



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I868249 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：109140044

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C09D1/00 (2006.01)** **C09D7/43 (2018.01)**
 C09D5/02 (2006.01) **C09D5/33 (2006.01)**
 B05D1/02 (2006.01) **B05D5/06 (2006.01)**
 B05D7/24 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/18 歐洲專利局 19209807.7

(71)申請人：荷蘭商油墨發明智財股份有限公司 (荷蘭) INK INVENT IP B.V. (NL)
荷蘭(72)發明人：諾特 雅客亞瑟 KNOOTE, JACQUES ARTHUR (NL)；米申 保羅威廉 MIJNEN,
PAUL WILLEM (NL)；凱雷斯 哈拉德保羅 KERRES, HARALD PAUL (BE)；慕
易斯 飛利浦雅各布 MUIS, PHILIPPUS JACOB (NL)；諾特 門諾亞瑟 KNOOTE,
MENNO ARTHUR (NL)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

CN	102337062A	CN	103314057A
CN	103483944A	CN	105400347A
CN	105778676A	CN	106939136A
CN	109913130A	US	5660497A
WO	00/42113A1	WO	01/16223A1
WO	2004/017104A1		

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 51 頁

(54)名稱

用於工業噴塗的逆向反射性水性擬塑性膠體組合物

(57)摘要

本發明係關於一種水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 ，其中該水性擬塑性膠體由基於該組合物之總重量之以下各者組成：

- 15 重量%至 60 重量%之水；
- 20 重量%至 60 重量%之球形玻璃珠，該些球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 $5 \mu\text{m}$ 與 $150 \mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} ，及在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與 2.8 之間的折射率；
- 0.15 重量%至 1.5 重量%之增稠劑；及
- 0 重量%至 50 重量%之一或多種其他成分。

本發明進一步係關於該水性擬塑性膠體組合物之製備方法。本發明進一步係關於一種用使用該水性擬塑性膠體組合物之逆向反射性層塗佈基材之製程及塗佈具有藉由該製程可獲得之逆向反射性層之基材。

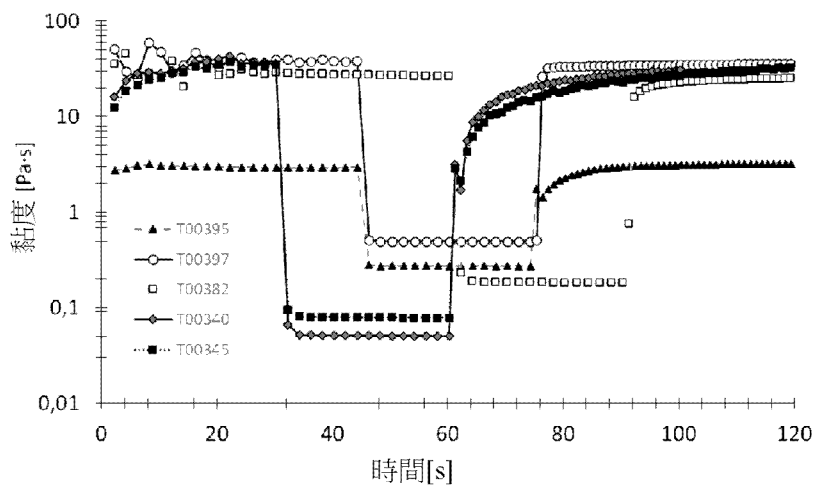
The invention relates to an aqueous pseudoplastic gel composition, having a first viscosity η_1 at a shear rate of 0.01 s^{-1} of between 5 and 200 Pa·s and a second viscosity η_2 at a shear rate of 100 s^{-1} that is between 10 and 1000 times lower than the first viscosity, wherein the aqueous pseudoplastic gel consists of, based on the total weight of the composition:

- 15 - 60 wt.% of water;
- 20 - 60 wt.% of spherical glass beads having a median particle diameter D50, as measured with laser diffraction, between 5 and 150 μm , and a refractive index, measured at a wavelength λ of 589 nm, between 1.8 and 2.8;
- 0.15 - 1.5 wt.% of a thickener; and
- 0 - 50 wt.% of one or more further ingredients.

The invention further relates to methods for its preparation. The invention further concerns a process for coating a substrate with a retroreflective layer using said aqueous pseudoplastic gel composition and to substrates coated with a retroreflective layer obtainable by said process.

指定代表圖：

第2圖





I868249

【發明摘要】

公告本

【中文發明名稱】用於工業噴塗的逆向反射性水性擬塑性膠體組合物

【英文發明名稱】RETROREFLECTIVE AQUEOUS PSEUDOPLASTIC GEL
COMPOSITION FOR INDUSTRIAL SPRAYING

【中文】

本發明係關於一種水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 ，其中該水性擬塑性膠體由基於該組合物之總重量之以下各者組成：

- 15 重量% 至 60 重量% 之水；
- 20 重量% 至 60 重量% 之球形玻璃珠，該些球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 $5 \mu\text{m}$ 與 $150 \mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} ，及在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與 2.8 之間的折射率；
- 0.15 重量% 至 1.5 重量% 之增稠劑；及
- 0 重量% 至 50 重量% 之一或多種其他成分。

本發明進一步係關於該水性擬塑性膠體組合物之製備方法。本發明進一步係關於一種用使用該水性擬塑性膠體組合物之逆向反射性層塗佈基材之製程及塗佈具有藉由該製程可獲得之逆向反射性層之基材。

【英文】

The invention relates to an aqueous pseudoplastic gel composition, having a first viscosity η_1 at a shear rate of 0.01 s^{-1} of between 5 and 200 Pa·s and a second viscosity η_2 at a shear rate of 100 s^{-1} that is between 10 and 1000 times lower than the first viscosity, wherein the aqueous pseudoplastic gel consists of, based on the total weight of the composition:

- 15 - 60 wt.% of water;
- 20 - 60 wt.% of spherical glass beads having a median particle diameter D50, as measured with laser diffraction, between 5 and 150 μm , and a refractive index, measured at a wavelength λ of 589 nm, between 1.8 and 2.8;
- 0.15 - 1.5 wt.% of a thickener; and
- 0 - 50 wt.% of one or more further ingredients.

The invention further relates to methods for its preparation. The invention further concerns a process for coating a substrate with a retroreflective layer using said aqueous pseudoplastic gel composition and to substrates coated with a retroreflective layer obtainable by said process.

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於工業噴塗的逆向反射性水性擬塑性膠體組合物

【英文發明名稱】RETROREFLECTIVE AQUEOUS PSEUDOPLASTIC GEL
COMPOSITION FOR INDUSTRIAL SPRAYING

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種水性擬塑性膠體組合物及其製備方法。本發明進一步係關於一種用使用該水性擬塑性膠體組合物之逆向反射性層塗佈基材之製程及塗佈具有藉由該製程可獲得之逆向反射性層之基材。

【先前技術】

【0002】 逆向反射性漆、墨水及塗料被用於多種應用中。舉例而言，用於改良道路標誌、道路指標、織物、汽車等在黑暗條件下之可見性。漆、墨水及塗料通常藉由添加具有特定折射率之球形玻璃珠而具備逆向反射性性質。逆向反射由於以下連續動作而發生：入射光折射穿過球形玻璃珠之上部表面、自球形玻璃珠之下部本側表面之內反射及當光離開球形玻璃珠之上部表面時而行進回至碰撞光來自之方向的光之後續折射。

【0003】 WO 2004/017104 A2 揭示逆向反射性組合物，該等組合物包含逆向反射性微球、黏合劑系統及觸變摻合物，該觸變摻合物以基於逆向反射性組合物之約 2 重量% 至約 5 重量% 之量包含至少兩種觸變劑。該組合物可包含

水。該等逆向反射性組合物意欲用作為漆、墨水及塗料，且係使用具有推進劑之氣溶膠施用器塗覆至基材。WO 2004/017104 A2 之表 1 揭示組合物中之成分之類別之典型量及較佳量。WO 2004/017104 A2 之實例 1 揭示一種組合物，其中溶劑為未定義之脂族或芳族石油腦，固體樹脂小粒為未定義之丙烯酸類型，第一觸變膠為未定義之聚脲類型，且第二觸變膠為未定義之磺酸鈣複合物。利用布氏 #3 心軸在 25 °C 下量測之實例 1 之組合物之伴隨黏度可為在 0.5 rpm 下介於 9000 cps 與 30000 cps 之間及在 20 rpm 下介於 600 cps 與 1900 之間。

【0004】 WO 01/16223 A1 係關於用於印刷在織物上之逆向反射性墨水。WO 01/16223 A1 之單一實例揭示一種絲網印刷墨水。此絲網印刷墨水由以下各者組成：

- 3 份 409 AG 反射性清透 LF 基底 (包含水及球形玻璃珠及基質材料)；
- 1 份 Grancill PWX 黏合及整理劑 (包含作為揮發組分之一之水)；及
- 基於 409 AG 反射性清透 LF 基底與 Grancill PWX 之組合體積的 2 體積 % 之 CX100 交聯劑。

【0005】 據描述，409 AG 反射性清透 LF 基底之黏度為近似 0.090 至 0.110 厘司。動黏度 ν [cSt] 如下所述與動態黏度 μ [Pa·s] 相關：

$$\nu \text{ [cSt]} = 1.10^{+6} \mu \text{ [Pa}\cdot\text{s]} / \rho \text{ [kg/m}^3\text{]}$$

【0006】 假定 409 AG 反射性清透 LF 基底之密度之 ρ 之

合理估計值為 1300 g/m^3 ，409 AG 反射性清透 LF 基底之動態黏度 μ 在 $0.12 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 與 $0.14 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 之間。熟習此項技術者將瞭解，對於水、(相當大量之)玻璃珠、黏合劑、整理劑及其他揮發組分之混合物，比水之黏度大 7 倍之黏度根本不可能。最終絲網印刷墨水之黏度在 WO01/16223A1 之實例中未揭示。絲網印刷係一種印刷技術，其中網格用於將膏狀墨水轉移至基材上，在由於阻擋模板而變得墨水不透之區域中除外。使刀片或刮板移動越過絲網以用墨水填充開口網格孔，且反向行程接著導致絲網沿著接觸線短暫地觸碰基材。此導致墨水在刀片已通過之後潤濕基材且隨著絲網回彈而自網格孔退出。熟習印刷領域之技術者通常已知，絲網印刷墨水及用於專業或工業(高速)噴塗之墨水之流變特性根本上不相同，因為使用不同技術將該等墨水塗覆至基材。絲網印刷墨水不適合專業或工業(高速)噴塗。

【0007】 WO00/42113A1 係關於在液體載體介質中包含微珠之逆向反射性墨水。液體載體介質可為水。墨水意欲用於織物上之絲網印刷。WO00/42113A1 揭示絲網印刷墨水之黏度在室溫下為 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 至 $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，此黏度利用使用以 10 rpm 旋轉之 #5 心軸之布氏黏度計所量測。表 1 至表 4 及表 6 中所揭示之墨水包含水、增稠劑及玻璃珠。黏度在室溫下在 $12.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $32 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間，此黏度利用使用以 10 rpm 旋轉之 #5 心軸之布氏黏度計所量測。如之前所解釋，在 WO01/16223A1 之上下文中，熟習印刷

領域之技術者通常已知，絲網印刷墨水及用於專業或工業(高速)噴塗之墨水之流變特性根本上不相同，因為使用根本上不相同之技術將該等墨水塗覆至基材。

【0008】 開發具有良好穩定性及噴塗性兩者之逆向反射性組合物係一挑戰，因為保持通常具有實質上高於流體載體之密度之密度之逆向反射性粒子(諸如球形玻璃珠)跨流體載體均質地分散所需之流變改質劑通常不利地影響噴塗期間之流變行為。

【0009】 需要如下逆向反射性墨水、塗料及漆：該等逆向反射性墨水、塗料及漆在擱置時穩定，且較佳使用專業或工業(高速)噴塗仍能夠容易塗覆至多種基材，從而產生具有良好品質之逆向反射性層或塗層。

【0010】 因此，本發明之一目標為提供水性逆向反射性組合物，該等組合物可作為漆、墨水或塗料專業地或工業地塗覆至多種基材，其中該等水性逆向反射性組合物可藉由諸如專業或工業(高速)噴塗之噴塗塗覆至基材，且其中該等水性逆向反射性組合物具有足夠穩定性或庫存壽命。

【0011】 本發明之另一目標為提供水性逆向反射性組合物，該等組合物可作為漆、墨水或塗料藉由諸如專業或工業(高速)噴塗之噴塗而專業地或工業地塗覆至多種基材，從而產生良好或經改良之印刷或塗佈品質，諸如層之良好或經改良之均質性及在廣角下之逆向反射性，且較佳為層之良好或經改良之光滑度及清潔度。

【發明內容】

【0012】 發明人已意外地確認，該等目標中之一或多者能夠藉由使用水性逆向反射性組合物滿足，該水性逆向反射性組合物為一種水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 。

【0013】 因此，在第一態樣中，本發明係關於一種較佳用於專業或工業(高速)噴塗之水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 ，其中該水性擬塑性膠體由基於該組合物之總重量之以下各者組成：

- 15 重量% 至 60 重量% 之水；
- 20 重量% 至 60 重量% 之球形玻璃珠，該等球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 $5 \mu\text{m}$ 與 $150 \mu\text{m}$ 之間、較佳介於 $20 \mu\text{m}$ 與 $150 \mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} ，及在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與 2.8 之間的折射率，其中視情況，該等球形玻璃珠之至少部分半球形地塗佈具有光反射塗層；
- 0.15 重量% 至 1.5 重量% 之增稠劑；及

- 0 重量% 至 50 重量% 之一或多種其他成分；

其中該黏度係利用在 25 °C 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測。

【0014】 發明人已確認，此水性擬塑性膠體組合物可例如使用工業高速噴塗塗覆至各種基材，從而產生具有極好印刷或塗佈品質（諸如均質性及在廣角下之逆向反射性）之逆向反射性塗佈層。若逆向反射性塗層具備一或多個其他透明塗佈層，則可獲得具有高光滑度及良好清潔度之逆向反射性層。出乎意料地，當將水性擬塑性膠體組合物塗覆至垂直地定位之基材之表面時，亦可獲得此等結果。

【0015】 在第二態樣中，提供一種用於製備如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向容器添加水、如本文中定義之球形玻璃珠、如本文中定義之增稠劑及如本文中定義之可選一或多種其他成分；

(ii) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (i) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段；及

(iii) 視情況在步驟 (ii) 之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值。

【0016】 在第三態樣中，提供一種用於製備如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向容器添加水、如本文中定義之球形玻璃珠、如本文中定義之增稠劑之至少部分及視情況如本文中定義之一或多

種其他成分之部分；

(ii)較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (i) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段；

(iii)視情況在步驟 (ii) 之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值；

(iv)向在步驟 (ii) 或 (iii) 中獲得之組合物添加如本文中定義之一或多種其他成分之至少部分，視情況添加如本文中定義之增稠劑之部分且視情況添加水；

(v)較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (iv) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段；及

(vi)視情況在步驟 (v) 之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值。

【0017】 在本發明第四態樣中，提供一種用於製備如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i)向容器添加水、如本文中定義之球形玻璃珠、如本文中定義之增稠劑之至少部分及視情況如本文中定義之一或多種其他成分之部分；

(ii)較佳在介於 5 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (i) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘

之間的時段，以獲得具有如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物之組成及性質之中間水性擬塑性膠體組合物；

(iii) 視情況在步驟(ii)之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值；

(iv) 向在步驟(ii)或(iii)中獲得之該中間水性擬塑性膠體組合物添加如本文中定義之一或多種其他成分之至少部分，視情況添加如本文中定義之增稠劑之部分且視情況添加水；

(v) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟(iv)中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段，以獲得該水性擬塑性膠體組合物；及

(vi) 視情況在步驟(v)之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值。

【0018】 在第五態樣中，本發明係關於一種用逆向反射性層塗佈基材之製程，該製程包含以下步驟：

a) 提供基材；

b) 視情況將底漆層塗覆至步驟(a)之該基材；

c) 將如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物噴塗至步驟(a)之該基材上或噴塗至步驟(b)之該經塗底漆基材上，以提供塗佈具有逆向反射性層之基材；

d) 視情況乾燥在步驟(c)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該基材；及

e) 視情況用一或多個其他透明塗佈層塗佈在步驟(c)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該基材或在步驟(d)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該經乾燥基材，繼而乾燥或固化。

【0019】 在第六態樣中，本發明係關於基材，該等基材塗佈具有藉由如本文中定義之用於塗佈基材之製程可獲得之逆向反射性層。

定義

【0020】 如本文中所使用之術語「擬塑性膠體」係關於展現剪切稀化行為且不具有屈服點之膠體。

【0021】 在本發明之擬塑性膠體之上下文中之術語「剪切稀化行為」係關於當最初處於靜態情況下之擬塑性膠體經受剪切速率時的黏度減小。

【0022】 如流變之領域中通常已知的，術語「 $\tan(\delta)$ 」係藉由比 G''/G' 定義，其中 δ 為相移。 G'' 表示損耗模數且表徵樣本之黏性特性或類液體行為。 G' 表示儲存模數且表徵樣本之彈性特性或類固體行為。若樣本僅展示黏性行為且不存在彈性行為，則 $\delta = 90^\circ$ ， $G' = 0$ 且 $\tan(\delta) = \infty$ 。若樣本僅展示彈性行為且不存在黏性行為，則 $\delta = 0^\circ$ ， $G'' = 0$ 且 $\tan(\delta) = 0$ 。若樣本具有小於 45° 之非零相移 δ ，則 $\tan(\delta)$ 低於 1， G' 大於 G'' 且樣本展現類膠體行為，此係因為彈性行為支配黏性行為。

【圖式簡單說明】

【0023】 第 1 圖描繪根據本發明之水性擬塑性膠體組合物之黏度對剪切速率分佈。

【0024】 第 2 圖描繪第 1 圖之水性擬塑性膠體組合物之觸變行為。

【0025】 第 3 圖描繪作為根據本發明之水性擬塑性膠體組合物之振盪頻率之函數的 $\tan(\delta)$ 分佈。

【實施方式】

【0026】 在第一態樣中，本發明係關於一種較佳用於專業或工業(高速)噴塗之水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 ，其中該水性擬塑性膠體由基於該組合物之總重量之以下各者組成：

- 15 重量%至 60 重量%之水；
- 20 重量%至 60 重量%之球形玻璃珠，該等球形玻璃珠具有利用雷射繞射量測之介於 $5 \mu\text{m}$ 與 $150 \mu\text{m}$ 之間、較佳介於 $20 \mu\text{m}$ 與 $150 \mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} ，及在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與 2.8 之間的折射率，其中視情況，該等球形玻璃珠之至少部分半球形地塗佈具有光反射塗層；

- 0.15 重量% 至 1.5 重量% 之增稠劑；及
- 0 重量% 至 50 重量% 之一或多種其他成分；

其中該黏度係利用在 25 °C 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測。

【0027】 在較佳實施例中，該水性擬塑性膠體組合物可穩定至少 1 天、更佳至少 2 天、至少 5 天、至少 10 天、至少 1 個月、至少 2 個月、至少 6 個月、至少 1 年、至少 2 年，其中若在目視及觸覺檢查後不會觀測到沉降、脫水收縮及分離，則認為該組合物穩定。

【0028】 如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物較佳為墨水、漆或塗料配方。

球形玻璃珠

【0029】 如本文中之前所定義，在 589 nm 之波長 λ 下量測之該等球形玻璃珠之折射率介於 1.8 與 2.8 之間。

【0030】 如本文中所使用之「球形玻璃珠」中之術語「玻璃」係指由氧化物製成之非結晶、非晶質之固體透明材料。球形玻璃珠之折射率與玻璃之密度緊密相關，但關係並非線性的。由於玻璃之性質，密度近似為玻璃之組成之加性函數。具有介於 1.5 與 2.8 之間的折射率之球形玻璃珠之密度通常在 2.5 g/cm^3 與 4.5 g/cm^3 之間改變。

【0031】 可用於玻璃中之氧化物為矽、硼、鋁、鈉、鉍、鈮、鈦、鏷、鋇、鋳、鉀、鎂、鐵、鈣、鋅、鋰、鉍及鉛之氧化物。球形玻璃珠可例如包含以下各者之不同組合：

矽石(SiO_2)、氧化硼(B_2O_3)、五氧化二磷(P_2O_5)、五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化二砷(As_2O_3)、氧化鍺(GeO_2)、氧化鈣(CaO)、氧化鈉(Na_2O)、氧化鎂(MgO)、氧化鋅(ZnO)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化鉀(K_2O)、氧化鐵(Fe_2O_3)、氧化鉛(PbO)、氧化鋇(BaO)、鈦酸鋇(BaTiO_3)、氧化鈦(TiO_2)、氧化鋰(Li_2O)、氧化鋇(SrO)、氧化鏷(La_2O_3)及氧化鋯(ZrO_2)。矽石及氧化硼通常密度最低。含大重量百分比之此等氧化物之玻璃因此大體產生具有低折射率之玻璃珠。折射率可藉由添加具有較高分子量之氧化物來增大。

【0032】 較佳地，球形玻璃珠不包含 PbO 。

【0033】 具有在 1.5 至 2.51 之範圍內之折射率之玻璃珠及其關於氧化物而言之組成係揭示於 WO 2014/109564 A1 中，該案係以全文引用之方式併入本文中。具有高於 2.15 之折射率之不含 PbO 之透明玻璃珠係揭示於 US 4,082,427 中，該案係以全文引用之方式併入本文中。

【0034】 球形玻璃珠可為彩色球形玻璃珠，只要該等球形玻璃珠保持透明。本發明涵蓋由彩色透明玻璃製成之彩色球形玻璃珠及具備同心透明彩色塗層之球形玻璃珠兩者。色彩可為由氧化物之組合物導致之自然色彩或可藉由添加具有特定色彩之成分而故意地選擇。具有高折射率及高透明度之彩色玻璃珠係揭示於 WO 2014/109564 A1 中。

【0035】 因此，在一實施例中，球形玻璃珠之至少部分係

由彩色透明玻璃製成之球形玻璃珠及 / 或球形玻璃珠之至少部分具備同心透明彩色塗層。

【0036】 球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之中值粒徑 D_{50} 。因此，中值粒徑 D_{50} 係基於體積分佈之體積中值。中值粒徑 D_{50} 係球形玻璃珠之群體之一半位於之下的直徑。此體積中值粒徑在此項技術中常常被稱為 D_{v50} 或 $D_{v0.5}$ 。

【0037】 在一較佳實施例中，球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 $25\ \mu\text{m}$ 與 $100\ \mu\text{m}$ 之間、較佳介於 $30\ \mu\text{m}$ 與 $75\ \mu\text{m}$ 之間、更佳介於 $35\ \mu\text{m}$ 與 $50\ \mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} 。

【0038】 在另一較佳實施例中，球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 $5\ \mu\text{m}$ 與 $100\ \mu\text{m}$ 之間(諸如介於 $5\ \mu\text{m}$ 與 $75\ \mu\text{m}$ 之間、介於 $5\ \mu\text{m}$ 與 $50\ \mu\text{m}$ 之間、介於 $5\ \mu\text{m}$ 與 $45\ \mu\text{m}$ 之間、介於 $5\ \mu\text{m}$ 與 $40\ \mu\text{m}$ 之間或介於 5 與 $35\ \mu\text{m}$ 之間)的中值粒徑 D_{50} 。

【0039】 在又一較佳實施例中，球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 $25\ \mu\text{m}$ 與 $150\ \mu\text{m}$ 之間(諸如介於 $50\ \mu\text{m}$ 與 $150\ \mu\text{m}$ 之間、介於 $75\ \mu\text{m}$ 與 $150\ \mu\text{m}$ 之間、介於 $100\ \mu\text{m}$ 與 $150\ \mu\text{m}$ 之間、介於 $110\ \mu\text{m}$ 與 $150\ \mu\text{m}$ 之間或介於 $115\ \mu\text{m}$ 與 $150\ \mu\text{m}$)的中值粒徑 D_{50} 。

【0040】 直徑 D_{10} 及 D_{90} 在此項技術中常常分別被稱為 D_{v10} 或 $D_{v0.1}$ 及 D_{v90} 或 $D_{v0.9}$ 。 D_{10} 直徑係球形玻璃珠之群體之 10% 位於之下的直徑。類似地， D_{90} 直徑係球

形玻璃珠之群體之 90% 位於之下的直徑。

【0041】 藉由雷射繞射量測之球形玻璃珠之粒子大小分佈之跨度係藉由下式定義：

$$\text{跨度} = \frac{D90 - D10}{D50}$$

【0042】 在另外其他較佳實施例中，球形玻璃珠具有利用雷射繞射量測之介於 25 μm 與 100 μm 之間的中值粒徑 D50，及介於 0 與 1 之間、較佳介於 0 與 0.7 之間、更佳介於 0 與 0.5 之間、仍更佳介於 0 與 0.2 之間、甚至更佳介於 0 與 0.1 之間的跨度。在一更佳實施例中，球形玻璃珠具有利用雷射繞射量測之介於 30 μm 與 75 μm 之間的中值粒徑 D50，及介於 0 與 1 之間、較佳介於 0 與 0.7 之間、更佳介於 0 與 0.5 之間、仍更佳介於 0 與 0.2 之間、甚至更佳介於 0 與 0.1 之間的跨度。在一仍更佳實施例中，該等球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 35 μm 與 50 μm 之間的中值粒徑 D50，及介於 0 與 1 之間、較佳介於 0 與 0.7 之間、更佳介於 0 與 0.5 之間、仍更佳介於 0 與 0.2 之間、甚至更佳介於 0 與 0.1 之間的跨度。

【0043】 在另一更佳實施例中，球形玻璃珠具有如利用雷射繞射量測之介於 5 μm 與 35 μm 之間的中值粒徑 D50，及介於 0 與 2 之間(諸如介於 0 與 1.8 之間、介於 0 與 1.5 之間、介於 0 與 1.25 之間及介於 0 與 1 之間，或諸如介於 0.5 與 2 之間、介於 1 與 2 之間及介於 1.25 與 2 之間)的跨度。

【0044】 在另一仍更佳實施例中，球形玻璃珠具有如利用

雷射繞射量測之介於 $10\ \mu\text{m}$ 與 $25\ \mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} ，及介於 0 與 2 之間(諸如介於 0 與 1.8 之間、介於 0 與 1.5 之間、介於 0 與 1.25 之間及介於 0 與 1 之間，或諸如介於 0.5 與 2 之間、介於 1 與 2 之間及介於 1.25 與 2 之間)的跨度。

【0045】 如熟習此項技術者將瞭解，*跨度* = 0 對應於單分散球形玻璃珠。

【0046】 在一較佳實施例中，球形玻璃珠之至少部分半球形地塗佈具有一光反射塗層。一實例為半球形鋁塗層。儘管此係可能的，但提供如本文中所描述之效應並非必不可少的。因此，在一實施例中，球形玻璃珠並不半球形地塗佈有一光反射塗層。

【0047】 在一較佳實施例中，球形玻璃珠之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 25 重量% 至 55 重量%、更佳 26 重量% 至 52 重量%、甚至更佳 27 重量% 至 50 重量%。

【0048】 在實施例中，球形玻璃珠之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 20 重量% 至 55 重量%、20 重量% 至 50 重量%、20 重量% 至 45 重量%、20 重量% 至 40 重量%、20 重量% 至 35 重量%、20 重量% 至 30 重量% 或 20 重量% 至 25 重量%。

【0049】 在其他實施例中，球形玻璃珠之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 22 重量% 至 60 重量%、25 重量% 至 60 重量%、30 重量% 至 60 重量%、35 重量% 至

60 重量%、40 重量%至 60 重量%、45 重量%至 60 重量%、50 重量%至 60 重量%或 55 重量%至 60 重量%。

【0050】 該水性擬塑性膠體組合物之特定應用決定球形玻璃珠之最佳折射率。若該組合物將在乾燥環境中塗覆或塗覆至在乾燥條件下會展示逆向反射性之基材上且其中逆向反射性球形玻璃珠之塗覆層未塗佈一另外層，則在 589 nm 之波長 λ 下量測之球形玻璃珠之折射率可介於 1.8 與 2.8 之間。

【0051】 在一實施例中，如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物包含球形玻璃珠，該等球形玻璃珠具有在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與 2.0 之間的折射率。

【0052】 換言之，若該組合物將在潮濕環境中塗覆或塗覆至在潮濕條件下會展示逆向反射性之基材上或逆向反射性球形玻璃珠之塗覆層未塗佈一或多個另外透明層，則在 589 nm 之波長 λ 下量測之球形玻璃珠之折射率較佳介於 2.0 與 2.8 之間，更佳介於 2.2 與 2.4 之間。在乾燥條件及潮濕條件兩者下會展示逆向反射性之組合物且其中逆向反射性球形玻璃珠之塗覆層經塗佈或未塗佈一或多個另外透明層可包含具有不同折射率且視情況具有不同大小之不同類型之玻璃珠。在一實施例中，如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物包含球形玻璃珠，該等球形玻璃珠具有在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 2.0 與 2.8 之間、較佳介於 2.2 與 2.4 之間的折射率。

【0053】 在另一實施例中，如本文中定義之水性擬塑性膠

體組合物包含至少兩種類型之球形玻璃珠，其中至少一種類型之球形玻璃珠具有在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與低於 2.0 之間的折射率，且至少一種另外類型之球形玻璃珠具有在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 2.0 與 2.8 之間的折射率。

增稠劑

【0054】 該水性擬塑性膠體組合物包含增稠劑。不希望受任何理論限制，咸信，該增稠劑限制或防止該水性擬塑性膠體組合物中之該等球形玻璃珠且視情況其他顆粒物質之下沉及/或沉降。此外，再次不希望受任何理論限制，咸信，該增稠劑使該膠體組合物具備剪切稀化行為。

【0055】 在實施例中，該增稠劑涵蓋不同增稠劑之混合物。在較佳實施例中，該增稠劑由單一增稠劑組成。

【0056】 增稠劑之一個較佳群組為 ASE 聚合物(鹼性膨脹乳液(Alkali Swellable Emulsion))；此等聚合物係使用乳化聚合產生)。ASE 聚合物係基於親水性(甲基)丙烯酸單體與疏水性(甲基)丙烯酸酯單體之平衡，且可以液體形式以大量固體供應。ASE 聚合物依靠自低至高 pH 之變化(中和)來觸發稠化。「觸發」係藉由形成可溶於水中之(甲基)丙烯酸與不可溶於水中之(甲基)丙烯酸酯之近似 50:50 比率而建置於聚合物中。當酸未被中和(低 pH)時，聚合物不可溶於水中且不稠化。當酸被完全中和(高 pH)時，聚合物變得可溶且稠化。ASE 聚合物係以低 pH (< 5)

供應且以高達 35% 之固體維持供應時低黏度 (< 100 cP)。當經受約 7 或更高之 pH 時，ASE 聚合物經由體積排除而使該組合物溶解、膨脹且稠化。稠化程度可與聚合物之分子量有關。因為該等聚合物之效能取決於水吸收及膨脹，所以 ASE 聚合物傾向於分子量非常高，此允許該等 ASE 聚合物有效地稠化。ASE 聚合物產生之流變分佈通常為急劇之剪切稀化(擬塑性)，且因此，ASE 聚合物非常適合於在極低剪切速率下建立高黏度。

【0057】 在一實施例中，ASE 聚合物之親水性單體係選自由(甲基)丙烯酸、馬來酸及其組合組成之群組。

【0058】 在另一實施例中，ASE 聚合物之疏水性單體係選自由(甲基)丙烯酸與 C₁ 至 C₄ 醇之酯、特別地丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯組成之群組。

【0059】 在仍另一較佳實施例中，ASE 聚合物之親水性單體係選自由(甲基)丙烯酸、馬來酸及其組合組成之群組，且 ASE 聚合物之疏水性單體係選自由(甲基)丙烯酸與 C₁ 至 C₄ 醇之酯、特別地丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯組成之群組。

【0060】 在一實施例中，ASE 聚合物為由以下各者組成之共聚物：基於 ASE 聚合物之重量的 10 重量% 至 90 重量% 之基於一或多個親水性單體 A 之重複單元，及 10 重量% 至 90 重量% 之基於一或多個疏水性單體 B 之重複單元，其中單體 A 及單體 B 之量總計為 100 wt%：



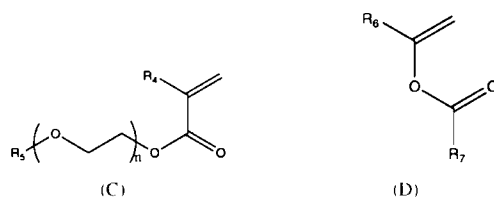
其中 R_1 及 R_2 獨立為氫或甲基且其中 R_3 為 C_1 至 C_4 烷基。

【0061】 增稠劑之另一較佳群組為 H A S E 聚合物(疏水性改質之鹼性膨脹乳液，此等聚合物係使用乳化聚合產生)。H A S E 聚合物為藉由向 A S E 聚合物組合物添加一或多個疏水性締合單體(諸如丙烯酸酯及/或乙烯酯單體)而在 A S E 聚合物化學物質上建立之共聚物。H A S E 聚合物保持其 A S E 對應物之 pH 相依行為，但除了吸收水之外，H A S E 聚合物亦經由疏水性締合而稠化。此機制被稱為締合稠化(即與組合物中之任何疏水性部分締合)。

【0062】 H A S E 聚合物之親水性單體及疏水性單體可與關於 A S E 聚合物描述之相同。較佳疏水性締合單體為(甲基)丙烯酸與 C_8 至 C_{22} 醇之(甲基)丙烯酸酯單體及/或(取代)乙烯醇與 C_8 至 C_{22} 烷基酸之乙烯酯單體。在另一較佳實施例中，該一或多種疏水性締合單體係選自由硬脂醇聚醚-20 甲基丙烯酸酯、山嶺醇聚醚-25 甲基丙烯酸酯、新癸酸乙酯及其組合組成之群組。

【0063】 在一實施例中，H A S E 聚合物為由以下各者組成之共聚物：基於 H A S E 聚合物之重量的 10 重量%至 90 重量%之基於如本文中之前所定義之一或多個親水性單體 A 之重複單元，10 重量%至 90 重量%之基於如本文中之前所定義之一或多個疏水性單體 B 之重複單元，及 0.01 重量%至 2 重量%之基於一或多個疏水性締合單體 C 及/或 D

之重複單元，其中單體 A、單體 B、單體 C 及單體 D 之量總計為 100 wt%：



其中 R_4 為氫或甲基，其中 R_5 為 C_8 至 C_{22} 烷基，其中 n 為 0 至 50 之整數，其中 R_6 為氫或甲基且其中 R_7 為 C_8 至 C_{22} 烷基。

【0064】 增稠劑之又一較佳群組為疏水性改質之乙氧基化胺甲酸乙酯 (Ethoxylated Urethane; HEUR) 聚合物。不同於 ASE 或 HASE 型增稠劑，HEUR 聚合物係非離子的且在任何 pH 下可溶。此溶解性歸因於聚合物之環氧乙烷主幹，環氧乙烷主幹可溶於水且構成聚合物結構之大部分。因此，HEUR 聚合物需要組合物中之疏水性以與環氧乙烷主幹相互作用以賦予結構。

【0065】 ASE 聚合物之實例包括 Rheovis® 1125 (可自 BASF Corporation 獲得)、ACULYN™ 33；ACULYN™ 38、ACUSOL™ 810A、ACUSOL™ 830、ACUSOL™ 835、ACUSOL™ 842 (全部可自 DOW Chemical 獲得) 及 Carbopol® Aqua 30 聚合物 (來自 Lubrizol Corporation)。

【0066】 HASE 聚合物之實例包括 ACULYN™ Excel、ACRYSOL™ TT615、ACULYN™ 22；ACULYN™ 88、ACUSOL™ 801S、ACUSOL™ 805S、

ACUSOL™ 820 及 ACUSOL™ 823 (全部可自 DOW Chemical 獲得)。

【0067】 HEUR 聚合物之實例包括 ACUSOL™ 880、ACUSOL™ 882、ACULYN™ 44 及 ACULYN™ 46N (全部可自 DOW Chemical 獲得)。

【0068】 在又一實施例中，增稠劑係選自由丙烯酸酯類交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物及交聯聚丙烯酸共聚物組成之群組，特別選自來自 Lubrizol Corporation 之 Carbopol® 聚合物產品，諸如 Carbopol® AQUA SF-1 聚合物、Carbopol® AQUA SF-1 OS 聚合物及 Carbopol® Aqua SF-3 聚合物。

【0069】 在仍另一實施例中，增稠劑係選自由液體丙烯酸交聯或共聚物分散液組成之群組。

【0070】 在又一實施例中，增稠劑係選自改質乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟(諸如可自 BYK 獲得之 Aquatix 8421)之非離子水性乳液。

【0071】 在又一實施例中，增稠劑係選自改質脲或脲改質聚醯胺，諸如可自 BYK 獲得之 Rheobyk-420。

【0072】 在一實施例中，增稠劑係選自由以下各者組成之群組：ASE 聚合物、HASE 聚合物、HEUR 聚合物、液體丙烯酸交聯或共聚物分散液、丙烯酸酯類交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改質乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子水性乳液、改質脲或脲改質聚醯胺及其組合。

【0073】 在另一實施例中，增稠劑係選自由以下各者組成之群組：A S E 聚合物、H A S E 聚合物、H E U R 聚合物、液體丙烯酸交聯或共聚物分散液、丙烯酸酯類交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改質乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子水性乳液及其組合。

【0074】 在另一實施例中，增稠劑係選自由以下各者組成之群組：A S E 聚合物、H A S E 聚合物、H E U R 聚合物、液體丙烯酸交聯或共聚物分散液、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物及其組合。

【0075】 在又一實施例中，增稠劑係選自由 A S E 聚合物、H A S E 聚合物及其組合組成之群組。在一實施例中，增稠劑係選自由 A S E 聚合物及其組合組成之群組。在另一實施例中，增稠劑係選自由 H A S E 聚合物及其組合組成之群組。

【0076】 在一較佳實施例中，增稠劑之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 0.20 重量% 至 1.4 重量%、更佳 0.25 重量% 至 1.3 重量%、甚至更佳 0.30 重量% 至 1.2 重量%。

【0077】 在實施例中，增稠劑之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 0.15 重量% 至 1.4 重量%、0.15 重量% 至 1.3 重量%、0.15 重量% 至 1.2 重量%、0.15 重量% 至 1.1 重量%、0.15 重量% 至 1.0 重量%、0.15 重量% 至 0.9 重量%、0.15 重量% 至 0.8 重量%、0.15 重量% 至 0.7 重量%、0.15 重量% 至 0.6 重量%、0.15 重

量%至 0.55 重量%、0.15 重量%至 0.5 重量%或 0.15 重量%至 0.45 重量%。

【0078】 在其他實施例中，增稠劑之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 0.20 重量%至 1.5 重量%、0.25 重量%至 1.5 重量%、0.30 重量%至 1.5 重量%、0.35 重量%至 1.5 重量%、0.40 重量%至 1.5 重量%、0.45 重量%至 1.5 重量%、0.50 重量%至 1.5 重量%、0.55 重量%至 1.5 重量%或 0.6 重量%至 1.5 重量%。

【0079】 該水性擬塑性膠體組合物中之水之量係獨立規定的。若增稠劑係以例如水中之分散液之形式施加，則如本文中之前所定義之增稠劑之量與增稠劑之乾重有關。

其他成分

【0080】 在一較佳實施例中，該一或多種其他成分係選自由以下各者組成之群組：保濕劑、防腐劑、染料、發光劑（諸如磷光劑及螢光劑）、顏料、UV 吸收劑、黏合劑及樹脂、雲母薄片顏料及金屬薄片或粉末。

【0081】 可使用之保濕劑之非限制性實例為 2,3-丙二醇、乙炔乙二醇及丁炔乙二醇。

【0082】 可使用之黏合劑及樹脂之實例為水媒黏合劑及樹脂，諸如黏合劑及樹脂之水性分散液。

【0083】 金屬薄片或粉末可用作為反射性顏料。實例為鋁、青銅、銅、金、銀、錫及鎳薄片，較佳為鋁薄片。薄片之大小通常實質上小於球形玻璃珠之大小。

【0084】 雲母薄片顏料亦可用作為反射性顏料，諸如基於雲母薄片之珠光顏料。

【0085】 在實施例中，該一或多種其他成分之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 0 重量% 至 45 重量%、0 重量% 至 40 重量%、0 重量% 至 35 重量%、0 重量% 至 30 重量%、0 重量% 至 25 重量%、0 重量% 至 20 重量%、0 重量% 至 15 重量%、0 重量% 至 10 重量% 或 0 重量% 至 5 重量%。

【0086】 在其他實施例中，該一或多種其他成分之量係基於該水性擬塑性膠體組合物之總重量之 5 重量% 至 50 重量%、10 重量% 至 50 重量%、15 重量% 至 50 重量%、20 重量% 至 50 重量%、25 重量% 至 50 重量%、30 重量% 至 50 重量%、35 重量% 至 50 重量%、40 重量% 至 50 重量% 或 45 重量% 至 50 重量%。

【0087】 該水性擬塑性膠體組合物中之水之量係獨立規定的。若一或多種其他成分係以例如水中之分散液之形式施加，則如本文中之前所定義之一或多種其他成分之量與該一或多種其他成分之乾重(即不含水之重量)有關。

流變行為

【0088】 水性膠體組合物具有擬塑性行為，此意味著該水性膠體組合物具有剪切稀化行為而不展現屈服點。此意味著該組合物係類膠體的，但仍能夠在靜態/穩定情況下(無剪切)流動，且在增大剪切速率下仍為類膠體的(且能夠流

動)。換言之，水性膠體組合物係類膠體的，但仍然可傾倒。此外，黏度在在靜態/穩定情況被使膠體經受特定之增大剪切速率擾亂時降低(剪切稀化行為)。

【0089】 根據本發明之水性擬塑性膠體組合物較佳特性在於 $\tan(\delta)$ 值，該些 $\tan(\delta)$ 值係利用在 25°C 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測，該等 $\tan(\delta)$ 值在介於 10 Hz 與 0.1 Hz 之間的振盪頻率下低於 1。在較佳實施例中，利用在 25°C 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測之該等 $\tan(\delta)$ 值在介於 10 Hz 與 0.1 Hz 之間的振盪頻率下在 0.1 與 0.9 之間、更佳在 0.2 與 0.8 之間。

【0090】 如熟習此項技術者將瞭解， $\tan(\delta)$ 值係在處於線性黏彈性範圍中之合適剪切應變下量測。

【0091】 如本文中之前所定義，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 。在一較佳實施例中，該第一黏度介於 $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $190\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、更佳介於 $14\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $180\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、甚至更佳介於 $16\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、仍更佳介於 $18\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $120\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、又更佳介於 $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $80\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間。在另一較佳實施例中，該第二黏度介於 $0.05\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、更佳介於 $0.08\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、甚至更佳介於 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $0.8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間、仍更佳介於 $0.12\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 0.7

Pa·s 之間、又更佳介於 0.15 Pa·s 與 0.6 Pa·s 之間、最佳介於 0.2 Pa·s 與 0.5 Pa·s 之間。

【0092】 在仍另一實施例中，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 5 Pa·s 與 50 Pa·s 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 200 倍之間的第二黏度 η_2 。

【0093】 在仍另一實施例中，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 5 Pa·s 與 50 Pa·s 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下介於 0.15 Pa·s 與 0.6 Pa·s 之間、較佳介於 0.2 Pa·s 與 0.5 Pa·s 之間的第二黏度 η_2 。

【0094】 在又一實施例中，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 100 Pa·s 與 200 Pa·s 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 200 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 。

【0095】 在另一實施例中，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 100 Pa·s 與 200 Pa·s 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下介於 0.15 Pa·s 與 0.6 Pa·s 之間、較佳介於 0.2 Pa·s 與 0.5 Pa·s 之間的第二黏度 η_2 。

【0096】 在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下決定之該水性擬塑性膠體組合物之膠體結構及該第一黏度足以使該等球形玻璃珠及可選其他顆粒材料長時間地保持在懸浮液中。 100 s^{-1} 之剪切速率對於(工業)噴塗條件係典型的，該水性擬塑性

膠體組合物能夠在該等條件下塗覆至基材。該第二黏度係在 100 s^{-1} 下量測且足夠低以提供可容易噴塗之水性擬塑性膠體組合物。

【0097】發明人已確認，根據本發明之水性擬塑性膠體組合物在應用 100 s^{-1} 之剪切速率(觸變性測試)之後在相對短之時間段中恢復該第一黏度。此現象對獲得不展示下垂行為之光滑且均質之層非常有利。

【0098】因此，在一較佳實施例中，如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物具有在 0.1 s^{-1} 之剪切速率下之第三黏度 η_3 ，其中該水性擬塑性膠體組合物自包含以下連續步驟之隨後製程之步驟(iii)中之剪切速率減小起在 10 s 內、較佳在 5 s 內、更佳在 2 s 內恢復該第三黏度 η_3 之該值的至少 20% 、較佳至少 30% 、更佳至少 50% 、仍更佳至少 70% ：

(i)使該水性擬塑性膠體組合物經受 0.1 s^{-1} 之剪切速率歷時至少 30 秒且量測該第三黏度 η_3 ；

(ii)使該水性擬塑性膠體組合物經受 100 s^{-1} 之剪切速率歷時 30 秒；

(iii)將該剪切速率減小至 0.1 s^{-1} ；及

(iv)量測隨時間變化之該水性擬塑性膠體組合物之該黏度且將該黏度與該第三黏度 η_3 之該值進行比較

其中該黏度係利用在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測。

【0099】如在本發明之上下文中所使用之用語「在特定時

間內恢復該第三黏度 η_3 之值之至少 $x\%$ 」意味著黏度在彼時間內實際上達到值 $x \cdot \eta_3 / 100$ 。

【0100】 此實施例亦可如下所述地描述。在一較佳實施例中，如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物具有在 0.1 s^{-1} 之剪切速率下之第三黏度 η_3 ，其中該水性擬塑性膠體組合物自包含以下連續步驟之隨後製程之步驟 (iii) 中之剪切速率減小起在 10 s 內、較佳在 5 s 內、更佳在 2 s 內達到、展現或具有為該第三黏度 η_3 之值的至少 20%、較佳至少 30%、更佳至少 50%、仍更佳至少 70% 之第四黏度 η_4 ：

(i) 使該水性擬塑性膠體組合物經受 0.1 s^{-1} 之剪切速率歷時至少 30 秒且量測該第三黏度 η_3 ；

(ii) 使該水性擬塑性膠體組合物經受 100 s^{-1} 之剪切速率歷時 30 秒；

(iii) 將該剪切速率減小至 0.1 s^{-1} ；及

(iv) 量測隨時間變化之該水性擬塑性膠體組合物之第四黏度 η_4 ；

其中該黏度係利用在 25°C 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測。

【0101】 在實施例中，該水性擬塑性膠體組合物自步驟 (iii) 中之剪切速率減小起在 10 s 內恢復該第三黏度 η_3 之值的至少 20%、較佳至少 30%、更佳至少 50%、甚至更佳至少 70%、仍更佳至少 90 wt%。

【0102】 在實施例中，該水性擬塑性膠體組合物自步驟

(iii)中之剪切速率減小起在 5 s 內恢復該第三黏度 η_3 之該值的至少 20%、較佳至少 30%、更佳至少 50%。

【0103】 在實施例中，該水性擬塑性膠體組合物自步驟 (iii)中之剪切速率減小起在 2 s 內恢復該第三黏度 η_3 之該值的至少 20%、較佳至少 30%。

【0104】 自附加之實例將顯而易見，根據本發明之水性擬塑性膠體組合物在自步驟 (iii)中之剪切速率減小起經過某一時間段之後可恢復該第三黏度 η_3 之值的約 100%。

用於製備水性擬塑性膠體組合物之製程

【0105】 一般而言，該水性擬塑性膠體組合物之成分可按任何次序添加。在混合所有成分之後，較佳在介於 15°C 與 30°C 之間的溫度下攪拌或均質化該組合物較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段。在一較佳實施例中，在混合水、球形玻璃珠及任何其他成分之後添加增稠劑。攪拌或均質化較佳在低剪切速率下執行以避免氣泡包括在該水性擬塑性膠體組合物中。

【0106】 如本文中之前所揭示，增稠劑之稠化效應可取決於 pH 之值。因此，用於製備該水性擬塑性膠體組合物之製程可包含調整 pH 之步驟，例如將 pH 調整至介於 6.0 與 11 之間(諸如介於 7.0 與 11 之間、介於 7.0 與 9.5 之間或介於 7.4 與 7.9 之間)的值。能夠使用稀釋之 NaOH 或胺基甲基丙醇中和劑(諸如 AMP Ultra® PC 2000)合適地調整 pH。

【0107】 因此，在本發明之第二態樣中，提供一種用於製備如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向容器添加水、如本文中之前所定義之球形玻璃珠、如本文中之前所定義之增稠劑及如本文中之前定義之可選一或多種其他成分；

(ii) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (i) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段；及

(iii) 視情況在步驟 (ii) 之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值。

【0108】 較佳將步驟 (iii) 中之 pH 調整至介於 7.0 與 9.5 之間的值。

【0109】 然而，添加不同成分亦可在製程之不同階段執行。因此，在本發明之第三態樣中，提供一種用於製備如本文中定義之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向容器添加水、如本文中之前所定義之球形玻璃珠、如本文中之前所定義之增稠劑之至少部分及視情況如本文中之前所定義之一或多種其他成分之部分；

(ii) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (i) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段；

(iii) 視情況在步驟(ii)之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值；

(iv) 向在步驟(ii)或(iii)中獲得之組合物添加如本文中之前所定義之一或多種其他成分之至少部分，視情況添加如本文中之前所定義之增稠劑之部分且視情況添加水；

(v) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟(iv)中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段；及

(vi) 視情況在步驟(v)之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值。

【0110】 較佳將步驟(vi)中之 pH 調整至介於 7.0 與 9.5 之間的值。

【0111】 在實施例中，一方面執行步驟(i)至(iii)與另一方面執行步驟(iv)至(vi)之間的時間可為數天或幾個月或甚至更長時間。

【0112】 用於製備該水性擬塑性膠體組合物之製程亦可涵蓋生產具有如本文中之前所定義之組合物及性質之中間水性擬塑性膠體組合物，然後添加及摻和另一組合物以獲得最終的水性擬塑性膠體組合物，條件為：最終的水性擬塑性膠體組合物仍具有如本文中之前所定義之組合物及性質。

【0113】 因此，在本發明之第四態樣中，提供一種用於製

備如本文中之前所定義之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向容器添加水、如本文中之前所定義之球形玻璃珠、如本文中之前所定義之增稠劑之至少部分及視情況如本文中之前所定義之一或多種其他成分之部分；

(ii) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (i) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段，以獲得具有如本文中之前所定義之水性擬塑性膠體組合物之組成及性質的中間水性擬塑性膠體組合物；

(iii) 視情況在步驟 (ii) 之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值；

(iv) 向在步驟 (ii) 或 (iii) 中獲得之該中間水性擬塑性膠體組合物添加如本文中之前所定義之一或多種其他成分之至少部分，視情況添加如本文中之前所定義之增稠劑之部分且視情況添加水；

(v) 較佳在介於 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下攪拌或均質化在步驟 (iv) 中獲得之混合物，較佳持續介於 5 分鐘與 15 分鐘之間的時段，以獲得該水性擬塑性膠體組合物；及

(vi) 視情況在步驟 (v) 之前或之後調整 pH，較佳調整至介於 6.0 與 11 之間的值、更佳調整至介於 7.0 與 11 之間的值。

【0114】 較佳將步驟 (vi) 中之 pH 調整至介於 7.0 與 9.5

之間的值。

【0115】 在實施例中，一方面執行步驟(i)至(iii)與另一方面執行步驟(iv)至(vi)之間的時間可為數天或幾個月或甚至更長時間。

用於塗佈基材之製程

【0116】 在第五態樣中，本發明係關於一種用逆向反射性層塗佈基材之製程，該製程包含以下步驟：

- a) 提供基材；
- b) 視情況將底漆層塗覆至步驟(a)之該基材；
- c) 將如本文中之前所定義之水性擬塑性膠體組合物噴塗至步驟(a)之該基材上或噴塗至步驟(b)之該經塗底漆基材上，以提供塗佈具有逆向反射性層之基材；
- d) 視情況乾燥在步驟(c)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該基材；及
- e) 視情況用一或多個其他透明塗佈層塗佈在步驟(c)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該基材或在步驟(d)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該經乾燥基材，繼而乾燥或固化。

【0117】 噴塗該水性擬塑性膠體組合物之步驟(c)可包含在一個步驟中噴塗單一層，或在後續噴塗步驟中以一層在另一個層上之方式噴塗多個層。

【0118】 在一實施例中，執行步驟(b)。在步驟(b)中塗覆之該底漆層可例如為包含雲母薄片顏料或金屬薄片或粉末

之彩色底漆層。

【0119】 待塗佈之基材之幾何形狀無論如何不受限制，只要基材能夠藉由噴塗進行塗佈，*即*只要該水性擬塑性膠體組合物之小滴能夠到達基材之表面。在實施例中，基材為平坦的。在其他實施例中，基材為彎曲的。在另外實施例中，基材包含平坦部分及彎曲部分。

【0120】 發明人已確認，該水性擬塑性膠體組合物能夠例如使用工業高速噴塗塗覆至各種基材，從而產生具有極好印刷或塗佈品質（諸如均質性及在廣角下之逆向反射性）之逆向反射性塗佈層。若逆向反射性塗佈層具備一或多個其他透明塗佈層（即執行如本文中之前所定義之用於塗佈一基材之製程之步驟（e）），則獲得具有高光滑度及良好清潔度之逆向反射性層。出乎意料地，此等結果亦可在將該水性擬塑性膠體組合物塗覆至垂直定位之基材之表面時獲得。

【0121】 在較佳實施例中，該基材係選自織物、皮革、金屬、混凝土、橡膠、塑膠、碳纖維及其組合。如本文中所使用之織物涵蓋編織或針織織物織品，諸如棉、聚酯、耐綸、絲、羊毛、黏膠及丙烯酸系物。

【0122】 不管製成基材之材料之類型如何，該基材可選自由以下各者組成之群組：衣服、交通標誌、汽車底盤、自行車框架、道路、鋪面及護軌。

【0123】 可在步驟（e）中使具備根據本發明之逆向反射性塗佈層之基材具備一或多個其他透明塗佈層。此等一或多個

其他透明塗佈層可用以保護該逆向反射性層免於擦傷及/或防潮。此外，該等透明塗佈層可用以使塗佈具有該逆向反射性層之基材具備特定糙面或閃亮/發光外觀。該一或多個其他透明塗佈層可為彩色的。在可選步驟(e)中塗覆的該一或多個其他透明塗佈層可包含隨後固化或乾燥之液體塗佈層、粉末塗佈層或其組合。

【0124】 步驟(c)中之噴塗較佳使用噴槍來執行。在一實施例中，使用推進劑來執行噴塗。在一較佳實施例中，在不使用推進劑之情況下執行噴塗。

【0125】 可選步驟(d)中之乾燥及步驟(f)中之乾燥或固化能夠在環境條件下執行。替代地，該處理可在升高之溫度及/或減小之壓力下執行。

【0126】 在較佳實施例中，該水性擬塑性膠體組合物係以每 m^2 基材 60 g 至 250 g 之量、更佳以每 m^2 基材 80 g 至 225 g 之量、仍更佳以每 m^2 基材 90 g 至 205 g 之量在步驟(c)中塗覆。此等量能夠在單一步驟中噴塗單一層或在後續噴塗步驟中噴塗為一層在另一層上之多個層。

【0127】 在第六態樣中，本發明係關於塗佈具有藉由如本文中之前所定義之製程可獲得之逆向反射性層之基材。塗佈具有該逆向反射性層之該基材能夠具有糙面或光亮外觀。

【0128】 在一較佳實施例中，塗佈具有該逆向反射性層、較佳塗佈具有一或多個其他透明塗佈層之基材(即執行如本文中之前所定義的用於塗佈基材之製程之步驟(e))在與

該經塗佈基材之垂線的介於 0° 與 80° 之間(諸如介於 0° 與 78° 之間, 介於 0° 與 75° 之間, 介於 0° 與 70° 之間, 介於 0° 與 65° 之間, 介於 0° 與 60° 之間, 介於 0° 與 55° 之間, 介於 0° 與 50° 之間, 介於 0° 與 45° 之間, 及介於 0° 與 40° 之間)的任何角度下展示該逆向反射性層之逆向反射。該逆向反射性層之此逆向反射係藉由將火把之射束引導至該逆向反射性層決定, 其中眼睛之視線實質上與火把之射束重合, 且藉由目視決定是否觀測到逆向反射。實驗自相對於經塗佈基材之垂線之零角開始, 此後該角逐漸增大, 直至不再看出逆向反射。

【0129】 因此, 本發明已藉由參考在上文論述的某些實施例加進行描述。將認識到, 此等實施例經受熟習此項技術者熟知之各種修改及替代形式。

【0130】 此外, 為了正確理解本文檔及其申請專利範圍, 將瞭解, 動詞「包含」及其變化形式係以非限制性意義使用以意味著包括跟在該詞之後之項目, 但不排除未明確提及之項目。另外, 以詞「一」引用之元件不排除多於一個之該元件存在之可能性, 除非上下文明顯需要存在一個且僅一個該元件。詞「一」因此通常意味著「至少一個」。

實例

實例 1

【0131】 藉由按以下次序向容器添加環境溫度($\sim 20^\circ\text{C}$)下之成分來製備根據本發明之五種水性擬塑性膠體組合物:

(1) 去礦物質水、(2) 球形玻璃珠、(3) 其他成分、(4) 增稠劑。在必要情況下，添加 AMP Ultra PC 2000 (另一種成分) 以調整 pH。再次在環境溫度下，在約 10 分鐘期間混合所得混合物。不同成分之量在表 1 中列出。使用以下成分。

球形玻璃珠：

【0132】 自 Jianxi Sunflex Light Retroreflective Material Co, Ltd. 獲得之 SFX 2.2，具有在 589 nm 之波長 λ 下量測之約 2.2 之折射率，具有如利用雷射繞射量測之 40.37 μm 之中值粒徑 D50、37.32 μm 之 D10 直徑及 44.11 μm 之 D90 直徑及約 4.5 g/cm^3 之比重。此等球形玻璃珠包含 TiO_2 、 BaO 、 ZnO 及 CaO 。

其他成分

【0133】 自 Kuncai 獲得之 Kuncai Gold Finch 10 至 60 μm ；自 Interpolymer 獲得之雲母 Syntran KL219 CG；自 Ashland Specialty Ingredients 獲得之膜形成聚合物 Optiphen；自 Interpolymer 獲得之防腐劑 Syntran 5778；自 Jungbunzlauer 獲得之膜形成聚合物 Citrofol；自 Worlee 獲得之塑化劑 Worlee Colour Yellow；自 Angus Chemical Company 獲得之顏料 AMP Ultra PC 2000；自 Akzo Nobel 獲得之中和劑 Glitsa® Normaal Gebruik Parketlak Kleurloos；

水媒嵌木地板清漆 Ceta Bever® Schuur & Tuinhuis Beits、Blank Transparant Zijdeglans、Akzo Nobel；自 Akzo Nobel 獲得之水媒染劑 Sikkens AutowaveTM MM 2.0、自 Thor 獲得之用於汽車之水媒底漆 Acticide MBL；防腐劑

增稠劑

【0134】 自 Lubrizol 獲得之 Carbopol® Aqua SF-1、自 BYK 獲得之交聯丙烯酸酯共聚物增稠劑 Aquatix 8421；增稠劑，自 BYK 獲得之改質乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟 Rheobyk-420 之非離子水性乳液、自 BASF 獲得之改質脲增稠劑 Rheovis® AS 1152、自 DOW Chemical 獲得之 ASE 增稠劑 ACULYNTM Excel、HASE 增稠劑

表 1

樣本	T00340	T00345	T00395	T00382	T00397
成分	量[wt.%]	量[wt.%]	量[wt.%]	量[wt.%]	量[wt.%]
水					
水 ⁽¹⁾	34.55	46.54	48.12	49.17	53.10
球形玻璃珠					
SFX 2.2	47.35	29.96	30.98	30.46	28.48
其他成分 ⁽²⁾					
Kuncai Gold Finch 10 至 60 μm	5.27	6.66			
丁烯乙二醇	0.53	0.67			
Syntran KL219 CG	0.57	0.73			
Optiphen	0.32	0.40			
Syntran 5778	9.26	11.91			
Citrofol	1.62	2.00			
Worlee Colour Yellow	0.07	0.11			
AMP Ultra	0.10	0.14			
Glitsa® Normaal Gebruik Parketlax			20.24		

Sikkens Autowave™ MM 2.0				19.12	
Ceta Bever® Schuur & Tuinhuis Beits					17.59
Acticide MBL				0.01	
AMP Ultra PC 2000			0.24		0.21
<i>N</i> -甲基吡咯啉酮 ⁽³⁾				0.60	
小計：成分小計 ⁽²⁾	17.74	22.62	20.48	19.72	17.80
增稠劑					
Carbopol Aqua SF-1	0.36				
Aquatix 8421		0.88			
Rheovis AS 1125			0.42		
Rheobyk-420 ⁽³⁾				0.65	
ACULYN Excel					0.62
小計：增稠劑 ⁽⁴⁾	0.36	0.88	0.42	0.65	0.62
總組合物	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

(1)去礦物質水+來自其他成分之水

(2)其他成分之濃度係基於乾質量。水將單獨列出。

(3) *N*-甲基吡咯啉酮係用於 Rheobyk-420 的溶劑

(4)增稠劑之濃度係基於乾質量。非水性溶劑在「其他成分」下列出，水將單獨列出。

實例 2

【0135】 藉由目視及觸覺檢查樣本是否展示沉降、脫水收縮或分離(相或其他)來量測表 1 中給出之五種水性擬塑性膠體組合物之穩定性。若在目視及觸覺檢查後不會觀測到沉降、脫水收縮及分離，則認為樣本穩定。直接跟在合成後之五種組合物之 pH 及此後之穩定性在表 2 中列出。

表 2

樣本	T00340	T00345	T00395	T00382	T00397
pH	7.77	7.73	8.84	8.60	8.1
穩定性	>49天	>43天	1天	11天	4天

實例 3

【0136】 使用在 25.0 °C 之溫度下具有板對板幾何形狀 (PL40 板) 及 0.5 mm 的間隙距離之 Malvern Kinexus

流變計來量測表 1 中給出之五種組合物之流變行為。

【0137】 利用每十倍 10 個樣本在介於約 0.0001 s^{-1} 與 1000 s^{-1} 之間改變之剪切速率下量測根據本發明之五種水性擬塑性膠體組合物之黏度對剪切速率分佈。黏度對剪切速率分佈在第 1 圖中給出。自第 1 圖可推斷，所有水性擬塑性膠體組合物展示剪切稀化行為。在零剪切速率極限中之黏度對剪切速率分佈之形式暗示該等組合物不具屈服點。該五種水性擬塑性膠體組合物全部可傾倒。

【0138】 藉由隨後應用三個剪切速率區間及藉由量測隨時間變化之黏度來執行觸變性測試。在第一區間中，在介於約 30 秒與 60 秒之間期間應用 0.1 s^{-1} 之剪切速率且以 2 秒之採樣間隔量測黏度。在第二區間中，剪切速率增大至 100 s^{-1} 且在 30 秒期間以 2 秒之採樣間隔量測黏度。在第三區間中，剪切速率減小至 0.1 s^{-1} 且在 600 秒期間以 1 秒之採樣間隔量測黏度。第 2 圖描繪第 1 圖之五種水性擬塑性膠體組合物之觸變行為。自第 2 圖可推斷，該等水性擬塑性膠體組合物在自第三區間開始起之幾秒內全部恢復在第一區間下量測之黏度之至少 50%。此外，該等水性擬塑性膠體組合物能夠恢復第一區域之黏度之值之約 100%。

【0139】 另外，執行掃頻測試以評估水性擬塑性膠體組合物中之四種之黏彈行為。利用每十倍 10 個樣本在處於線性黏彈性範圍中之合適剪切應變下及在於 10 Hz 與 0.1 Hz 之間變化的振盪頻率下量測損耗模數 G'' 、儲存模數 G' 及

$\tan(\delta)$ 。結果在第 3 圖中呈現。該等 $\tan(\delta)$ 值在振盪頻率之範圍上全部低於 1，此指示類膠體行為，此係因為彈性行為支配黏性行為。

實例 4

【0140】 使用具有 1.3 mm 之噴嘴之噴槍 (DeVILBISS HVLP, DV1-C1 Plus) 在 2.2 巴之壓力下以每 m^2 基材約 130 g 之量將在實例 1 中描述之五種水性擬塑性膠體組合物塗覆至垂直定位之平坦金屬測試板 (10 x 15 cm)。在環境溫度下風乾噴塗之層。在乾燥之後，獲得在光滑度及均質性方面具有很好品質之視覺上吸引人之逆向反射性層。因此，不引起例如下垂或非均勻層的至垂直定位之基材上之工業噴塗係可能的。

【0141】 用透明反應性 Sikkens® Aerodry 2 組分噴漆 (Akzo Nobel) 進一步塗佈塗佈具有五種水性擬塑性膠體組合物之金屬測試板且隨後固化。所得逆向反射性層的逆向反射係藉由將火把之射束引導至該逆向反射性層來決定，其中眼睛之視線實質上與火把之射束重合，且藉由目視決定是否觀測到逆向反射。實驗自相對於經塗佈基材之垂線之零角開始，此後該角逐漸增大，直至不再看出逆向反射。塗佈具有逆向反射性層的基材在與該經塗佈基材之垂線的介於 0° 與 80° 之間的所有角度下展示出該逆向反射性層之明顯逆向反射。

實例 5

【0142】 使用以 10 rpm 旋轉之 #5 心軸利用布氏黏度計來量測實例 1 之表 1 中之該等組合物之黏度。結果在表 3 中給出。

表 3：約 20 °C 下的使用以 10 rpm 旋轉之 #5 心軸之布氏黏度

樣本	黏度
T00340	2.4 Pa·s
T00345	2.0 Pa·s
T00395	1.4 Pa·s
T00382	5.8 Pa·s
T00397	6.0 Pa·s

【0143】 使用以 10 rpm 旋轉之 #5 心軸之所得布氏黏度因此介於 1.4 Pa 與 6 Pa 之間，此遠低於如在 WO 00/42113 A1 中揭示之絲網印刷(墨水)所需之較低值。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.01 s^{-1} 之剪切速率下介於 $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 與 $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之間的第一黏度 η_1 及在 100 s^{-1} 之剪切速率下比該第一黏度低介於 10 倍與 1000 倍之間的第二黏度 η_2 ，其中該水性擬塑性膠體由基於該組合物之總重量之以下各者組成：

- 15 重量%至 60 重量%之水；

- 20 重量%至 60 重量%之球形玻璃珠，該等球形玻璃珠具有利用雷射繞射量測之介於 $5\text{ }\mu\text{m}$ 與 $150\text{ }\mu\text{m}$ 之間的中值粒徑 D_{50} ，及在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 1.8 與 2.8 之間的折射率，其中視情況，該等球形玻璃珠之至少部分半球形地塗佈具有光反射塗層；

- 0.15 重量%至 1.5 重量%之增稠劑；及

- 0 重量%至 50 重量%之一或多種其他成分；

其中該黏度係利用在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測。

【請求項2】 如請求項1所述之水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物具有在 0.1 s^{-1} 之剪切速率下之第三黏度 η_3 ，其中該水性擬塑性膠體組合物自包含以下連續步驟之隨後製程之步驟(iii)中之剪切速率減小起在 10 s 內恢復該第三黏度 η_3 之值的至少 20%：

(i)使該水性擬塑性膠體組合物經受 0.1 s^{-1} 之剪切速率歷時至少 30 秒且量測該第三黏度 η_3 ；

(ii) 使該水性擬塑性膠體組合物經受 100 s^{-1} 之剪切速率歷時 30 秒；

(iii) 將該剪切速率減小至 0.1 s^{-1} ；及

(iv) 量測隨時間變化之該水性擬塑性膠體組合物之該黏度；

其中該黏度係利用在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測。

【請求項 3】 如請求項 1 或 2 所述之水性擬塑性膠體組合物，其中利用在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之溫度下具有板對板幾何形狀及 0.5 mm 的間隙距離之流變計量測之在介於 10 Hz 與 0.1 Hz 之間的振盪頻率下之 $\tan(\delta)$ 值低於 1。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之水性擬塑性膠體組合物，其中該等球形玻璃珠具有在 589 nm 之波長 λ 下量測之介於 2.0 與 2.8 之間的折射率。

【請求項 5】 如請求項 1 所述之水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物包含基於該水性擬塑性膠體組合物之該總重量之 0.20 重量% 至 1.4 重量% 之該增稠劑。

【請求項 6】 如請求項 1 所述之水性擬塑性膠體組合物，其中該增稠劑係選自由以下各者組成之群組：ASE 聚合物、HASE 聚合物、HEUR 聚合物、液體丙烯酸交聯或共聚物分散液、丙烯酸酯類交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改質乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子水性乳液、改質脲或脲改質聚醯胺及其

組合。

【請求項7】 如請求項1所述之水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物穩定至少1天，其中若在目視及觸覺檢查後不會觀測到沉降、脫水收縮及分離，則認為該組合物穩定。

【請求項8】 如請求項1所述之水性擬塑性膠體組合物，該水性擬塑性膠體組合物為墨水、漆或塗料配方。

【請求項9】 一種用於製備如請求項1至8中任一項所述之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向一容器添加水、該等球形玻璃珠、該增稠劑及該可選一或多種其他成分；

(ii) 攪拌或均質化在步驟(i)中獲得之混合物；及

(iii) 視情況在步驟(ii)之前或之後調整pH。

【請求項10】 一種用於製備如請求項1至8中任一項所述之水性擬塑性膠體組合物之製程，該製程包含以下步驟：

(i) 向一容器添加水、該等球形玻璃珠、該增稠劑之至少部分及視情況該一或多種其他成分之部分；

(ii) 攪拌或均質化在步驟(i)中獲得之混合物；

(iii) 視情況在步驟(ii)之前或之後調整pH；

(iv) 向在步驟(ii)或(iii)中獲得之組合物添加該一或多種其他成分之至少部分，視情況添加該增稠劑之部分且視情況添加水；

(v) 攪拌或均質化在步驟(iv)中獲得之混合物；及

(vi) 視情況在步驟(v)之前或之後調整 pH。

【請求項 11】一種用逆向反射性層塗佈基材之製程，該製程包含以下步驟：

a) 提供一基材；

b) 視情況將一底漆層塗覆至步驟(a)之該基材；

c) 將如請求項 1 至 8 中任一項所述之水性擬塑性膠體組合物噴塗至步驟(a)之該基材上或噴塗至步驟(b)之該經塗底漆基材上，以提供塗佈具有一逆向反射性層之一基材；

d) 視情況乾燥在步驟(c)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該基材；及

e) 視情況用一或多個其他透明塗佈層塗佈在步驟(c)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該基材或在步驟(d)中獲得之塗佈具有該逆向反射性層之該經乾燥基材，繼而乾燥或固化。

【請求項 12】如請求項 11 所述之製程，其中在步驟(c)中使用一噴槍將該水性擬塑性膠體組合物塗覆至該基材。

【請求項 13】一種基材，該基材塗佈具有藉由如請求項 11 或 12 所述之製程可獲得之逆向反射性層。

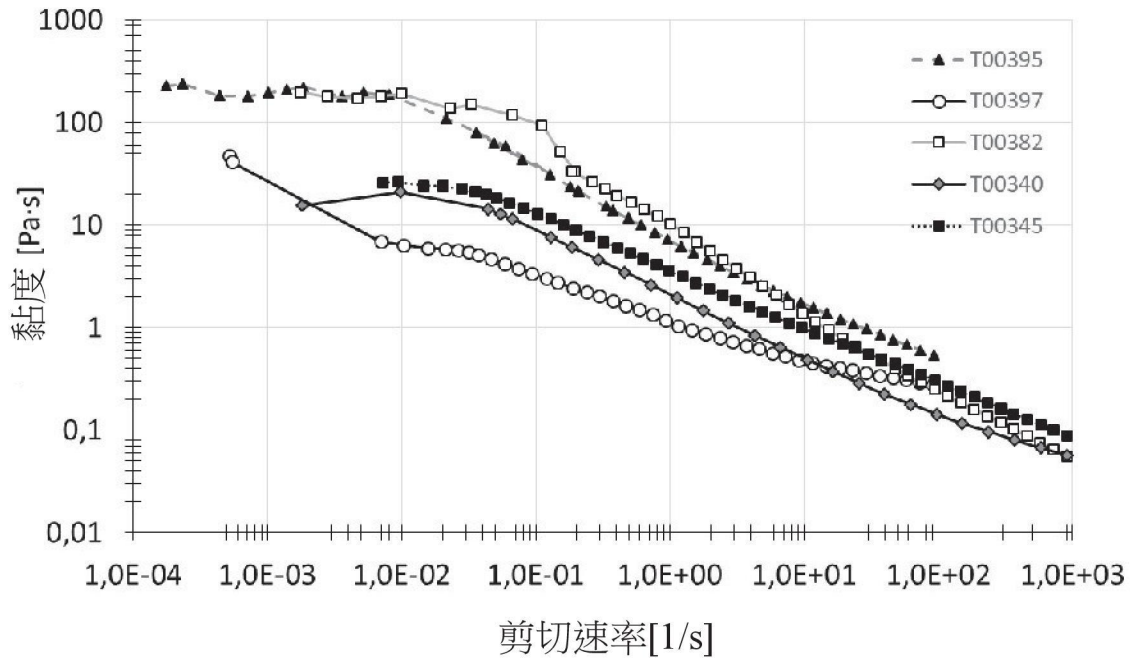
【請求項 14】一種基材，該基材塗佈具有如請求項 13 所述之逆向反射性層塗佈，該基材具有糙面或光亮外觀。

【請求項 15】一種基材，該基材塗佈具有如請求項 13 或

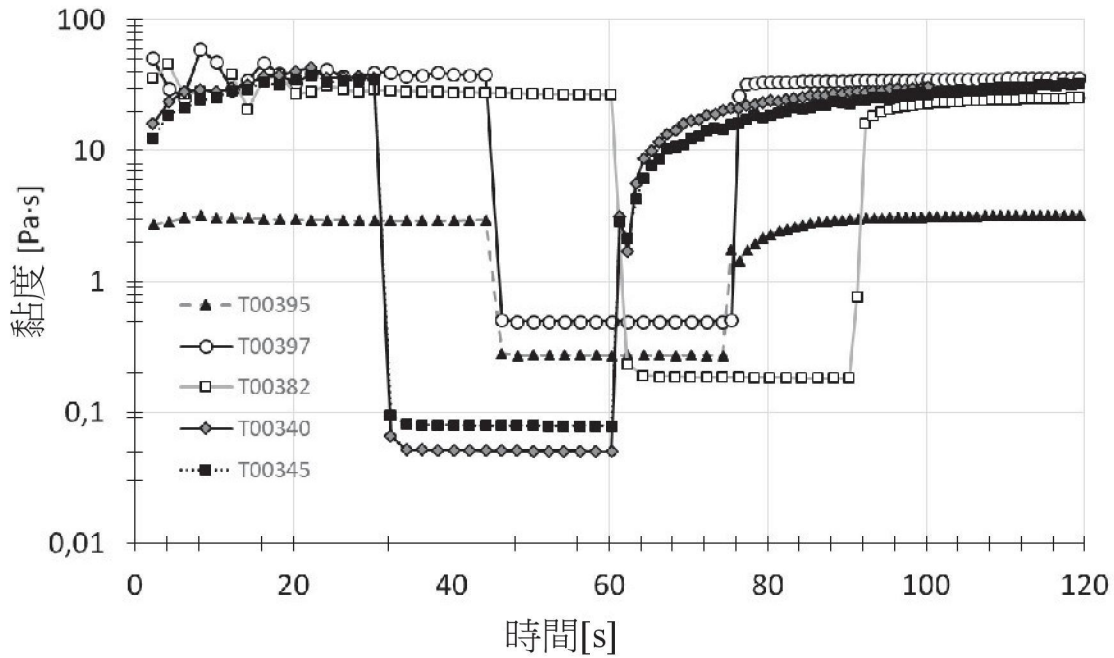
14 所述之逆向反射性層，在與該經塗佈基材之垂線的介於 0° 與 80° 之間之任何角度下展示該逆向反射性層之逆向反射。

【發明圖式】

第1圖



第2圖



第3圖

