成具有可预测的分子量和分子量分布的(共)聚合物。ATRP工艺还被描述成提供非常均一的具有受控结构(即,可控制的拓扑结构、组成等)的产物。美国专利6,365,666和6,642,301描述了由ATRP制备的(共)聚合物,它们可用于众多应用中,例如包括颜料分散剂。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明包括纳米颗粒分散体,其包含平均一次粒度小于1微米的颜料颗粒;和包含三嵌段共聚物的分散剂,该共聚物具有(i)包括与羧酸反应的环氧乙烷官能单体的第一嵌段;(ii)包括(甲基)丙烯酸烷基酯的第二嵌段;和(iii)包括(甲基)丙烯酸烷基酯的第三嵌段,其中所述第三嵌段与所述第二嵌段不同。本发明还包括包含三嵌段共聚物的分散剂,该共聚物具有包括与羧酸反应的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一嵌段、包括(甲基)丙烯酸烷基酯的第二嵌段和包括(甲基)丙烯酸烷基酯的第三嵌段,其中所述第三嵌段与所述第二嵌段不同。

[0012] 除了在实施例中或者另有指示处以外,说明书和权利要求书中使用的所有涉及成分的量、反应条件等的数字或表述应理解为在一切情况下都由术语“约”修饰。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明的颜料分散剂具有下列通式I所代表的聚合物链结构,

[0015]  $\Phi-(G)_p-(W)_q-(Y)_sT$  I

[0016] 其中G为至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和单体的残基;W和Y为至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和单体的残基;其中W和Y彼此不同; $\Phi$ 为引发剂的疏水性残基或者来源于引发剂,并且不含可自由基转移的基团;T为引发剂的可自由基转移的基团或者来源于引发剂的可自由基转移的基团;p、q和s代表残基嵌段中存在的残基的平均数;p、q和s被各自独立地选择以使得所述颜料分散剂具有至少250的数均分子量。

[0017] 按照本发明,提供了颜料分散体,其包含:(a)颜料;(b)可以选自水、至少一种有机溶剂及其组合的载体;和(c)通过至少一种可自由基聚合的烯键式不饱和第一单体在具有至少一个可自由基转移的基团的聚合物引发剂存在下的受控自由基聚合而制备的颜料分散剂,其中聚合物引发剂形成聚合物主链链段,第一单体形成侧挂于聚合物主链链段上的反应性链段,以及至少一种其他单体形成可以是疏水性或亲水性的侧挂链段。

[0018] 本发明的颜料分散体包含颜料和一种或多种颜料分散剂。可以将颜料分散剂一般地描述成具有头尾结构,即具有聚合物头部和聚合物尾部。聚合物尾部可以具有亲水性部分和疏水性部分,特别是位于其末端。虽然不希望受任何理论束缚,但是据认为所述颜料分散剂的聚合物头部与颜料缔合,而聚合物尾部与颜料分散体的载体缔合。本文及权利要求书中使用的术语“疏水性”和“亲水性”是彼此相对的。

[0019] ATRP 工艺

[0020] 在本发明的一种实施方案中,通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备颜料分散剂。

可以将 ATRP 工艺一般地描述成包括：在引发体系的存在下聚合一种或多种可自由基聚合的单体；形成聚合物；和分离所形成的聚合物。在本发明中，引发体系包括：具有单个可自由基转移的原子或基团的单体引发剂；过渡金属化合物，即催化剂，它连同所述引发剂参与可逆的氧化还原循环；和与过渡金属化合物配位的配体。ATRP 工艺更详细地在国际专利公布 WO 98/40415 以及美国专利 5,807,937、5,763,548 和 5,789,487 中得到描述。

[0021] 可以用于所述颜料分散剂的 ATRP 制备的催化剂包括能够连同引发剂和正在生长的聚合物链参与氧化还原循环的任何过渡金属化合物。优选的是过渡金属化合物不与聚合物链形成直接的碳-金属键。可用于本发明的过渡金属催化剂可以由下列通式 II 代表，



[0023] 其中 M 为过渡金属，n 是该过渡金属的具有 0-7 的值的的形式电荷，X 为抗衡离子或共价键合的组分。过渡金属 M 的实例包括但不限于 Cu、Fe、Au、Ag、Hg、Pd、Pt、Co、Mn、Ru、Mo、Nb 和 Zn。X 的实例包括但不限于卤素离子、羟基、氧、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷氧基、氰基、氰酸根合 (cyanato)、硫代氰酸根合 (thiocyanato) 和叠氮基 (azido)。优选的过渡金属为 Cu(I) 以及 X 优选为卤素离子如氯离子。因此，优选的一类过渡金属催化剂为铜卤化物，如 Cu(I)Cl。另外优选的是过渡金属催化剂含有少量、例如 1 摩尔 % 的氧化还原成对物 (redox conjugate)，例如当使用 Cu(I)Cl 时的 Cu(II)Cl<sub>2</sub>。可用于制备所述颜料分散剂的另外的催化剂在美国专利 5,807,937 第 18 栏第 29-56 行中得到描述。氧化还原成对物更详细地在美国专利 5,807,937 第 11 栏第 1 行 - 第 13 栏第 38 行中得到描述。

[0024] 可以用于所述颜料分散剂的 ATRP 制备的配体包括但不限于具有一个或多个氮、氧、磷和 / 或硫原子的化合物，其能够与过渡金属催化剂化合物配位，例如通过  $\sigma$  键和 / 或  $\pi$  键。有用的配体类别包括但不限于未取代的和取代的吡啶类和联吡啶类；卟啉类；穴状配体；冠醚类，例如 18-冠醚-6；多元胺，例如乙二胺；二元醇，例如烷撑二醇如乙二醇；一氧化碳；以及配位单体，例如苯乙烯、丙烯腈和 (甲基) 丙烯酸羟基烷基酯。本文和权利要求书中使用的术语“(甲基) 丙烯酸酯”和类似术语是指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯以及丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的混合物。优选的一类配体为取代的联吡啶类，例如 4,4'-二烷基联吡啶。可以用于制备颜料分散剂的另外的配体在美国专利 5,807,937 第 18 栏第 57 行 - 第 21 栏第 43 行中得到描述。

[0025] 可以用于所述颜料分散剂的 ATRP 制备的单体引发剂类别包括但不限于脂族化合物、脂环族化合物、芳族化合物、多环芳族化合物、杂环化合物、磺酰基化合物、亚磺酰基化合物、羧酸酯、腈类、酮类、磷酸酯以及它们的混合物，各自具有可自由基转移的基团、优选单个可自由基转移的基团。单体引发剂的可自由基转移的基团可以选自例如氰基、氰酸根、硫氰酸根、叠氮基和卤素离子基团。优选地，单体引发剂的可自由基转移的基团为卤素离子。单体引发剂也可以被官能团取代，例如环氧烷基 (oxiranyl group)、如缩水甘油基。另外的可用的引发剂在美国专利 5,807,937 第 17 栏第 4 行 - 第 18 栏第 28 行中得到描述。

[0026] 在本发明的一种实施方案中，单体引发剂选自 1- 卤代-2,3- 环氧丙烷、对甲苯磺酰卤化物、对甲苯亚磺酰卤化物、 $\alpha$ - 卤代-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- 羧酸的 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>- 烷基酯、卤代甲基苯、(1- 卤代乙基) 苯、卤代甲基萘、卤代甲基蒽以及它们的混合物。 $\alpha$ - 卤代-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- 羧酸的 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>- 烷基酯的实例包括  $\alpha$ - 溴丙酸己酯、 $\alpha$ - 溴丙酸 2- 乙基己酯、 $\alpha$ - 溴己酸 2- 乙基己酯和  $\alpha$ - 溴丙酸二十碳烷基酯。本文使用的术语“单体引发剂”意味着可与聚合物引发剂、例如具有可

自由基转移的基团的聚醚、聚氨酯、聚酯和丙烯酸类聚合物区分开。

[0027] 在所述颜料分散剂的 ATRP 制备中, 单体引发剂、过渡金属化合物和配体的用量与相对比例为用于最有效地进行 ATRP 的那些。所用引发剂的量可以宽泛地变化, 而且典型地以  $10^{-4}$  摩尔 / 升 (M)–3M、例如  $10^{-3}$ M– $10^{-1}$ M 的浓度存在于反应介质中。由于颜料分散剂的分子量可能与引发剂和单体 (一种或多种) 的相对浓度直接相关, 引发剂与单体的摩尔比在聚合物制备中是一个重要因素。引发剂与单体的摩尔比典型地为  $10^{-4}$  : 1–0.5 : 1, 例如  $10^{-3}$  : 1– $5 \times 10^{-2}$  : 1。

[0028] 在通过 ATRP 法制备颜料分散剂中, 过渡金属化合物与引发剂的摩尔比典型地为  $10^{-4}$  : 1–10 : 1, 例如 0.1 : 1–5 : 1。配体与过渡金属化合物的摩尔比典型地为 0.1 : 1–100 : 1, 例如 0.2 : 1–10 : 1。

[0029] 可以在没有溶剂存在下, 即借助于本体聚合工艺制备所述颜料分散剂。一般地, 在溶剂、典型地水和 / 或有机溶剂的存在下制备颜料分散剂。可用有机溶剂的类别包括但不限于羧酸酯类、醚类、环醚类、 $C_5$ – $C_{10}$  链烷烃、 $C_5$ – $C_8$  环烷烃、芳族烃溶剂、卤代烃溶剂、酰胺类、腈类、亚砷类、砷类以及它们的混合物。还可以采用超临界溶剂如  $CO_2$ 、 $C_1$ – $C_4$  链烷烃和碳氟化合物。优选的一类溶剂为芳族烃溶剂, 其特别优选的实例为二甲苯、甲苯、以及混合芳族烃溶剂例如以商标 SOLVESSO 可购自 Exxon Chemical America 的那些。另外的溶剂更详细地在美国专利 5,807,937 第 21 栏第 44 行–第 22 栏第 54 行中得到描述。

[0030] 所述颜料分散剂的 ATRP 制备典型地在  $25^\circ\text{C}$ – $140^\circ\text{C}$ 、例如  $50^\circ\text{C}$ – $100^\circ\text{C}$  的反应温度和 1–100 个大气压的压力、通常环境压力下进行。

[0031] 在所述颜料分散剂用于本发明的颜料分散剂中之前, 典型地从中分离或除去 ATRP 过渡金属催化剂及其缔合的配体。可以使用已知方法实现 ATRP 催化剂的除去, 包括例如向颜料分散剂、溶剂和催化剂的混合物中加入催化剂结合剂 (catalyst binding agent), 接着过滤。合适的催化剂结合剂的实例包括例如氧化铝、二氧化硅、粘土或它们的组合。可以使颜料分散剂、溶剂和 ATRP 催化剂的混合物通过催化剂结合剂的床层。或者, 可以原位氧化 ATRP 催化剂, 催化剂的氧化残余物保留在颜料分散剂中。

#### [0032] 单体

[0033] 参照通式 I, G 为单体的疏水性残基, 该单体选自与羧酸反应的环氧乙烷官能 (oxirane) 单体, 所述羧酸可以是芳族羧酸或多环芳族羧酸, 包括例如 (甲基) 丙烯酸苯基酯、(甲基) 丙烯酸对硝基苯基酯和 (甲基) 丙烯酸苄酯; 多环芳族 (甲基) 丙烯酸酯, 例如 (甲基) 丙烯酸 2-萘基酯; N-(芳基) 马来酰亚胺; 以及它们的混合物。

[0034] 与羧酸反应的环氧乙烷官能单体或其残基可以选自例如 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯、(甲基) 丙烯酸 2-(3,4-环氧环己基) 乙酯、烯丙基缩水甘油醚以及它们的混合物。可以与环氧乙烷官能单体或其残基反应的羧酸的实例包括但不限于萘甲酸、羟基萘甲酸、对硝基苯甲酸以及它们的混合物。

[0035] W 和 Y 可以各自是独立地选自以下的单体的残基: 包括但不限于 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酸酯和羟基官能的 (甲基) 丙烯酸酯。W 和 Y 可以各自独立地作为其残基的 (甲基) 丙烯酸  $C_1$ – $C_{20}$ -烷基酯 (包括线型或支化烷基和环烷基) 的实例包括但不限于 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙

基己酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯和(甲基)丙烯酸二十碳烷基(isocane)酯。

[0036] W和Y可以各自独立地作为其残基的、在烷基中具有 2-4 个碳原子的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯包括但不限于(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、和(甲基)丙烯酸丁酯。在通式 I 中,W和Y可以各自独立地作为具有多于一个(甲基)丙烯酰基的单体的残基,例如(甲基)丙烯酸酐、二甘醇双(甲基)丙烯酸酯、4,4'-异亚丙基二酚双(甲基)丙烯酸酯(双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯)、烷氧基化 4,4'-异亚丙基二酚双(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0037] 数字 p、q 和 s 分别代表 G 残基(G-嵌段或 G-链段)、W 残基(W-嵌段或 W-链段)和 Y 残基(Y-嵌段或 Y-链段)的每一嵌段或链段中分别存在的 G、W 和 Y 残基的平均总数。当含有多于一类或一种的单体残基时,W-嵌段和 Y-嵌段可以各自具有无规嵌段(例如二嵌段和三嵌段)、交替和梯度结构中的至少一种。梯度结构是指沿着聚合物主链以系统的可预测的方式逐渐变化的不同单体残基的序列。出于举例说明的目的,q 为 12 的含 6 个甲基丙烯酸丁酯(BMA)残基和 6 个甲基丙烯酸羟基丙酯(HPMA)残基的 W-嵌段可以具有二嵌段、四嵌段、交替和梯度结构,如美国专利 6,642,301 第 10 栏第 5-25 行中所述的。在一种非限制性实施方案中,G-嵌段可以包括约 5-15 个与芳族羧酸(例如 3-羟基-2-萘甲酸)反应的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的残基,W-嵌段可以是约 20-30 个 BMA 和 HPMA 残基的无规嵌段,Y-嵌段可以是约 5-15 个丙烯酸丁酯(BA)残基的均一嵌段。

[0038] 单体残基沿所述颜料分散剂的聚合物主链出现的顺序典型地由向其中进行受控自由基聚合的容器中供入相应单体的顺序决定。例如,作为该颜料分散剂的 G-嵌段中的残基引入的单体一般在作为 W-嵌段中的残基引入的那些单体之前供入反应容器内,之后是作为 Y-嵌段中的残基的单体。

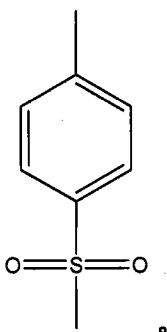
[0039] 在 W-嵌段和 Y-嵌段形成期间,如果将多于一种单体一次供入反应容器内,单体的相对反应性典型地决定它们结合到活性聚合物链中的顺序。经由受控自由基聚合,特别是经由 ATRP 法,通过(a)改变聚合过程中供入反应介质的单体的比率,(b)使用含有聚合速率不同的单体的单体进料,或(c)(a)与(b)的组合,可以制备 W-嵌段和 Y-嵌段内的单体残基的梯度序列。含有梯度结构的共聚物更详细地在美国专利 5,807,937 第 29 栏第 29 行-第 31 栏第 35 行中得到描述。

[0040] 下标 p、q 和 s 代表相应 G、W 和 Y 嵌段中存在的残基的平均数。典型地,对于通式 I,下标 q 和 s 各自具有至少为 1、优选至少为 5 的值。另外,对于通式 I,下标 s 具有典型地小于 300、优选小于 100、更优选小于 50(例如 20 或更小)的值。下标 q 和 s 的值可以在这些值的任意组合之间的范围内,包括列举的端值,例如,s 可以是 1-100 的数。下标 p 可以具有至少为 1、优选至少为 5 的值。下标 p 还典型地具有小于 300、优选小于 100、更优选小于 50(例如 20 或更小)的值。下标 p 的值可以在这些值的任意组合范围内,包括列举的端值,例如,p 可以是至多 50 的数。所述颜料分散剂典型地具有 250-40,000、例如 1000-30,000 或 2000-20,000 的数均分子量(Mn),如通过使用聚苯乙烯标准物的凝胶渗透色谱法测定的。

[0041] 通式 I 的符号  $\Phi$  为通过受控自由基聚合制备所述颜料分散剂时所用的引发剂的残基或者来源于通过受控自由基聚合制备所述颜料分散剂时所用的引发剂的残基,并且不

含引发剂的可自由基转移的基团。例如,当颜料分散剂在甲苯磺酰氯存在下引发时,符号  $\Phi$ 、更具体地  $\Phi-$  为如下残基,

[0042]



[0043] 符号  $\Phi$  还可以代表引发剂的残基的衍生物。

[0044] 在通式 I 中, T 为 ATRP 引发剂的可自由基转移的基团或者来源于 ATRP 引发剂的可自由基转移的基团。可自由基转移的基团的残基可以 (a) 留在颜料分散剂上, (b) 被除去或 (c) 被化学地转化成另一结构部分。可以通过用亲核化合物例如碱金属烷氧基化物取代而除去可自由基转移的基团。当可自由基转移的基团的残基例如为氰基 ( $-\text{CN}$ ) 时, 可以通过本领域已知的方法将它转化成酰胺基或羧酸基。

[0045] 所述颜料分散剂在本发明的颜料分散体中的存在量典型地基于该颜料分散体的总重量为至少 0.1wt%, 优选至少 0.5wt% 和更优选至少 1wt%。颜料分散剂在该颜料分散体中的存在量还典型地基于该颜料分散体的总重量为小于 65wt%, 或小于 40wt%。本发明的颜料分散体中存在的颜料分散剂的量可以在这些值的任意组合之间的范围内, 包括列举的端值。

[0046] 本发明的颜料分散体的颜料可以选自无机颜料, 如炭黑颜料, 例如炉黑、导电炭黑颜料, 体质颜料 (extender pigment) 和腐蚀抑制颜料; 有机颜料以及它们的混合物。可以存在于所述颜料分散体中的有机颜料的实例包括但不限于茈类、酞菁绿、酞菁蓝、亚硝基颜料、单偶氮颜料、双偶氮颜料、双偶氮缩合颜料、碱性染料颜料、碱性蓝颜料、蓝色色淀颜料、根皮红颜料、喹吖啶酮颜料、酸性黄 1 和 3 的色淀颜料、吡啶二噁嗪紫颜料、茜素色淀颜料、瓮颜料、苯二甲酰氧基胺 (phthaloxy amine) 颜料、胭脂红颜料、四氯异二氢吲哚酮颜料以及它们的混合物。可以存在于该颜料分散体中的无机颜料包括例如二氧化钛、导电二氧化钛和铁氧化物如氧化铁红、氧化铁黄、氧化铁黑和透明氧化铁。可以存在于该颜料分散体中的体质颜料包括但不限于二氧化硅、粘土、和碱土金属硫酸盐如硫酸钙和硫酸钡。该颜料分散体可以含有腐蚀抑制颜料如磷酸铝和钙改性二氧化硅。

[0047] 颜料在本发明的颜料分散体中的存在量典型地基于该颜料分散体的总重量为至少 0.5wt%, 或至少 5wt%, 和 / 或至少 10wt%。颜料在该颜料分散体中的存在量还典型地基于该颜料分散体的总重量为小于 90wt%, 或小于 50wt%, 或小于 20wt%。颜料分散体中存在的颜料的量可以在这些值的任意组合之间的范围内, 包括列举的端值。

[0048] 颜料和颜料分散剂典型地以总计 20-80wt%、例如 30-70wt% 或 40-60wt% 的量一起存在于颜料分散体中。该重量百分比基于颜料和颜料分散剂的合计重量。颜料与颜料分散剂的重量比典型地为 0.1 : 1-100 : 1, 例如 0.2 : 1-5 : 1 或 0.5 : 1-2 : 1。

[0049] 本发明的颜料分散体还包含至少一种有机溶剂。可以存在的有机溶剂的类别包括

但不限于二甲苯、甲苯、醇类例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、糠醇和四氢糠醇；酮类或酮醇，例如丙酮、甲乙酮、和双丙酮醇；醚类，例如二甲醚和甲乙醚；环醚类，例如四氢呋喃和二噁烷；酯类，例如乙酸乙酯、乳酸乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯；多元醇，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、四甘醇、聚乙二醇、甘油、2-甲基-2,4-戊二醇和1,2,6-己三醇；羟基官能的烷撑二醇醚，例如丁基2-羟基乙基醚、己基2-羟基乙基醚、甲基2-羟基丙基醚和苯基2-羟基丙基醚；含氮环状化合物，例如吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和1,3-二甲基-2-咪唑烷酮；以及含硫化合物如硫代乙二醇、二甲亚砷和环丁砜。

[0050] 可以通过本领域技术人员已知的方法制备所述颜料分散体。这些已知方法典型地包括使用能量密集型的混合或研磨装置，例如球磨机或介质研磨机（例如砂磨机），如本文前面所述的那样。

[0051] 本发明的颜料分散体可用于例如涂料组合物和油墨的制备。为了形成着色涂料组合物，典型地将颜料分散体连同树脂、交联剂、添加剂如流动控制剂和额外的溶剂一起混合。本发明的颜料分散体可以引入其中的涂料组合物包括例如液态喷涂、浸涂和幕涂的底漆、底涂层（即，彩色加透明的底涂层 / 透明涂层体系中的底涂层）和面涂层组合物、以及可电沉积的涂料组合物。

[0052] 在下列实施例中更具体地描述本发明，这些实施例希望只是说明性的，因为其中的许多改动和变型将会是本领域技术人员显而易见的。除非另作说明，所有的份数和百分比按重量计。

#### [0053] 合成实施例 A

[0054] 本实施例描述丙烯酸类分散剂的制备，其随后用于形成下列的颜料分散体。由下列成分的混合物以表 A 中指出的比率制备该丙烯酸类分散剂：

[0055] 表 A

[0056]

| 成分         | 重量 (g)  |
|------------|---------|
| 进料 I       |         |
| 乙酸正丁酯      | 1854.80 |
| 2,2"-联吡啶   | 17.18   |
| 铜 (0) 粉    | 6.99    |
| 甲基丙烯酸缩水甘油酯 | 703.89  |
| 对甲苯磺酰氯     | 104.5   |
| 进料 II      |         |
| 甲基丙烯酸正丁酯   | 739.08  |

|            |         |
|------------|---------|
| 甲基丙烯酸羟丙酯   | 1034.21 |
| 乙酸正丁酯      | 1854.80 |
| 进料 III     |         |
| 丙烯酸正丁酯     | 683.79  |
| 进料 IV      |         |
| 乙酸         | 65.79   |
| 离子交换树脂 *   | 419.95  |
| 进料 V       |         |
| 3-羟基-2-萘甲酸 | 526.71  |

[0057] \*(AMBERLITE IRC-748I), 可购自 ALFA AESAR。

[0058] 在配备风动马达搅拌机、热电偶、氮气接头和冷凝器的 12 升圆底烧瓶中混合进料 I。然后使混合物用氮气鼓泡 15 分钟。鼓泡之后在氮气保护下将反应溶液加热到 70℃ 并且保持 1.5 小时。在加料漏斗中混合进料 II 并且在添加之前用氮气鼓泡 15 分钟。用 15 分钟添加进料 II, 同时在氮气下, 还将温度升至 80℃ 并保持 1.5 小时。然后将进料 III 加入到加料漏斗中并且在添加之前用氮气鼓泡 15 分钟。接着在氮气下用 20 分钟向反应添加进料 III, 同时保持 80℃ 的温度。然后将反应保持在 80℃ 直至全部固体达到 47% 为止。接着使反应混合物通过定性滤纸过滤以除去大部分的铜。然后在 80℃ 下加入进料 IV 并且在暴露于空气的同时搅拌 1.5 小时。然后使用定性滤纸滤出离子交换树脂。接着加入进料 V 并且将反应溶液放在真空下加热到 60℃。通过真空蒸馏除去大约 6.5% 的反应溶液。然后使反应回到环境压力并且在 110℃ 继续进行直到酸值小于 1meq KOH/g。所得的物料具有 57.3% 固体, 数均分子量为 3627g/mol, 重均分子量为 14,979g/mol 以及  $M_w/M_n$  为 2.8。

[0059] 颜料分散体实施例 1-7:

[0060] 实施例 1

[0061] 在 QM-1 QMAX Supramill(Premier Mill, SPX 工艺设备) 上使用 0.3mm YTZ 研磨介质将颜料黄 138(PY 138) 研磨并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中至表 2 中所示的最终%雾度值。

[0062] 实施例 2

[0063] 在 QM-1 QMAX Supramill(Premier Mill, SPX 工艺设备) 上使用 0.3mm YTZ 研磨介质将颜料黄 139(PY 139) 研磨并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中至表 2 中所示的最终%雾度值。

[0064] 实施例 3

[0065] 在 QM-1 QMAX Supramill(Premier Mill, SPX 工艺设备) 上使用 0.3mm YTZ 研磨介质将颜料红 179(PR 179) 研磨并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中至表 2 中所示的

最终%雾度值。

[0066] 实施例 4

[0067] 在 QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX 工艺设备) 上使用 0.3mm YTZ 研磨介质将颜料紫 29 (PV 29) 研磨并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中至表 2 中所示的最终%雾度值。

[0068] 实施例 5

[0069] 在 QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX 工艺设备) 上使用 0.3mm YTZ 研磨介质将颜料蓝 15:3 (PB 15:3) 研磨并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中至表 2 中所示的最终%雾度值。

[0070] 实施例 6

[0071] 在 QM-1 QMAX Supermill (Premier Mill, SPX 工艺设备) 上使用 0.3mm YTZ 研磨介质将 Lumogen Black FK 4280 研磨并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中至表 2 中所示的最终%雾度值。

[0072] 比较例 7

[0073] 使用带有 Dispermat+TML 1 (Basketmill) 附件的 Dispermat CNF2 型分散器, 使用 1.2-1.7mm Zirconox 研磨介质将 Lumogen Black FK4280 的常规颜料分散体研磨至 Hegman 6, 并且分散在表 1 中所示的研磨基质配方中。最终%雾度值在表 2 中所示。

[0074] 表 1

[0075]

| 研磨基质组分                                    | 调色料配方的 wt% |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                           | 实施例 1      | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 | 比较例 7 |
| 分散剂实施例 A                                  | 29.07      | 28.92 | 25.46 | 29.98 | 29.68 | 20.07 | 20.95 |
| 乙酸正丁酯                                     | 60.78      | 60.97 | 64.35 | 59.52 | 58.89 | 0     | 0     |
| 二甲苯                                       | 0          | 0     | 0     | 0     | 0     | 69.92 | 0     |
| Dowanol PM 乙酸酯                            | 0          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 68.58 |
| Solsperse 5000 增效剂 (Lubrizol)             | 0          | 0     | 0     | 0     | 1.05  | 0     | 0     |
| Paliotol Yellow L 0962 HD (BASF Pigments) | 10.15      | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Paliotol Yellow L 2140 HD (BASF Pigments) | 0          | 10.11 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Irgazin Red 379 (Ciba Pigments)           | 0          | 0     | 10.19 | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Perrindo Violet 29 V4050 (Sun Chemical)   | 0          | 0     | 0     | 10.50 | 0     | 0     | 0     |
| Heliogen Blue L7081D (BASF Pigments)      | 0          | 0     | 0     | 0     | 10.38 | 0     | 0     |
| Lumogen Black FK 4280 (BASF Pigments)     | 0          | 0     | 0     | 0     | 0     | 10.01 | 10.47 |

[0076] 表 2

[0077]

| 调色料特征    | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 | 比较例 7 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 非挥发物 wt% | 39.22 | 39.03 | 35.65 | 40.48 | 41.11 | 30.08 | 15.00 |
| 颜料 wt%   | 10.15 | 10.11 | 10.19 | 10.5  | 10.38 | 10.01 | 10.00 |
| %雾度 *    | 0.4   | 0.4   | 0.1   | 0.1   | 0.2   | 0.3   | 34.9  |

[0078] \* 为了分析,将最终的调色料用溶剂稀释。%雾度用带有 500 微米光程长度电池的 X-Rite 8400 分光光度计在透射模式下测量。这里报导的%雾度是在最大吸收波长处在约

17.5%的透射率下。

[0079] 涂料组合物实施例 8-12:

[0080] 实施例 8

[0081] 使用 7.15g PPG Industries, Inc. 汽车透明涂料 (Diamond 涂料, DCT5002HC/DCT5001B) 和 2.96g 由以下组成的调色料的混合物配制涂料: 10.14wt% 得自实施例 1 的调色料、6.17wt% 得自实施例 2 的调色料、12.21wt% 得自实施例 3 的调色料、33.40wt% 得自实施例 4 的调色料和 38.08wt% 得自实施例 5 的调色料。涂料中颜料的量为涂料中总的非挥发物的 6wt%, 并且基于总的颜料含量, 每一单个颜料的重量百分比为 10% 颜料黄 138、6% 颜料黄 139、12% 颜料红 179、34% 颜料紫 29 和 38% 颜料蓝 15:3。使用 #40 绕线的刮涂棒 (PA-4140, Byk-Gardner) 将该涂料刮涂到 TRU Aluminum 04x12x038、处理的未抛光的卷涂白板 (APR33700, ACT 试板) 上。测量固化的涂膜的黑度值、总太阳能反射率百分比和板的发热性, 并且报导在表 3 中。

[0082] 比较例 9

[0083] 重复实施例 8 制备涂覆的板, 除了由常规调色料的混合物制备调色料混合物之外, 其中最终涂料中颜料的重量百分比与实施例 8 相同, 即基于总的非挥发物为 6wt% 颜料, 其中有 10% 颜料黄 138、6% 颜料黄 139、12% 颜料红 179、34% 颜料紫 29 和 38% 颜料蓝 15:3。测试板的黑度、% TSR 和发热性, 如表 3 中报导。与比较例 9 相比, 实施例 8 表现出显著提高的黑度。

[0084] 实施例 10

[0085] 使用 7.15g PPG Industries, Inc. 汽车透明涂料 (Diamond 涂料, DCT5002HC/DCT5001B) 和 2.89g 得自实施例 6 的调色料配制涂料。涂料中颜料的量为涂料中总的非挥发物的 6wt%。如实施例 8 中那样将该涂料刮涂到板上, 并且测试黑度、% TSR 和发热性, 如表 3 中报导。

[0086] 比较例 11

[0087] 重复实施例 10, 除了使用 2.78g 得自比较例 7 的调色料代替实施例 6 的调色料之外。涂料中颜料的量为涂料中总的非挥发物的 6wt%。如实施例 10 中那样将该涂料刮涂到板上, 并且测试黑度、% TSR 和发热性, 如表 3 中报导。与实施例 11 相比, 实施例 10 表现出显著提高的黑度。

[0088] 比较例 12

[0089] 作为实施例 8-11 的比较例, 使用 PPG Industries, Inc. 汽车透明涂料 (Diamond 涂料, DCT5002HC/DCT5001B) 和常规黑色调色料配制含炭黑的涂料。涂料中炭黑颜料的量为涂料中总的非挥发物的 6wt%。如实施例 8-11 中那样将该涂料刮涂到板上, 并且测试黑度、% TSR 和发热性, 如表 3 中报导。与实施例 12 相比, 实施例 8、9、10 和 11 全部表现出显著提高的 % TSR 和在环境温度之上显著更少的温度升高。

[0090] 表 3

[0091]

| 实施例 | 黑度 * | % TSR** | $\Delta T_{lu} (^{\circ} F)^{***}$ |
|-----|------|---------|------------------------------------|
| 8   | 299  | 32.7    | 112                                |

|          |     |      |     |
|----------|-----|------|-----|
| 9( 比较 )  | 222 | 34.7 | 112 |
| 10       | 343 | 32.8 | 115 |
| 11( 比较 ) | 234 | 34.4 | 106 |
| 12( 比较 ) | 327 | 4.3  | 149 |

[0092] \* 黑度 (jetness) 通过从分光光度计 (XRite MA68, 使用 75° 颜色数据) 获得颜色数据并且使用如在 K. Lippok-Lohmer, Farbe+Lack, 92, p. 1024 (1986) 中论述的下式测量: 黑度 =  $100 * (\log_{10}(X_n/X) - \log_{10}(Y_n/Y) - \log_{10}(Z_n/Z))$ 。

[0093] \*\* 总太阳能反射率百分比 (% TSR) 使用 ASTM E 903 和 ASTM E 891 方法由用 Cary 500 (Varian) 分光光度计在 300–2500nm 波长范围内测量的数据计算。

[0094] \*\*\* 发热性通过如描述于 ASTM D 4803-97 中那样在实验室在热灯下在环境温度之上的温度升高定量。

[0095] 颜料分散体实施例 13-14:

[0096] 实施例 13

[0097] 在 1.25 夸脱水冷的不锈钢烧瓶中使用实验室分散器 (型号 2000, Premier Mill), 用 Duraspheres 的硼硅酸盐玻璃球 40–80 微米 (GL-0179, 得自 MoSci Corporation) 将 Lumogen Black FK 4280 研磨并且分散在表 4 中所示的研磨基质配方中至具有表 5 中所示的最终 % 雾度值的纳米尺寸颗粒。

[0098] 比较例 14

[0099] 在 8oz. 容器中使用 0.7–1.2mm Zirconox 研磨介质在 Red Devil 振荡器上将 Lumogen Black FK 4280 研磨 30 分钟至 Hegman 8, 并且分散在表 4 中所示的研磨基质配方中, 并且获得表 5 中所示的最终 % 雾度值。

[0100] 表 4

[0101]

| 研磨基质组分                                          | 调色料配方的 wt% |        |
|-------------------------------------------------|------------|--------|
|                                                 | 实施例 13     | 比较例 14 |
| Disperbyk 2050<br>(Byk Additives & Instruments) | 28.58      | 35.49  |
| 二甲苯                                             | 74.07      | 55.41  |
| Lumogen Black FK 4280<br>(BASF Pigments)        | 5.35       | 9.10   |

[0102] 表 5

[0103]

| 调色料特征    | 实施例 13 | 比较例 14 |
|----------|--------|--------|
| 非挥发物 wt% | 16.05  | 27.55  |

|         |      |      |
|---------|------|------|
| 颜料 wt % | 5.35 | 9.10 |
| %雾度 *   | 3.4  | 14.5 |

[0104] \* 为了分析,将最终的调色料用溶剂稀释。%雾度用带有 500 微米光程比色池的 X-Rite 8400 分光光度计在透射模式下测量。这里报导的%雾度是在最大吸收波长处在约 17.5%的透射率下。

[0105] 涂料组合物实施例 15-16:

[0106] 实施例 15

[0107] 使用 5.72g PPG Industries, Inc. 汽车透明涂料 (Diamond 涂料, DCT5002HC/DCT5001B) 和 4.32g 得自实施例 13 的调色料配制涂料。涂料中颜料的量为涂料中总的非挥发物的 6wt%。使用 #60 绕线的刮涂棒 (PA-4140, Byk-Gardner) 将该涂料刮涂到 TRU Aluminum 04x12x038、处理的未抛光的卷涂的白板 (APR33700, ACT 试板) 上。板的黑度、% TSR 和发热性示于表 6 中。

[0108] 比较例 16

[0109] 作为实施例 15 的比较例,使用 5.72g PPG Industries, Inc. 汽车透明涂料 (Diamond 涂料, DCT5002HC/DCT5001B) 和 2.55g 得自比较例 14 的调色料配制涂料。涂料中颜料的量为涂料中总的非挥发物的 6wt%。使用 #60 绕线的刮涂棒 (PA-4140, Byk-Gardner) 将该涂料刮涂到 TRU Aluminum 04x12x038、处理的未抛光的卷涂白板 (APR33700, ACT 试板) 上。板的黑度、% TSR 和发热性示于表 6 中。与比较例 16 相比,实施例 15 表现出显著提高的黑度。

[0110] 表 6

[0111]

| 实施例     | 黑度 * | % TSR** | $\Delta T_{lu} (^{\circ} F)$ *** |
|---------|------|---------|----------------------------------|
| 15      | 265  | 34.4    | 118                              |
| 16 (比较) | 212  | 33.4    | 113                              |

[0112] \* 黑度通过从分光光度计 (X-Rite MA68, 75°) 获得颜色数据并且使用如在 K. Lippok-Lohmer, Farbe+Lack, 92, p. 1024 (1986) 中论述的下式测量: 黑度 =  $100 * (\log_{10}(X_n/X) - \log_{10}(Y_n/Y) - \log_{10}(Z_n/Z))$ 。

[0113] \*\* 总太阳能反射率百分比 (% TSR) 使用 ASTM E 903 和 ASTM E 891 方法由用 Cary 500 (Varian) 分光光度计在 300-2500nm 波长范围内测量的数据计算。

[0114] \*\*\* 发热性 ( $\Delta T_{lu}$ ) 通过如描述于 ASTM D 4803-97 中那样在实验室在热灯下在环境温度之上的温度升高定量。

[0115] 比较例 17: 白板

[0116] 作为实施例 8-12、15 和 16 的涂覆板的比较例,在用于那些实施例中的涂覆白板,即 TRU Aluminum 04x12x038、处理的未抛光的卷涂白板 (APR33700, ACT 试板) 上测量黑度、%总太阳能反射率 (% TSR) 和发热性 ( $\Delta T_{lu}$ )。黑度值为 11, % TSR 为 73.3 并且  $\Delta T_{lu}$  为 95° F。

[0117] 本领域那些技术人员将容易理解的是可以对本发明作出改进,只要不偏离披露于前述描述中的概念。这些改进将被认为包括在下面的权利要求中,除非该权利要求通过它们的语言另外明确地说明。因此,本文中详细描述的具体实施方案仅是说明性的并且不限制本发明范围,本发明范围将由附属权利要求书和其任何和全部等同方式的全部宽度给出。