



(21) 申請案號：111117980

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 13 日

(51) Int. Cl. :

C03C12/02 (2006.01)

C09D1/00 (2006.01)

C09D7/40 (2018.01)

C09D7/43 (2018.01)

C09D7/61 (2018.01)

C09D11/03 (2014.01)

C09D11/037 (2014.01)

C09D5/00 (2006.01)

B05D1/02 (2006.01)

B05D3/02 (2006.01)

B05D5/06 (2006.01)

G02B5/128 (2006.01)

(30) 優先權：2021/05/18

歐洲專利局

21174399.2

(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

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 76 頁

(54) 名稱

用於大型表面工業 3D 噴塗的逆向反射組成物

(57) 摘要

本發明提供一種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，基於該組成物之總重量，該組成物由以下項組成：

- 15 - 75 重量%之溶劑；
- 1 - 85 重量%之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之中位粒徑 D50 為 1 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.5 與 2.8 之間，其中視情況地該等球形玻璃珠之至少一部分經光反射塗層半球形塗覆；
- 0.05 - 2.5 重量%之一或多種增稠劑；及
- 0.20 - 4.5 重量%之合成顏料片，其平均直徑為 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間，厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10；
- 0 - 2 重量%之除合成顏料片(A)、(B)及(C)之外的一或多種顏料片或顆粒(D)；
- 0 - 30 重量%之一或多種其他成分，其中該等合成顏料片(A)、(B)及(C)以及該等一或多種顏料片或顆粒(D)之組合量為 0.20 與 4.5 重量%之間。

The invention provides a retroreflective ink, coating or paint composition consisting, based on the total weight of the composition, of:

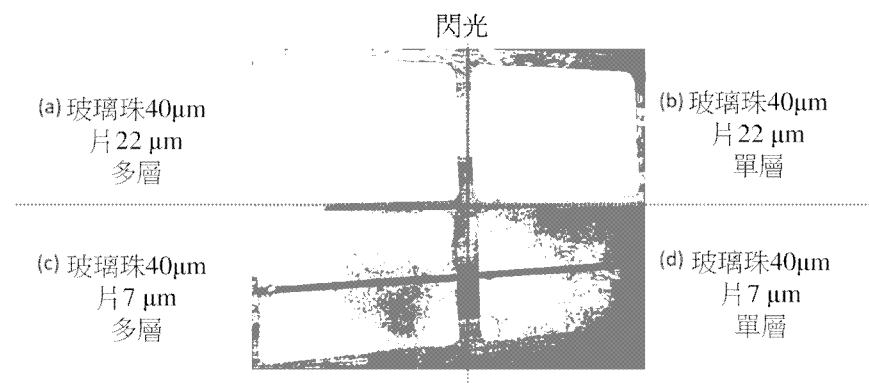
- 15 - 75 wt.% of solvent;
- 1 - 85 wt.% of spherical glass beads having a median particle diameter D50, as measured with laser diffraction, between 1 and 150  $\mu\text{m}$ , and a refractive index, measured at a wavelength  $\lambda$  of 589 nm, between

1.5 and 2.8, wherein optionally at least part of the spherical glass beads are hemispherically coated with a light-reflective coating;

- 0.05 - 2.5 wt.% of one or more thickeners; and
- 0.20 - 4.5 wt.% of synthetic pigment flakes having an average diameter between 1 and 75  $\mu\text{m}$ , a thickness smaller than 1  $\mu\text{m}$  and an aspect ratio (flake diameter/thickness) of at least 10;
- 0 - 2 wt.% of one or more pigment flakes or particles (D) other than synthetic pigment flakes (A), (B) and (C);
- 0 - 30 wt.% of one or more further ingredients, wherein the combined amount of the synthetic pigment flakes (A), (B) and (C) and the one or more pigments flakes or particles (D) is between 0.20 and 4.5 wt.%.

指定代表圖：

第2圖





## 【發明摘要】

【中文發明名稱】用於大型表面工業 3D 噴塗的逆向反射組成物

【英文發明名稱】RETROREFLECTIVE COMPOSITION FOR INDUSTRIAL 3D  
SPRAYING OF LARGE SURFACES

### 【中文】

本發明提供一種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，基於該組成物之總重量，該組成物由以下項組成：

- 15 - 75 重量% 之溶劑；
- 1 - 85 重量% 之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 1 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.5 與 2.8 之間，其中視情況地該等球形玻璃珠之至少一部分經光反射塗層半球形塗覆；
- 0.05 - 2.5 重量% 之一或多種增稠劑；及
- 0.20 - 4.5 重量% 之合成顏料片，其平均直徑為 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間，厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10；
- 0 - 2 重量% 之除合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 之外的一或多種顏料片或顆粒 (D)；
- 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分，其中該等合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 以及該等一或多種顏料片或顆粒 (D) 之組合量為 0.20 與 4.5 重量% 之間。

## 【英文】

The invention provides a retroreflective ink, coating or paint composition consisting, based on the total weight of the composition, of:

- 15 - 75 wt.% of solvent;
- 1 - 85 wt.% of spherical glass beads having a median particle diameter D50, as measured with laser diffraction, between 1 and 150  $\mu\text{m}$ , and a refractive index, measured at a wavelength  $\lambda$  of 589 nm, between 1.5 and 2.8, wherein optionally at least part of the spherical glass beads are hemispherically coated with a light-reflective coating;
- 0.05 - 2.5 wt.% of one or more thickeners; and
- 0.20 - 4.5 wt.% of synthetic pigment flakes having an average diameter between 1 and 75  $\mu\text{m}$ , a thickness smaller than 1  $\mu\text{m}$  and an aspect ratio (flake diameter/thickness) of at least 10;
- 0 - 2 wt.% of one or more pigment flakes or particles (D) other than synthetic pigment flakes (A), (B) and (C);
- 0 - 30 wt.% of one or more further ingredients, wherein the combined amount of the synthetic pigment flakes (A), (B) and (C) and the one or more pigments flakes or particles (D) is between 0.20 and 4.5 wt.%.

【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】用於大型表面工業 3D 噴塗的逆向反射組成物

【英文發明名稱】RETROREFLECTIVE COMPOSITION FOR INDUSTRIAL 3D  
SPRAYING OF LARGE SURFACES

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物及其製備方法。本發明進一步關於一種用於使用該逆向反射油墨、塗料或油漆塗覆具有逆向反射層之基板的方法及藉由該方法可獲得之具有逆向反射層之基板。

### 【先前技術】

【0002】 逆向反射油漆、油墨及塗料用於多種應用。例如，改善道路標誌、道路編號標示、紡織品、汽車等在黑暗條件下之可見性。油漆、油墨及塗料通常藉由添加具有比折射指數之球形玻璃珠來提供有逆向反射性質。逆向反射藉由入射光透過球形玻璃珠之上表面折射、自球形玻璃珠之下側表面發生內部折射及光在離開球形玻璃珠之上表面從而行進回衝擊光所來之方向時發生後續折射的串聯作用來發生。

【0003】 WO 2004/017104 A2 揭示了逆向反射組成物，其包含逆向反射微球、黏合劑系統及包含基於逆向反射組

成物約2重量%至約5重量%之量的至少兩種觸變減黏劑的觸變性共混物。逆向反射組成物旨在用作油漆、油墨及塗料且使用具有推進劑之氣溶膠施用器施用於基板。

**【0004】** WO 01/16223 A1 係關於用於印刷在紡織品上之逆向反射油墨。WO 01/16223 A1 之單個實例揭示了網版印刷油墨。網版印刷油墨不適用於專業或工業(高速)噴塗。熟悉印刷技藝者通常已知，網版印刷油墨及用於專業或工業(高速)噴塗之油墨之流變特性根本上不同，因為用於將它們施用於基板之技術根本上不同。

**【0005】** WO 00/42113 A1 係關於逆向反射油墨，其包含液體載劑介質中之微珠。油墨預期用於在紡織品上網版印刷。

**【0006】** WO 2003/016964 A2 係關於逆向反射塗料系統及在基板上提供塗料系統之方法。該方法包括以下步驟：  
(a) 將提供顏色之組成物施用於基板，從而形成提供顏色之組成物之未固化膜層；及  
(b) 將至少部分透明的透明塗料組成物以濕中濕技法施用於提供顏色之組成物之未固化膜層，從而在提供顏色之組成物之未固化膜層上形成透明塗料組成物之未固化膜層；其中提供顏色之組成物及透明塗料組成物中之至少一者為可交聯的，且提供顏色之組成物及透明塗料組成物中之至少一者包含在基板上提供逆向反射塗料系統之逆向反射微球。著色底塗料組成物包含基於100重量份之著色底塗料

組成物 5 至 40 重量份之顏料，例如片狀鋁顏料，諸如 8 至 25 重量份。

**【0007】** 如熟悉此項技藝者通常瞭解的，當欲塗覆或塗漆基板時，將提供跨越整個表面之塗料或油漆之預期作用，不論基板或其表面上是否不均勻。明顯，若欲向基板提供逆向反射性質，將實現跨越整個表面之均勻逆向反射性。同樣，若欲向基板提供有色塗料或油漆層，則需要存在於欲塗覆或塗漆之基板上之色差不再透過有色塗料或油漆層可見，亦即，有色塗料或油漆層應為足夠不透明的。在下文中，術語『足夠不透明的』將替換為『具有足夠覆蓋率』或『具有足夠隱藏能力』。在本發明之上下文中，該三種術語係關於當施用於基板上時掩蔽存在於基板表面上之任何色差的油墨、油漆或塗料調配物。如熟悉此項技藝者通常已知的，顏色不均勻問題在大基板諸如需要塗漆或塗覆之汽車車身上十分常見。

**【0008】** 本發明人發現，包含顏料及逆向反射球形玻璃珠之現有技術塗料或油漆之逆向反射性質及覆蓋率性質在獲得足夠覆蓋率通常所需要之顏料之量在很大程度上減少或甚至完全破壞逆向反射性質方面存在衝突。

**【0009】** WO 2003/016964 A2 之圖 4 揭示了具有鋁顏料之塗料系統，其中逆向反射微球設置於著色底塗料膜層中。如上所解釋的，WO 2003/016964 A2 教導的是，著色底塗料組成物包含基於 100 重量份之著色底塗料組成物 5 至 40 重量份之顏料，例如片狀鋁顏料，諸如 8 至 25 重量

份。如所附實例所示，本發明人發現在其中設置逆向反射微球之底塗料組成物中使用至少5重量份之顏料對底塗料膜層之逆向反射性質具有有害作用。

**【0010】** 此問題可以藉由首先施用包含提供足夠覆蓋率之量之顏料的底層並接著在底層底部施用包含逆向反射球形玻璃珠之第二層來解決。WO2003/016964A2之第1圖及段落[00043]-[00046]中之實例揭示了例如一種逆向反射塗料系統，其包含設置於著色底塗料膜層與透明塗料膜層之間的中間塗料膜層中之逆向反射微球。然而，此解決方案需要一種在以下方面不佳之製造方法，其包括後續用不同組成物塗漆或塗覆之步驟。

**【0011】** 需要在儲存期穩定且仍可較佳使用專業或工業(高速)噴塗易於施用於多種基板從而產生具有良好覆蓋率之逆向反射層或塗層的逆向反射油墨、塗料或油漆組成物。

**【0012】** 因此，本發明之目標為提供具有足夠穩定性或儲存期並可較佳使用專業或工業(高速)噴塗專業或工業地施用於多種基板之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物。

**【0013】** 本發明之另一目標為提供可較佳使用專業或工業(高速)噴塗專業或工業施用於多種基板從而產生具有良好覆蓋率之逆向反射層或塗層的逆向反射油墨、塗料或油漆。

**【0014】** 本發明之又另一目標為提供一種用於較佳使用專業或工業(高速)噴塗在大型表面上諸如汽車車身上產生具有高覆蓋率之逆向反射層的簡化方法。

**【發明內容】**

**【0015】** 本發明人出乎意料地確定，一或多種目標可藉由使用包含逆向反射球形玻璃珠及減少量之呈具有比尺寸之片形式之顏料的油墨、塗料或油漆組成物來達成。

**【0016】** 因此，在第一態樣中，本發明提供一種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，基於該組成物之總重量，該組成物由以下項組成：

- 15 - 75 重量% 之溶劑；
- 1 - 85 重量% 之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之中位粒徑 D50 為 1 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.5 與 2.8 之間；
- 0.05 - 2.5 重量% 之一或多種增稠劑；及
- 0.20 - 4.5 重量% 之合成顏料片，其平均直徑為 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間，厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10，其中該等合成顏料片選自(A)、(B)、(C)或其組合；  
(A) 金屬片或合成雲母片，其視情況塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；  
(B) 包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、玻璃、陶瓷、石墨及雲母小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、

金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

(C) 包含摻雜有選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及氧化鐵組成之群之一或多種組分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

- 0 - 2 重量% 之除合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 之外的一或多種顏料片或顆粒 (D)；

- 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分，

其中合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 以及一種或多種顏料片或顆粒 (D) 之組合量為 0.20 重量% 與 4.5 重量% 之間，較佳為 0.20 重量% 與 4.0 重量% 之間。

**【0017】** 本發明人發現此組成物可以例如使用專業或工業 (高速) 噴塗施用於各種基板，從而產生具有優異覆蓋率之逆向反射塗料層。不希望受到任何理論束縛，本發明人假設合成顏料片之平均 (表面) 直徑的 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間諸如 5 與 50  $\mu\text{m}$  之間的比範圍及其光滑表面積提供了足夠覆蓋率，而不會適當減少反射。覆蓋率改善通常表明逆向反射性較小。然而，據信合成顏料片之光滑表面積之反射再次改善逆向反射性。不希望受到任何理論約束，本發明人進

一步假設，合成顏料片之非常有限厚度(大約可見光之波長)進一步造成逆向反射性質。

**【0018】** 本發明人進一步確定，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物可以施用於各種基板，從而產生具有優異顏色感知之逆向反射塗料層，該顏色感知類似於不具有逆向反射性質之油墨、塗料或油漆組成物之顏色感知。

**【0019】** 在第二態樣中，本發明係關於一種用於用逆向反射層塗覆基板之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供一基板；
- b) 視情況將底漆層施用於步驟(a)之基板；
- c) 視情況但並非較佳地，將著色底層施用於步驟(a)之基板或步驟(b)之底漆層；
- d) 將如上文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物噴塗到步驟(a)之基板或步驟(b)或(c)之層上，其量提供了 $0.25$ 與 $30\text{ g/m}^2$ 之間的組合量之合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)；
- e) 將塗覆有步驟(d)中獲得之逆向反射層之基板乾燥並固化；及
- f) 視情況用一或多種另外透明的塗料層塗覆塗覆有步驟(e)中獲得之逆向反射層的經乾燥基板，隨後乾燥或固化。

**【0020】** 在第三態樣中，本發明係關於塗覆有逆向反射層的基板，其可藉由如本文所定義之用於塗覆基板之方法獲得。

## 定義

【0021】 在本發明之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之背景下，術語『剪切稀釋行為』係關於當使最初處於靜止狀態下之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物經歷剪切速率時黏度之減少。

【0022】 如本文所用，術語『顏料』係指微粒著色劑，諸如球形部分或片。它們不溶於所用黏合劑或溶劑中。

【0023】 如本文所用，術語『染料』係指可以分子地溶解於所用黏合劑或溶劑中之著色劑。

【0024】 如本文所用，術語『著色劑』係指包括顏料以及染料。

【0025】 如本文所用，術語『鈦低價氧化物』係指具有式  $Ti_nO_{2n-1}$  之鈦氧化物化合物，其中  $n$  為大於 1 之整數。

## 【圖式簡單說明】

【0026】 第 1 圖展示了在正常光照條件下逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之覆蓋率。第 2 圖展示了在施加火炬光(『閃光』)下逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之覆蓋率及逆向反射性。

## 【實施方式】

【0027】 在第一態樣中，本發明係關於一種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，基於該組成物之總重量，該組成物由以下項組成：

- 15 - 75 重量% 之溶劑；
- 1 - 85 重量% 之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之中位粒徑 D50 為 1 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.5 與 2.8 之間；
- 0.05 - 2.5 重量% 之一或多種增稠劑；及
- 0.20 - 4.5 重量% 之合成顏料片，其平均直徑為 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間，厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10，其中該等合成顏料片選自(A)、(B)、(C)或其組合；  
(A) 金屬片或合成雲母片，其視情況塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群之一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；  
(B) 包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、玻璃、陶瓷、石墨及雲母小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群之一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；  
(C) 包含摻雜有選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及氧化鐵組成之群之一或多種組分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群之一或多種組分

之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

- 0 - 2 重量% 之除合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 之外的一或多種顏料片或顆粒 (D)；

- 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分，

其中合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 以及一種或多種顏料片或顆粒 (D) 之組合量為 0.20 重量% 與 4.5 重量% 之間，較佳為 0.20 重量% 與 4.0 重量% 之間。

**【0028】** 在一非常較佳實施例中，第一態樣係關於一種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，基於該組成物之總重量，該組成物由以下項組成：

- 15 - 68 重量% 之溶劑；

- 10 - 50 重量% 之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 5 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.5 與 2.8 之間；

- 0.05 - 2.5 重量% 之一或多種增稠劑；及

- 0.20 - 4.5 重量% 之合成顏料片，其平均直徑為 5 與 50  $\mu\text{m}$  之間，厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比 (片直徑 / 厚度) 為至少 10，其中該等合成顏料片選自 (A)、(B)、(C) 或其組合；(A) 金屬片或合成雲母片，其視情況塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

(B) 包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、玻璃、陶瓷、石墨及雲母小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群之一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

(C) 包含摻雜有選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及氧化鐵組成之群之一或多種組分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群之一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

• 0 - 2 重量% 之除合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 之外的一或多種顏料片或顆粒 (D)；

• 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分，

其中合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 以及一種或多種顏料片或顆粒 (D) 之組合量為 0.20 重量% 與 4.5 重量% 之間，較佳為 0.20 重量% 與 4.0 重量% 之間。

**【0029】** 在較佳實施例中，逆向反射油墨、塗料或油漆保持穩定達至少 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，其中該組成物若在目視及觸覺檢查時可能未觀測到沉澱、凝析及分離，則被視為穩定的。在較佳實施例中，逆向反

射油墨、塗料或油漆組成物保持噴塗穩定達至少24小時。組成物若未經預混合即噴塗，則被視為噴塗穩定的。

## 溶劑

【0030】 在一實施例中，溶劑為水性溶劑或水。如本文所用，術語『水性溶劑』係指包含水基性溶劑之重量至少70重量%之溶劑，較佳至少80重量%之水，更佳至少90重量%之水，甚至更佳至少95重量%之水，諸如至少96重量%、至少97重量%及至少98重量%。水性溶劑中之其餘溶劑未特別受限，但通常為水混溶性有機溶劑，諸如醇(例如，甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、二級丁醇、三級丁醇、戊醇、己醇、環己醇)、多元醇(例如，乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇或硫二甘醇)、甘醇衍生物諸如醚或酯(例如，乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、乙二醇二乙酸酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚或乙二醇單苯醚)、胺(例如，乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺、*N*-乙基二乙醇胺、嗎啉、*N*-乙基嗎啉、乙二胺、二亞乙基三胺、三亞乙基四胺、聚乙烯亞胺或四甲基丙二胺)、醯胺(例如，甲醯胺、*N,N*-二甲基甲醯胺或*N,N*-二甲基乙醯胺)、二甲亞砷、環丁砷、2-吡咯啉酮、*N*-甲基-2-吡咯啉酮、*N*-乙

烯基 - 2 - 吡咯啉酮、2 - 噁唑啉酮、1,3 - 二甲基 - 2 - 咪唑二酮、乙腈、丙酮及其組合。

**【0031】** 在另一個實施例中，溶劑為有機溶劑或有機溶劑之混合物。較佳有機溶劑選自由以下組成之群：脂肪族及芳香族溶劑、酮、酯、乙二醇醚、醇、鹵化烴及其組合。非常較佳之有機溶劑選自由以下項所組成之群：二甲苯(異構物之混合物)、甲苯、乙基苯、石腦油、1,2,4 - 三甲基苯、三甲苯、正丙基苯、乙酸異戊酯、乙酸正丁酯、(2 - 甲氧基甲基乙氧基)丙醇、2 - 丁氧基乙基乙酸酯、2 - 甲基丁基乙酸酯、異丁醇、1 - 丁醇、1 - 乙氧基丙烷 - 2 - 醇、2,6 - 二甲基 - 4 - 庚酮、2 - 甲氧基 - 1 - 甲基乙基乙酸酯、4,6 - 二甲基 - 庚烷 - 2 - 酮、4 - 甲基 - 2 - 戊酮、1 - 甲氧基 - 2 - 丙醇、1 - 甲氧基 - 2 - 丙基乙酸酯、2 - (2 - 丁氧基乙氧基)乙醇、2 - 丁氧基乙醇、5 - 甲基己烷 - 2 - 酮、乙酸乙酯及其組合。

**【0032】** 在一非常較佳實施例中，基於組成物之總重量，溶劑之量為 15 - 68 重量%。

**【0033】** 在實施例中，基於組成物之總重量，溶劑之量為 20 - 68 重量%、30 - 68 重量%、40 - 68 重量%、50 - 68 重量% 或 52 - 68 重量%。

**【0034】** 在其他實施例中，基於組成物之總重量，一或多種其他成分之量為 25 - 67 重量%、35 - 66 重量% 或 45 - 65 重量%。

【0035】 在實施例中，基於組成物之總重量，溶劑之量為 20 - 75 重量%、30 - 75 重量%、40 - 75 重量%、50 - 75 重量% 或 52 - 75 重量%。

### 球形玻璃珠

【0036】 如上文所定義，球形玻璃珠在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.5 與 2.8 之間。

【0037】 在一較佳實施例中，球形玻璃珠在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為：

(a) 2.0 與 2.8 之間，較佳為 2.1 與 2.4 之間；或

(b) 1.7 與 2.1 之間，較佳為 1.8 與 2.0 之間。

【0038】 在較佳實施例中，如本文所用，術語『球形玻璃珠』中之『玻璃』係指由氧化物製成之非結晶、非晶質固體及透明材料。在其他實施例中，術語『球形玻璃珠』中之『玻璃』係指由氧化物製成且含有一些微結晶性之固體及透明材料。球形玻璃珠之折射率與玻璃之密度密切相關，儘管關係並非線性。由於玻璃之性質，密度大約為其組成物之加性函數。折射率為 1.5 與 2.8 之間的球形玻璃珠之密度通常在 2.5 與 4.5  $\text{g}/\text{cm}^3$  之間變化。

【0039】 可用於玻璃中之氧化物為矽、硼、鋁、鈉、鋇、鈾、鈦、鏷、錒、銩、鉍、鉀、鎂、鐵、鈣、鋅、鋰、鋇及鉛之氧化物。球形玻璃珠可以例如包含以下項之不同組合：二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、五氧化二磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、五氧化二鈾 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、三氧化二砷 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )、氧化鍺 ( $\text{GeO}$ )

2) 、氧化鈣 (CaO) 、氧化鈉 (Na<sub>2</sub>O) 、氧化鎂 (MgO) 、氧化鋅 (ZnO) 、氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、氧化鉀 (K<sub>2</sub>O) 、三氧化二鐵 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 、氧化鉛 (PbO) 、氧化鋇 (BaO) 、鈦酸鋇 (BaTiO<sub>3</sub>) 、二氧化鈦 (TiO<sub>2</sub>) 、氧化鋰 (Li<sub>2</sub>O) 、氧化鋇 (SrO) 、氧化鏷 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和二氧化鋯 (ZrO<sub>2</sub>) 。二氧化矽及氧化硼之密度通常最低。含有大百分比之此等氧化物之玻璃因此通常產生具有低折射率之玻璃珠。折射率藉由添加具有較高分子量之氧化物來增加。

**【0040】** 較佳，球形玻璃珠不包含 PbO 。

**【0041】** 折射率範圍為 1.5 - 2.51 且其組成為氧化物之玻璃珠揭示於 WO2014/109564A1 中，該專利以引用方式整體併入本文。折射率大於 2.15 之不含 PbO 之透明玻璃珠揭示於 US4,082,427 中，該專利以引用方式整體併入本文。

**【0042】** 球形玻璃珠可為著色球形玻璃珠，只要它們保持透明即可。本發明涵蓋由著色透明玻璃製成之著色球形玻璃珠及提供有同心透明著色塗層之球形玻璃珠。顏色可為由氧化物之組成物引起之天然顏色或者可藉由添加具有比色之成分來故意選擇。具有高折射率及高透明度之著色玻璃珠揭示於 WO2014/109564A1 中。

**【0043】** 因此，在一實施例中，至少一部分球形玻璃珠為由著色透明玻璃製成之玻璃珠且 / 或至少一部分球形玻璃珠提供有同心透明著色塗層。

【0044】 球形玻璃珠具有如使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$ 。因此，基於體積分佈，中位粒徑  $D_{50}$  為體積中位值。中位粒徑  $D_{50}$  為其中一半球形玻璃珠群體所低於之直徑。該體積中位粒徑通常在此項技術中被稱為  $D_{v50}$  或  $D_{v0.5}$ 。

【0045】 在一非常較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 5 與 150  $\mu\text{m}$  之間。

【0046】 在一實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 25 與 100  $\mu\text{m}$  之間，較佳為 30 與 75  $\mu\text{m}$  之間，更佳為 35 與 50  $\mu\text{m}$  之間。

【0047】 在一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 5 與 100  $\mu\text{m}$  之間，諸如 5 與 75  $\mu\text{m}$  之間、5 與 50  $\mu\text{m}$  之間、5 與 45  $\mu\text{m}$  之間、5 與 40  $\mu\text{m}$  之間或 5 與 35  $\mu\text{m}$  之間。

【0048】 在一非常較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 1 與 100  $\mu\text{m}$  之間，諸如 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間之間、1 與 50  $\mu\text{m}$  之間、1 與 45  $\mu\text{m}$  之間、1 與 40  $\mu\text{m}$  之間、1 與 35  $\mu\text{m}$  之間、1 與 30  $\mu\text{m}$  之間、1 與 25  $\mu\text{m}$  之間、1 與 20  $\mu\text{m}$  之間、1 與 15  $\mu\text{m}$  之間或 1 與 10  $\mu\text{m}$  之間。

【0049】 在又另一實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑  $D_{50}$  為 25 與 150  $\mu\text{m}$  之間，諸如 50 與 150  $\mu\text{m}$  之間、75 與 150  $\mu\text{m}$  之間、100 與 150  $\mu\text{m}$  之間、110 與 150  $\mu\text{m}$  之間或 115 與 150  $\mu\text{m}$  之間。

【0050】 直徑  $D_{10}$  及  $D_{90}$  通常在此項技術中分別稱為  $D_{v10}$  或  $D_{v0.1}$  及  $D_{v90}$  或  $D_{v0.9}$ 。 $D_{10}$  直徑為其中 10% 球

形玻璃珠群體所低於之直徑。類似地，D90直徑為其中90%球形玻璃珠群體所低於之直徑。

【0051】 球形玻璃珠之粒度分佈的如藉由雷射繞射量測之跨距由以下定義：

$$\text{跨距} = \frac{D90-D10}{D50}$$

【0052】 在另一實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為15與100 μm之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

【0053】 在一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為30與75 μm之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

【0054】 在另一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為15與50 μm之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

【0055】 在另一實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為5與35 μm之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

【0056】 在另一實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為1與35 μm之間，且跨距為0與1.9之

間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

**【0057】** 在又另一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為10與25  $\mu\text{m}$ 之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

**【0058】** 在又另一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為1與25  $\mu\text{m}$ 之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

**【0059】** 在又另一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為1與15  $\mu\text{m}$ 之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

**【0060】** 在又另一較佳實施例中，球形玻璃珠如使用雷射繞射量測之中位粒徑D50為1與10  $\mu\text{m}$ 之間，且跨距為0與1.9之間，較佳為0與1.5之間，更佳為0與1之間，甚至更佳為0與0.5之間，諸如0與0.2之間或0與0.1之間。

**【0061】** 如熟悉此項技藝者所理解的，跨距=0對應於單分散球形玻璃珠。

**【0062】** 在一較佳實施例中，至少一部分球形玻璃珠經光反射塗層，較佳經半球鋁塗層(HAC)半球形塗覆。在特別適用於基於有機溶劑之組成物之另一實施例中，至少一部分球形玻璃珠係經氟化學塗覆。在特別適用於水基之水性

組成物之另一實施例中，至少一部分球形玻璃珠係經矽烷塗覆。在特別適用於水基之水性組成物之另一實施例中，至少一部分球形玻璃珠係經矽酮塗覆。

**【0063】** 在一非常較佳實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，球形玻璃珠之量為10 - 50重量%。

**【0064】** 在一較佳實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，球形玻璃珠之量為15 - 50重量%，更佳為20 - 48重量%，甚至更佳為25 - 45重量%。

**【0065】** 在實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，球形玻璃珠之量為20 - 50重量%、20 - 49重量%、20 - 48重量%、20 - 47重量%、20 - 46重量%、20 - 45重量%或20 - 44重量%。

**【0066】** 在其他實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，球形玻璃珠之量為1 - 80重量%、1 - 78重量%、1 - 76重量%、1 - 74重量%、1 - 72重量%、1 - 70重量%或1 - 68重量%。

**【0067】** 在其他實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，球形玻璃珠之量為22 - 50重量%、23 - 50重量%、24 - 50重量%、25 - 50重量%、26 - 50重量%、27 - 50重量%或28 - 50重量%。

**【0068】** 在其他實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，球形玻璃珠之量為2 - 85重量%、5 -

85 重量 %、8 - 85 重量 %、10 - 85 重量 %、12 - 85 重量 %、14 - 85 重量 % 或 16 - 85 重量 %。

**【0069】** 逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之特定應用決定了球形玻璃珠之最佳折射率。若組成物欲施用於乾燥環境中或施用於在乾燥條件下顯示逆向反射之基板上且其中逆向反射球形玻璃珠之經施用層未經另一層塗覆，則球形玻璃珠在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率可以為 1.8 與 2.8 之間。

**【0070】** 在一實施例中，如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物包含在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 1.8 與 2.0 之間的球形玻璃珠。

**【0071】** 在另一方面，若組成物欲施用於濕潤環境中或施用於在濕潤條件下顯示逆向反射之基板上或逆向反射球形玻璃珠之經施用層經一或多個其他透明層塗覆，則球形玻璃珠在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率較佳為 2.0 與 2.8 之間，更佳為 2.2 與 2.4 之間。在乾燥及濕潤條件下顯示逆向反射且其中逆向反射球形玻璃珠之經施用層經一或多個其他透明層塗覆或未經塗覆之組成物可以包含具有不同折射率且視情況具有不同尺寸之不同類型的玻璃珠。在一實施例中，如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物包含在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為 2.0 與 2.8 之間，較佳為 2.2 與 2.4 之間的球形玻璃珠。

**【0072】** 在另一實施例中，如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成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在 589 nm 波長 $\lambda$ 下量測之折射率為 1.8 與低於 2.0 之間且至少一種其他類型之球形玻璃珠在 589 nm 波長 $\lambda$ 下量測之折射率為 2.0 與 2.8 之間。

### **增稠劑**

**【0073】** 逆向反射油墨、塗料或油漆組成物包含增稠劑。不希望受到任何理論約束，據信增稠劑限制或減少組成物中球形玻璃珠及視情況選擇的其他微粒物質諸如顏料片及顆粒之沉降及/或沉澱，使得該組成物可以容易重懸浮。此外，亦不希望受到任何理論約束，據信增稠劑提供了具有剪切稀釋行為之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物。

**【0074】** 在實施例中，增稠劑包括不同增稠劑之混合物。在其他實施例中，增稠劑由單一增稠劑組成。

**【0075】** 逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中溶劑之量獨立地指定。若增稠劑以例如溶劑中之溶液、懸浮液或分散液之形式施用，則如上文所定義之增稠劑之量係關於增稠劑之乾重。

**【0076】** 在一較佳實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，增稠劑之量為 0.05 - 2.3 重量%，更佳為 0.08 - 1.5 重量%，甚至更佳為 0.09 - 1.25 重量%。

**【0077】** 在實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，增稠劑之量為 0.05 - 2.0 重量%、0.05 - 1.5 重量%、0.05 - 1.2 重量%、0.05 - 1.1 重量%、0.05

- 1.0 重量%、0.05 - 0.9 重量%、0.05 - 0.8 重量%、0.05 - 0.7 重量%、0.05 - 0.6 重量% 或 0.05 - 0.55 重量%。

【0078】 在其他實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，增稠劑之量為 0.10 - 2.5 重量%、0.15 - 2.5 重量%、0.20 - 2.5 重量%、0.25 - 2.5 重量%、0.35 - 2.5 重量%、0.45 - 2.5 重量%、0.55 - 2.5 重量%、0.65 - 2.5 重量% 或 0.75 - 2.5 重量%。

【0079】 如熟悉此項技藝者理解的，不同類型之溶劑通常需要不同增稠劑。在下文中，將描述用於水性組成物之較佳增稠劑及基於有機溶劑之用於組成物之較佳增稠劑。

#### *用於水性系統之增稠劑*

【0080】 用於水性組成物之一組較佳增稠劑為 ASE 聚合物（鹼性膨脹乳液；此等聚合物使用乳化聚合產生）。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高體積固體以液體形式供應。ASE 聚合物依賴於自低至高 pH（中和）之變化以引發增稠。『引發』係藉由形成大約 50:50 比率可溶於水中之（甲基）丙烯酸與不溶於水中之（甲基）丙烯酸酯來形成聚合物。當酸未中和（低 pH）時，聚合物不溶於水且不會增稠。當酸經完全中和（高 pH）時，聚合物變得可溶且增稠。ASE 聚合物以低 pH（< 5）供應並在多至 35% 之固體下保持低供應黏度（< 100 cP）。當經歷 pH 約 7 或更高時，ASE 聚合物透過體

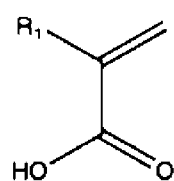
積排阻來溶解、溶脹及增稠組成物。增稠程度可能與聚合物之分子量相關。因為它們的性能取決於吸水性及溶脹，所以 A S E 聚合物傾向於分子量非常高，這使其有效增稠。A S E 聚合物所形成之流變輪廓通常急劇剪切稀釋(假塑性體)，且因此 A S E 聚合物非常適於在非常低的剪切速率下建立高黏度。

**【0081】** 在一實施例中，A S E 聚合物之親水性單體選自由(甲基)丙烯酸、馬來酸及其組合所組成之群。

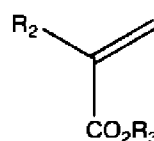
**【0082】** 在另一實施例中，A S E 聚合物之疏水性單體選自由(甲基)丙烯酸與 C<sub>1</sub>-至 C<sub>4</sub>-醇之酯所組成之群，特別為丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯。

**【0083】** 在又另一較佳實施例中，A S E 聚合物之親水性單體選自由(甲基)丙烯酸、馬來酸及其組合所組成之群，且 A S E 聚合物之疏水性單體選自由(甲基)丙烯酸與 C<sub>1</sub>至 C<sub>4</sub>-醇之酯所組成之群，特別為丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯。

**【0084】** 在一實施例中，A S E 聚合物為由以下項所組成之共聚物：基於 A S E 聚合物之重量 10 - 90 重量% 基於一或多種親水性單體 A 之重複單元及 10 - 90 重量% 基於一或多種疏水性單體 B 之重複單元，其中單體 A 及 B 之量合計達 100 重量%：



(A)



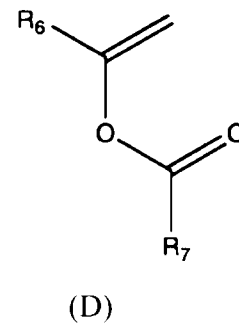
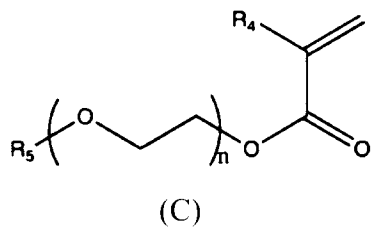
(B)

其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地為氫或甲基且  $R_3$  為  $C_1$  - 至  $C_4$  - 烷基。

**【0085】** 用於水性組成物之另一組較佳增稠劑為 H A S E 聚合物(疏水性改性的鹼性膨脹乳液；此等聚合物使用乳化聚合產生)。H A S E 聚合物為藉由向 A S E 聚合物組成物中添加一或多種疏水性締合單體諸如丙烯酸酯及 / 或乙烷基酯單體來建立於 A S E 聚合物化學上之共聚物。H A S E 聚合物保留其 A S E 對應體之 pH 依賴性行為，但除了吸水性以外，H A S E 聚合物亦經由疏水性締合來增稠。此機制稱為締合性增稠(亦即，與組成物中之任何疏水性部分締合)。

**【0086】** 如根據 A S E 聚合物所述，H A S E 聚合物之親水性單體及疏水性單體可以相同。較佳疏水性締合性單體為(甲基)丙烯酸與  $C_8$  -  $C_{22}$  - 醇之(甲基)丙烯酸酯單體及 / 或(經取代)乙烷基醇及  $C_8$  -  $C_{22}$  - 烷基酸之乙烷基酯單體。在另一較佳實施例中，一或多種疏水性締合性單體選自由以下項所組成之群：硬脂醇聚醚 - 20 甲基丙烯酸酯、山嶺醇聚醚 - 25 甲基丙烯酸酯、新癸酸乙基酯及其組合。

**【0087】** 在一實施例中，H A S E 聚合物為由以下項所組成之共聚物：基於 H A S E 聚合物之重量 10 - 90 重量% 基於一或多個如上文所定義之親水性單體 A 之重複單元、10 - 90 重量% 基於一或多個如上文所定義之疏水性單體 B 之重複單元、及 0.01 至 2 重量% 基於一或多個疏水性締合性單體 C 及 / 或 D 之重複單元，其中單體 A、B、C 及 D 合計達 100 重量%：



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。

**【0088】** 用於水性組成物之又另一組較佳增稠劑為疏水性改性的乙氧基化脲烷 (HEUR) 聚合物。與 ASE 或 HASE 型增稠劑不同，HEUR 聚合物為非離子型且在任何 pH 下可溶。此溶解度是由於聚合物之環氧乙烷主鏈，其為水溶性的且構成大部分聚合物結構。因此，HEUR 聚合物在組成物中需要疏水性部分來與環氧乙烷主鏈相互作用以賦予結構。

**【0089】** ASE 聚合物之實例包括 Rheovis® 1125 (可獲自巴斯夫 (BASF) 公司)、ACULYN™ 33; ACULYN™ 38、ACUSOL™ 810A、ACUSOL™ 830、ACUSOL™ 835、ACUSOL™ 842 (全部獲自陶氏化學公司 (DOW Chemical))、及 Carbopol® Aqua 30 聚合物 (來自路博潤公司 (Lubrizol Corporation))。

**【0090】** 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 (全部可獲自陶氏化學公司)。

【0091】 HEUR 聚合物之實例包括 ACUSOL™ 880、ACUSOL™ 882、ACULYN™ 44 及 ACULYN™ 46N (全部可獲自陶氏化學公司)。

【0092】 在又另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：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物、丙烯酸酯交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改性乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子型液體乳液、改性脲或脲改性聚醯胺及其組合。

【0093】 在又另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：丙烯酸酯交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物及交聯聚丙烯酸共聚物，特別為來自來自路博潤公司之 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。

【0094】 在又另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由液體丙烯酸交聯或共聚物分散物所組成之群。

【0095】 在又另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：改性乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子水性乳液，諸如 Aquatix 8421，獲自 BYK。

【0096】 在又另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：改性脲或脲改性聚醯胺，諸如 Rheoblyk-420，獲自 BYK。

【0097】 在一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：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物、丙烯酸酯交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改性乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子型液體乳液、改性脲或脲改性聚醯胺及其組合。

【0098】 在另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：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物、丙烯酸酯交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改性乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子型液體乳液及其組合。

【0099】 在另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：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物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物及其組合。

【0100】 在又另一實施例中，溶劑為水或水性溶劑且一或多種增稠劑選自由 ASE 聚合物、HASE 聚合物及其組合所組成之群。在一實施例中，增稠劑選自由 ASE 聚合物及其組合所組成之群。在另一實施例中，增稠劑選自由 HASE 聚合物及其組合所組成之群。

### 用於基於有機溶劑之組成物之增稠劑

**【0101】** 可用於基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中之增稠劑的實例較佳選自由以下項所組成之群：(改性)鹵化蓖麻油、黏土、改性黏土、磺酸鈣絡合物、親有機物層狀矽酸鹽、矽膠、合成非晶質二氧化矽、丙烯酸類型的膠凝劑、改性纖維素材料、聚脲分散物、尿素改性聚醯胺溶液、聚氨酯分散物及其組合。改性黏土之實例包括BENTONE<sup>®</sup> LT及BENTONE<sup>®</sup> 38 (Elementis Global)。矽膠之實例包括HDK<sup>®</sup> N20 (Wacker Chemical Corporation)或AEROSIL<sup>®</sup> (Evonik)。親有機物層狀矽酸鹽之實例包括Claytone 40 (Byk)。改性鹵化蓖麻油之實例為Efka<sup>®</sup> RM 1900 (BASF)。鹵化蓖麻油之實例為Efka<sup>®</sup> RM 1920 (BASF)。尿素改性非極性聚醯胺於異丁醇/單苯基二醇中之溶液之實例為Rheobyk-431 (Byk)。具有中等極性之尿素改性聚醯胺於異丁醇/溶劑石油腦中之溶液之實例為Rheobyk-430 (Byk)。合成非晶質二氧化矽之實例為Zeothix<sup>®</sup> (Huber)。

**【0102】** 在一較佳實施例中，在基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中使用兩種增稠劑，較佳為：

- 親有機物層狀矽酸鹽及改性鹵化蓖麻油；或
- 磺酸鈣絡合物及聚脲分散物。

### 顏料片及顆粒

**【0103】** 逆向反射油墨、塗料或油漆組成物包含合成顏料片，其平均直徑為1與75  $\mu\text{m}$ 之間，厚度小於1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比(片直徑/厚度)為至少10，其中該等合成顏料片選自(A)、(B)、(C)或其組合；

(A) 金屬片或合成雲母片，其視情況塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO(OH)}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

(B) 包含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、玻璃、陶瓷、石墨及雲母小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO(OH)}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

(C) 包含摻雜有選自由 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 及氧化鐵組成之群之一或多種組分的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO(OH)}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之外層；

**【0104】** 在一非常較佳之實施例中，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物包含選自(A)、(B)、(C)或其組合之合成顏

料片，其平均直徑為 5 與 50  $\mu\text{m}$  之間，厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10。

**【0105】** 在合成顏料片之背景下術語『平均直徑』係指中位粒徑 D50。

**【0106】** 如熟悉此項技藝者理解的，『合成顏料片』中之術語『合成』意指顏料片並非天然存在之顏料片，而是它們為已經化學製造之顏料片或已經化學/物理處理之天然存在之顏料片。使用合成顏料片之優點之一為它們可以產生有非常平滑的表面，從而增加其反射性質。

**【0107】** 如本文所用，術語『片』或『小片』係指具有大表面積及小厚度之顏料形狀。通常，片或小片之特徵在於其『縱橫比』，其經定義為最大尺寸(亦即，表面之最大直徑)除以最小尺寸(亦即，厚度)。如本文所用，合成顏料片之縱橫比為至少 10，較佳為至少 15，更佳為至少 20。

**【0108】** 在一實施例中，如本文所用，合成顏料片之縱橫比為至少 10 與 500 之間，較佳為 15 與 250 之間，更佳為 20 與 100 之間。

**【0109】** 在一較佳實施例中，合成顏料片之平均直徑為 6 - 45  $\mu\text{m}$ ，更佳為 7 - 35  $\mu\text{m}$ ，甚至更佳為 8 - 25  $\mu\text{m}$ ，還更佳為 9 - 20  $\mu\text{m}$ ，最佳為 10 - 16  $\mu\text{m}$ 。

**【0110】** 在一實施例中，合成顏料片之平均直徑為 1.5 - 65  $\mu\text{m}$ ，較佳為 2 - 50  $\mu\text{m}$ ，更佳為 2.5 - 40  $\mu\text{m}$ ，還更佳為 3 - 35  $\mu\text{m}$ ，最佳為 4 - 30  $\mu\text{m}$ 。

【0111】 在另一實施例中，合成顏料片之平均直徑為 1 - 65  $\mu\text{m}$ ，諸如 1 - 50  $\mu\text{m}$ 、1 - 40  $\mu\text{m}$ 、1 - 35  $\mu\text{m}$ 、1 - 25  $\mu\text{m}$ 、1 - 20  $\mu\text{m}$ 、1 - 15  $\mu\text{m}$  或 1 - 13  $\mu\text{m}$ 。

【0112】 在另一實施例中，顏料片之平均直徑為 1.5 - 75  $\mu\text{m}$ ，諸如 3 - 75  $\mu\text{m}$ 、5 - 75  $\mu\text{m}$ 、7 - 75  $\mu\text{m}$ 、9 - 75  $\mu\text{m}$  或 11 - 75  $\mu\text{m}$ 。

【0113】 在一較佳實施例中，合成顏料片之厚度為 10 nm 與 800 nm 之間，更佳為 15 nm 與 600 nm 之間。在另一較佳實施例中，合成顏料片之厚度為 10 與 200 nm 之間，更佳為 10 與 150 nm 之間，甚至更佳為 10 與 100 nm 之間，還更佳為 10 與 50 nm 之間。在又另一較佳實施例中，合成顏料片之厚度為 200 nm 與 980 nm 之間，諸如 300 nm 與 980 nm 之間、400 nm 與 980 nm 之間或 500 nm 與 980 nm 之間。

【0114】 本發明人發現，包含顏料及逆向反射球形玻璃珠之油墨、塗料或油漆之逆向反射性質及覆蓋率性質在獲得足夠覆蓋率通常所需要之顏料之量在很大程度上減少或甚至完全破壞逆向反射性質方面存在衝突。

【0115】 此項技術中已知，將具有大且光滑之表面積之顏料片施用於油墨、油漆或塗料調配物通常產生具有高反射之層。另一方面，將具有不規則表面積之片或顆粒添加到油墨、油漆或塗料調配物通常產生具有高覆蓋率之層。然而，難以同時獲得高反射及高覆蓋率。足夠反射與足夠覆蓋率之組合通常可以使用具有光滑表面(合成顏料片)且平

均(表面)直徑為1與75  $\mu\text{m}$ 之間，諸如5與50  $\mu\text{m}$ 之間的片獲得。

**【0116】** 本發明人已發現包含顏料及逆向反射球形玻璃珠二者之油墨、塗料或油漆層的令人滿意的逆向反射性質及足夠覆蓋率性質可以藉由施用組成物中特定有限濃度之顏料片及顏料顆粒且藉由施用最小濃度之平均(表面)直徑為1與75  $\mu\text{m}$ 之間，諸如5與50  $\mu\text{m}$ 之間，厚度小於1  $\mu\text{m}$ 且縱橫比為至少10的合成顏料片來獲得。

**【0117】** 不希望受到任何理論束縛，本發明人假設合成顏料片之平均(表面)直徑的1與75  $\mu\text{m}$ 之間諸如5與50  $\mu\text{m}$ 之間的比範圍及其光滑表面積提供了足夠覆蓋率，而不會適當減少反射。覆蓋率改善表明逆向反射性較小。然而，據信合成顏料片之光滑表面積之反射再次改善逆向反射性。不希望受到任何理論約束，本發明人進一步假設，合成顏料片之非常有限厚度(大約可見光之波長)進一步造成逆向反射性質。

**【0118】** 如熟悉此項技藝者將理解的是，合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)之組合量之濃度太高，導致逆向反射性減小。另一方面，合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)之組合量之濃度太低，可導致覆蓋率減小。然而，由於合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)之組合量之濃度低而導致的覆蓋率減小可以藉由向基板施用較厚層來補償。

**【0119】** 因此，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)之組合量為0.20與4.5重量%之間，較佳為0.20與4.0重量%之間，更佳為0.20與3.5重量%之間，甚至更佳為0.20 - 3.0重量%之間，還更佳為0.20 - 2.5重量%之間，還更佳為0.20 - 2.0重量%之間。

**【0120】** 在一較佳實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，除了合成顏料片(A)、(B)及(C)以外，一或多種顏料片或顆粒(D)之量為0與1.5重量%之間，更佳為0與1.25重量%之間，諸如0與1重量%之間、0與0.75重量%之間或0與0.5重量%之間。

**【0121】** 在一較佳實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，合成顏料片(A)、(B)及(C)之量、組合量為0.20與4.0重量%之間，更佳為0.20與3.5重量%之間，還更佳為0.20與3.0重量%之間，甚至更佳為0.20與2.5重量%之間，還更佳為0.20 - 2.0重量%之間。

**【0122】** 在一較佳實施例中，合成顏料片之平均直徑為大於球形玻璃珠之中位粒徑D50之30%，更佳為大於33%，諸如大於35、大於40、大於50%、大於55%、大於60%、大於70%、大於90%、大於110%或大於130%。

**【0123】** 在另一較佳實施例中，合成顏料片之平均直徑為球形玻璃珠之中位粒徑D50之30與400%之間，更佳為40與400%之間，諸如45與400%之間、50與400%之間、

55 與 400% 之間、60 與 400% 之間、70 與 400% 之間、90 與 400% 之間、110 與 400% 之間或 130 與 400% 之間。

【0124】 在又另一較佳實施例中，合成顏料片之平均直徑為球形玻璃珠之中位粒徑  $D_{50}$  之 30 與 350% 之間，更佳為 30 與 300% 之間，諸如 30 與 250% 之間、30 與 225% 之間、30 與 200% 之間、30 與 175% 之間、30 與 150% 之間、30 與 125% 之間、30 與 100% 之間或 30 與 75% 之間。

#### 片(A)之實例

【0125】 片(A)可以具有零至多個塗料層，諸如 1、2、3、4 或 5 個塗料層。

【0126】 在一實施例中，金屬片(A)中之金屬選自由鋁、銀及金所組成之群，較佳為鋁。在一較佳實施例中，金屬片(A)為不具有任何塗層之鋁片。不具有任何塗層之合適鋁片(A)之實例包括 Decomet<sup>®</sup> 鋁片 (Schlenk, Germany)。Decomet<sup>®</sup> 鋁片之平均粒度 ( $D_{50}$ ) 通常為 10 與 15  $\mu\text{m}$  之間且厚度為  $< 50 \text{ nm}$ 。

【0127】 在一實施例中，片(A)為不具有任何塗層之合成雲母片。

【0128】 在一實施例中，顏料片(A)為具有若干塗料層之雲母片，諸如塗覆有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及  $\text{SnO}_2$  之雲母片。實例包括 Iriodin<sup>®</sup> Silver-Grey SW 顏料片 (Merck, Germany)。

【0129】 在一實施例中，金屬片(A)為塗覆有選自由金屬氧化物、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及 $\text{GeO}_2$ 所組成之群的一或多種組分之至少一個層的鋁片。在一實施例中，金屬片(A)為塗覆有 $\text{SiO}_2$ 層之鋁片。

【0130】 塗覆有 $\text{SiO}_2$ 層之合適鋁片(A)之實例為Aquamet<sup>®</sup>鋁片(Schlenk, Germany)。Aquamet<sup>®</sup>鋁片之平均粒度為5與50  $\mu\text{m}$ 之間且厚度為20 nm與1  $\mu\text{m}$ 之間。

【0131】 塗覆有 $\text{MgF}_2$ 之合適鋁片(A)之實例為SpectraFlair顏料(VIAVI Solutions Inc., USA)，其平均粒度( $D_{50}$ )為14與35  $\mu\text{m}$ 之間且厚度為250 nm與900 nm之間。

【0132】 在一實施例中，片(A)塗覆有 $\text{SiO}_2$ 層且塗覆有包含一或多種著色劑及用於固定該一或多種著色劑之黏合劑的外層。塗覆有 $\text{SiO}_2$ 層且塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑的外層的合適鋁片(A)之實例為Toy al片(Toyo Aluminium K.K., Japan)。Toy al片之平均粒度可為約10  $\mu\text{m}$ 且厚度小於1  $\mu\text{m}$ ，諸如約100 nm。

【0133】 可以塗料層施用於金屬片(A)上之金屬氧化物之實例選自由以下項所組成之群： $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeTiO}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CO}_3\text{O}_4$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 及其組合。

【0134】 US2019/044679A1中揭示了塗覆有以下項之合適鋁片(A)之實例：(i)由 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、

$\text{GeO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成之第一層，(ii) 在該第一層頂部上之第二  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層，及視情況 (iii) 在第二層頂部上之  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之第三層，該專利以引用方式整體併入本文中。

### 片 (B) 及 (C) 之實例

**【0135】** 片 (B) 及 (C) 可以具有一至多個塗料層，諸如 2、3、4 或 5 個塗料層。

**【0136】** 可以塗料層施用於金屬片 (A) 上之金屬氧化物之實例選自由以下項所組成之群： $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeTiO}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CO}_3\text{O}_4$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  及其組合。

**【0137】** 在一實施例中，片 (B) 包含玻璃小片，其中玻璃為硼矽酸鹽玻璃。

**【0138】** 在一非常較佳之實施例中，片 (B) 包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片。

**【0139】** 在一實施例中，片 (B) 或 (C) 塗覆有一或多個金屬氧化物層，諸如至少一個選自由以下項所組成之群的金屬氧化物之層： $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeTiO}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{CO}_3\text{O}_4$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  及其組合。在較佳實施例中，片 (B) 或 (C) 塗覆有一或多個選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及其組合所組成之群的金

屬氧化物之層，諸如塗覆有一個選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及其組合所組成之群的金屬氧化物之層。

【0140】 EP 2 799 398 B 1 中揭示了塗覆有金屬氧化物、 $\text{SiO}_2$  及有機染料之不同層作為頂部塗層的包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片 (B) 的實例，該專利以引用方式整體併入本文中。

【0141】 US 6 267 810 B 1 中揭示了塗覆有選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及其組合所組成之群的金屬氧化物之包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片 (B) 及其製備的實例，該專利以引用方式整體併入本文。

【0142】 塗覆有  $\text{TiO}_2$  層或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  層之包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片的片 (B) 之實例為 Xirallic<sup>®</sup> 顏料 (Merck, Germany)。Xirallic<sup>®</sup> 顏料之平均粒度為 5 與 50  $\mu\text{m}$  之間且厚度多至 1  $\mu\text{m}$ 。

【0143】 在另一實施例中，片 (B) 或 (C) 塗覆有鈦低價氧化物 ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ，其中  $n$  為大於 1 之整數，諸如氧化物  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) 層、氮氧化鈦層、 $\text{FeO}(\text{OH})$  層或半透明金屬層，例如包含 Al、Fe、Cr、Ag、Au、Pt 或 Pd 或其組合。

【0144】 在又另一實施例中，片 (B) 或 (C) 塗覆有金屬硫化物層，諸如塗覆有鎢、鉬、鈾、釷或稀土元素之硫化物。

【0145】 在另一實施例中，片 (B) 或 (C) 塗覆有一或多種著色劑 (例如 Prussian Blue 或 Carmine Red) 及用於固定著色劑之黏合劑之外層。

【0146】 如熟悉此項技藝者所理解的，此等不同層可以組合，只要一或多種著色劑及黏合劑之層在存在時一直為外層。

【0147】 EP 0 7 6 3 5 7 3 B 1 中揭示了包含摻雜有鈦氧化物且塗覆有金屬氧化物之  $Al_2O_3$  小片的片 (C) 及其製造之實例，該專利以引用方式整體併入本文。

【0148】 EP 2 7 9 9 3 9 8 B 1 中揭示了包含  $Al_2O_3$  摻雜  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$  或  $ZnO$  且塗覆有金屬氧化物之小片的片 (C) 之實例，該專利以引用方式整體併入本文。

### 其他成分

【0149】 如上文所述，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物包含 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分。如熟悉此項技藝者將理解的，『其他』成分不同於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中所限定之其他成分。換言之，其他成分不包含球形玻璃珠、增稠劑、溶劑、顏料片或顆粒 (D) 及合成顏料片 (A)、(B) 及 (C)。

【0150】 在一較佳實施例中，一或多種其他成分選自由以下項所組成之群：泡沫控制劑、發光劑、UV 吸收劑、黏合劑及樹脂、防腐劑、染料及固化引發劑。

【0151】 用於水基或水性組成物及用於基於有機溶劑之組成物中之合適黏合劑及樹脂通常為熟悉此項技藝者已知的。黏合劑或樹脂可為輻射固化的。若黏合劑或樹脂為輻

射固化的，則其他成分可以包含固化引發劑，諸如光引發劑或熱引發劑。

【0152】 在實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，一或多種成分之量為 0 - 25 重量%、0 - 20 重量%、0 - 15 重量%、0 - 12 重量%、0 - 10 重量%、0 - 8 重量%、0 - 6 重量% 或 0 - 5 重量%。

【0153】 在其他實施例中，基於逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之總重量，一或多種成分之量為 0.1 - 20 重量%、0.5 - 15 重量%、1 - 12 重量%、1.5 - 10 重量%、2 - 8 重量% 或 2.5 - 6 重量%。

【0154】 逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中溶劑之量獨立地指定。若一或多種其他成分以例如溶劑中之溶液、懸浮液或分散液之形式施用，則上文定義之一或多種其他成分之量係關於一或多種其他成分之干重，亦即不含溶劑之重量。

### 流變行為

【0155】 逆向反射油墨、塗料或油漆組成物表現出剪切稀釋行為。這意味著該組成物之黏度當藉由使其經歷一定增加的剪切速率來擾動靜態/穩定狀況時降低。如本文所定義之黏度使用 Brookfield 黏度計使用在 10 rpm 下旋轉之 #5 錠子在 25°C 溫度下或使用 Brookfield 黏度計使用在 0.5 及 20 rpm 下旋轉之 #3 錠子在 25°C 溫度下來量測。



### *用於製備逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之方法*

**【0160】** 一般而言，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之成分可以任何次序添加。然而較佳的是在方法結束時添加一或多種增稠劑，至少在將球形玻璃珠添加到溶劑中之後，因為在增稠組成物中均勻分佈該等成分更困難。

**【0161】** 在一較佳實施例中，增稠劑在將溶劑與球形玻璃珠混合後添加。在另一較佳實施例中，增稠劑在將溶劑、玻璃橋珠粒、合成顏料片(A)、(B)、(C)或其組合、一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒(D)及任何其他成分混合後添加。攪拌或均化較佳在低剪切速率下進行，以避免在逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中包含氣泡。

### *用於製備水性或水基逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法*

**【0162】** 如上文所解釋的，水性或水基組成物中增稠劑之增稠作用可以取決於pH值。因此，用於製備水性或水基逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之方法包含調節pH，例如將pH調節至6.0與11之間，諸如7.0與11之間、7.0與9.5之間或7.4與7.9之間的值的步驟。pH可以合適地使用稀NaOH或胺甲基丙醇中和劑諸如AMP Ultra® PC 2000來調節。

**【0163】** 因此，在一實施例中，提供了一種用於製備如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法，其中該溶劑為水或水性溶劑，該方法包含以下步驟：

(i) 將水或水性溶劑、如上文所定義之球形玻璃珠、如上文所定義之合成顏料片(A)、(B)、(C)或其組合、如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒(D)、如上文所定義之一或多種增稠劑及如上文所定義之視情況選擇之一或多種其他成分添加到容器中；

(ii) 較佳在15°C與30°C之間的溫度下，將步驟(i)中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達5分鐘與15分鐘之間的時間段；及

(iii) 視情況在步驟(ii)之前或之後調節pH，較佳調節至6.0與11之間的值，更佳調節至7.0與11之間的值，諸如調節至7.0與9.5之間的值。

**【0164】** 然而，添加不同成分亦在該方法之不同階段進行。因此，在一實施例中，提供了一種用於製備如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法，其中該溶劑為水或水性溶劑，該方法包含以下步驟：

(i) 將水或水性溶劑、如上文所定義之球形玻璃珠、至少一部分如上文所定義之一或多種增稠劑及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種其他成分、視情況選擇之一部分如上文所定義之合成顏料片(A)、(B)、(C)或其組合、及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒(D)添加到容器中；

(ii) 較佳在 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下，將步驟 (i) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段；

(iii) 視情況在步驟 (ii) 之前或之後調節 pH，較佳調節至 6.0 與 11 之間的值，更佳調節至 7.0 與 11 之間的值，諸如調節至 7.0 與 9.5 之間的值；

(iv) 將至少一部分如上文所定義之一或多種其他成分、至少一部分如上文所定義之合成顏料片 (A)、(B)、(C) 或其組合、及至少一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒 (D) 添加到步驟 (ii) 或 (iii) 中獲得之組成物中，視情況添加一部分如上文所定義之一或多種增稠劑且視情況添加水或水性溶劑；

(v) 較佳在 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下，將步驟 (v) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段；及

(vi) 視情況在步驟 (v) 之前或之後調節 pH，較佳調節至 6.0 與 11 之間的值，更佳調節至 7.0 與 11 之間的值，諸如調節至 7.0 與 9.5 之間的值；

**【0165】** 在實施例中，一方面在進行步驟 (i) 至 (iii) 之間的時間及另一方面在進行步驟 (iv) 至 (vi) 之間的時間可為數天或數月或更長時間。

**【0166】** 用於製備水性或水基逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之方法亦可包括生產具有如上文所定義之組成及性質的中間水性或水基逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，

隨後添加並混合另一種組成以獲得最終水性或水基逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，前提條件在於最終水性或水基逆向反射油墨、塗料或油漆組成物仍具有如上文所述之組成及性質。

**【0167】** 因此，在一實施例中，提供了一種用於製備如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法，其中該溶劑為水或水性溶劑，該方法包含以下步驟：

(i) 將水或水性溶劑、如上文所定義之球形玻璃珠、至少一部分如上文所定義之一或多種增稠劑及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種其他成分、視情況選擇之一部分如上文所定義之合成顏料片(A)、(B)、(C)或其組合、及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒(D)添加到容器中；

(ii) 較佳在15°C與30°C之間的溫度下將步驟(i)中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達5與15分鐘之間的時間段，以獲得具有如上文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的組成及性質的中間逆向反射油墨、塗料或油漆組成物；

(iii) 視情況在步驟(ii)之前或之後調節pH，較佳調節至6.0與11之間的值，更佳調節至7.0與11之間的值，諸如調節至7.0與9.5之間的值；

(iv) 將至少一部分如上文所定義之一或多種其他成分、至少一部分如上文所定義之合成顏料片(A)、(B)、(C)或其組合、及至少一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒(D)添加到步驟(ii)或(iii)中獲得之中間

逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中，視情況添加一部分如上文所定義之增稠劑且視情況添加水或水性溶劑；

(v) 較佳在 15 °C 與 30 °C 之間的溫度下，將步驟 (iv) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段，以獲得逆向反射油墨、塗料或油漆組成物；及

(vi) 視情況在步驟 (v) 之前或之後調節 pH，較佳調節至 6.0 與 11 之間的值，更佳調節至 7.0 與 11 之間的值，諸如調節至 7.0 與 9.5 之間的值；

**【0168】** 在實施例中，一方面在進行步驟 (i) 至 (iii) 之間的時間及另一方面在進行步驟 (iv) 至 (vi) 之間的時間可為數天或數月或更長時間。

*用於製備基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之方法*

**【0169】** 在一實施例中，提供了一種用於製備如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法，其中該溶劑為有機溶劑，該方法包含以下步驟：

(i) 將有機溶劑、如上文所定義之球形玻璃珠、如上文所定義之合成顏料片 (A)、(B)、(C) 或其組合、如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒 (D)、如上文所定義之一或多種增稠劑及如上文所定義之視情況選擇之一或多種其他成分添加到容器中；及

(ii) 較佳在 15 °C 與 70 °C 之間的溫度下，將步驟 (i) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段。

【0170】 在此實施例中步驟 (ii) 更佳在 45 °C 與 65 °C 之間的溫度下進行。

【0171】 然而，添加不同成分亦在該方法之不同階段進行。因此，在一實施例中，提供了一種用於製備如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法，其中該溶劑為有機溶劑，該方法包含以下步驟：

(i) 將有機溶劑、如上文所定義之球形玻璃珠、至少一部分如上文所定義之一或多種增稠劑及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種其他成分、視情況選擇之一部分如上文所定義之合成顏料片 (A)、(B)、(C) 或其組合、及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒 (D) 添加到容器中；

(ii) 較佳在 15 °C 與 70 °C 之間的溫度下，將步驟 (i) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段；

(iii) 將至少一部分如上文所定義之一或多種其他成分、至少一部分如上文所定義之合成顏料片 (A)、(B)、(C) 或其組合、及至少一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒 (D) 添加到步驟 (ii) 或 (iii) 中獲得之組成物中，視情況添加一部分如上文所定義之一或多種增稠劑且視情況添加有機溶劑；及

(iv) 較佳在 15 °C 與 70 °C 之間的溫度下，將步驟 (iii) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段。

**【0172】** 在此實施例中步驟 (ii) 及 (iv) 更佳在 45 °C 與 65 °C 之間的溫度下進行。在實施例中，一方面在進行步驟 (i) 與 (ii) 之間的時間及另一方面在進行步驟 (iii) 與 (iv) 之間的時間可為數天或數月或更長時間。

**【0173】** 用於製備逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之方法(其中溶劑為有機溶劑)亦可以包括產生具有如上文所定義之組成及性質的基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，隨後添加並混合另一種組成以獲得最終基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，前提條件在於最終基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物具有如上文所定義之組成及性質。

**【0174】** 因此，在一實施例中，提供了一種用於製備如本文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的方法，其中該溶劑為有機溶劑，該方法包含以下步驟：

(i) 將有機溶劑、如上文所定義之球形玻璃珠、至少一部分如上文所定義之一或多種增稠劑及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種其他成分、視情況選擇之一部分如上文所定義之合成顏料片 (A)、(B)、(C) 或其組合、及視情況選擇之一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒 (D) 添加到容器中；

(ii) 較佳在 15 °C 與 70 °C 之間的溫度下將步驟 (i) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 與 15 分鐘之間的時間段，以獲得具有如上文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物的組成及性質的中間逆向反射油墨、塗料或油漆組成物；

(iii) 將至少一部分如上文所定義之一或多種其他成分、至少一部分如上文所定義之合成顏料片 (A)、(B)、(C) 或其組合、及至少一部分如上文所定義之一或多種視情況選擇之顏料片或顆粒 (D) 添加到步驟 (ii) 中獲得之中間逆向反射油墨、塗料或油漆組成物中，視情況添加一部分如上文所定義之增稠劑且視情況添加有機溶劑；及

(iv) 較佳在 15 °C 與 70 °C 之間的溫度下，將步驟 (iii) 中獲得之混合物攪拌或均化，較佳達 5 分鐘與 15 分鐘之間的時間段，以獲得逆向反射油墨、塗料或油漆組成物。

**【0175】** 在此實施例中步驟 (ii) 及 (iv) 更佳在 45 °C 與 65 °C 之間的溫度下進行。在實施例中，一方面在進行步驟 (i) 與 (ii) 之間的時間及另一方面在進行步驟 (iii) 與 (iv) 之間的時間可為數天或數月或更長時間。

#### *用於塗覆基板之方法*

**【0176】** 在第二態樣中，本發明係關於一種用於用逆向反射層塗覆基板之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供一基板；
- b) 視情況將底漆層施用於步驟 (a) 之基板；

- c) 視情況但並非較佳地，將著色低層施用於步驟(a)之基板或步驟(b)之底漆層；
- d) 將如上文所定義之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物噴塗到步驟(a)之基板或步驟(b)或(c)之層上，其量提供了 $0.25$ 與 $30\text{ g/m}^2$ 之間的組合量之合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)；
- e) 將塗覆有步驟(d)中獲得之逆向反射層之基板乾燥並固化；及
- f) 視情況用一或多種另外透明的塗料層塗覆塗覆有步驟(e)中獲得之逆向反射層的經乾燥基板，隨後乾燥或固化。

**【0177】** 在一較佳實施例中，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物在步驟(d)中以提供 $0.3$ 與 $25\text{ g/m}^2$ 之間，更佳為 $0.4$ 與 $23\text{ g/m}^2$ 之間的組合量的合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)之量噴塗。

**【0178】** 在一較佳實施例中，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物在步驟(d)中以提供 $1$ 與 $15\text{ g/m}^2$ 之間，更佳為 $1$ 與 $8\text{ g/m}^2$ 之間的組合量的合成顏料片(A)、(B)及(C)以及一或多種顏料片或顆粒(D)之量噴塗。

**【0179】** 噴塗逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之步驟(d)可以包含在一步驟中噴塗單一層或在後續噴塗步驟中在彼此頂部噴塗多個層。後續層較佳『以濕中濕技法』施用，這意味著後一層施用於前一層上，至少一些到實際上所有溶劑自該層蒸發，但並未(完全)固化。這意味著，甚至當

後續層『以濕中濕技法』施用時，在施用後續層之間施用中間乾燥步驟。

**【0180】** 基於有機溶劑之層之中間乾燥通常在 $20^{\circ}\text{C}$ 與 $30^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下進行約2至15分鐘。基於水或水性溶劑之層之中間乾燥通常在 $50^{\circ}\text{C}$ 與 $60^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下進行約5 - 20分鐘。

**【0181】** 亦可能在施用後一層之前將前一層完全乾燥及固化。基於有機溶劑之層之完全乾燥及固化通常在約 $60^{\circ}\text{C}$ 溫度下進行約20分鐘。基於水或水性溶劑之層之完全乾燥及固化通常在約 $60^{\circ}\text{C}$ 溫度下進行約20分鐘或在環境溫度下進行過夜。選擇適當的乾燥條件係在技術人員之技能內。

**【0182】** 在一實施例中，步驟(d)包括噴塗超過一層，諸如2、3、4或5層。

**【0183】** 在一實施例中，步驟(d)包括 $n$ 個後續噴塗步驟，產生 $n$ 層，且其中層 $x$ 至少部分施用於層 $x-1$ 上，其中 $x$ 為2與 $n$ 之間的整數，且其中 $n$ 為2與5之間的整數。

**【0184】** 在較佳實施例中，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物在步驟(d)中以 $200 - 800 \text{ g/m}^2$ 基板之量，更佳以 $300 - 600 \text{ g/m}^2$ 基板之量施用。

**【0185】** 在一實施例中，不進行步驟(b)。在一非常較佳實施例中，不進行步驟(c)。

**【0186】** 欲塗覆之基板之幾何結構在任何意義下均不受限，只要它可以藉由噴塗來塗覆，亦即，只要逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之液滴可以達到基板之表面。在實

施例中，基板為平面。在其他實施例中，基板為彎曲的。在其他實施例中，基板包含平面部分及彎曲部分。

**【0187】** 本發明人確定，逆向反射油墨、塗料或油漆組成物可以例如使用工業高速噴塗施用於各種基板，從而產生具有優異印刷或塗層品質(諸如在寬角下之均勻性及逆向反射)之逆向反射塗料層。當將逆向反射油墨、塗料或油漆組成物施用於垂直定位之基板之表面時且即使自下層噴塗基板之表面，亦可以獲得此等結果。

**【0188】** 若逆向反射塗料層提供有一或多個其他透明塗料層(亦即，進行如本文所定義之用於塗覆基板之方法的步驟(f))，獲得具有高光滑度及改善之可清潔性之逆向反射層。

**【0189】** 在較佳實施例中，基板選自紡織品、皮革、金屬、混凝土、橡膠、塑料、碳纖維及其組合。如本文所用，紡織品包括編織或針織紡織物，諸如棉、聚酯、尼龍、絲、木材、膠絲及丙烯酸。

**【0190】** 不管基板由何種材料類型製成如何，基板可以選自由以下項所組成之群：衣服、交通標誌、汽車底盤或車身、自行車車架、道路、路面及護軌。

**【0191】** 提供有根據本發明之逆向反射塗層之基板可以在步驟(f)中提供有一或多個其他透明塗料層。此等一或多個其他透明塗料層可以用於保護逆向反射層以免於括損及/或水分。此外，它們可用於提供塗覆有具有特定褪光及/或光澤/光滑外光之逆向反射層的基板。可以對該一或多個其他透明塗料層著色。在視情況選擇之步驟(f)中施用之一或

多個其他透明塗料層可以包含隨後固化或乾燥之液體塗料層、粉末塗料層或其組合。

**【0192】** 若一或多個其他透明塗料層欲在步驟(f)中施用於基於有機溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之層上，則該逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之層通常未完全固化。若一或多個其他透明塗料層欲在步驟(f)中施用於基於水或水性溶劑之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之層上，則該逆向反射油墨、塗料或油漆組成物之層通常完全固化。選擇適當的乾燥條件係在技術人員之技能內。

**【0193】** 步驟(c)中之噴塗較佳使用簾狀塗覆、噴槍、高速旋轉杯或使用具有推進劑之噴霧罐來進行。在一較佳實施例中，噴塗在不使用推進劑之情況下進行。

**【0194】** 在第三態樣中，本發明係關於塗覆有逆向反射層的基板，其藉由如上文所定義之方法可獲得。塗覆有逆向反射層之基板可以具有褪光或光澤外觀。

**【0195】** 在一較佳實施例中，塗覆有逆向反射層，較佳塗覆有一或多個其他透明塗料層之基板(亦即，進行如上文所述之用於塗覆基板之方法的步驟(e))顯示逆向反射層以0與80°之間，諸如0與78°之間、0與75°之間、0與70°之間、0與65°之間、0與60°之間、0與55°之間、0與50°之間、0與45°之間及0與40°之間的任何角度，相對於經塗覆基材垂直逆向反射。逆向反射層之逆向反射藉由將火炬光束引導到逆向反射層(其中眼睛之視線與火炬之光束基本上相符)，且藉由目視確定是否觀測到逆向反射來確定。實驗

在相對於經塗覆基板垂直之情況下以零角度開始，此後該角度逐漸增加，直到不能分辨逆向反射。

**【0196】** 因此，本發明已藉由參考上文所論述之某些實施例來描述。應認識到，此等實施例易於進行各種修改且替代形式為熟悉此項技藝者熟知的。

**【0197】** 另外，為了適當理解本文件及其請求項，應理解動詞『包含 (*to comprise*)』及其變形以不限制含義使用，意指包括該詞語之後的項目，但不排除特別提及之項目。另外，除非上下文明確要求存在一種且僅一種要素，否則不定冠詞『一 (*a / an*)』對一要素之提及不排除存在超過一種要素之可能性。不定冠詞『一 (*a / an*)』因此通常意指『至少一種』。

## 實例

### 實例 1

**【0198】** 以 kg 規模製備根據本發明之六種組成物 (樣品 1 - 5 及 7) 及兩種比較組成物 (樣品 6 及 8)。使用以下成分：

球形玻璃珠：

**【0199】** 微小玻璃珠 (RI 2.2)，自江西盛富萊定向反光材料有限公司 (*Jianxi Sunflex Light Retroreflective Material Co., Ltd.*) 獲得，其在 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之折射率為約 2.2，中位粒徑 D50 為 26.56  $\mu\text{m}$ ，D10 直徑為 19.77  $\mu\text{m}$  且 D90 直徑為 32.41  $\mu\text{m}$ ，如使用雷射繞射量

測的，且比重為約  $4.5 \text{ g/cm}^3$ 。此等球形玻璃珠包含  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  及  $\text{ZnO}$ 。

**【0200】** 微小玻璃珠 (RI 1.9, HAC)，自江西盛富萊定向反光材料有限公司 (Jianxi Sunflex Light Retroreflective Material Co, Ltd.) 獲得，半球形鋁塗覆之玻璃珠，其在  $589 \text{ nm}$  波長  $\lambda$  下量測之折射率為約 1.9，中位粒徑 D50 為  $38.22 \mu\text{m}$ ，D10 直徑為  $34.86 \mu\text{m}$  且 D90 直徑為  $43.04 \mu\text{m}$ ，如使用雷射繞射量測的，且比重為約  $4.2 \text{ g/cm}^3$ 。此等球形玻璃珠包含  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

**【0201】** 玻璃珠 C (在  $589 \text{ nm}$  波長  $\lambda$  下量測之折射率為 2.2) 自江西盛富萊定向反光材料有限公司 (Jianxi Sunflex Light Retroreflective Material Co, Ltd.) 獲得。此等玻璃珠之中位粒徑 D50 為  $40.4 \mu\text{m}$ ，D10 直徑為  $37.3 \mu\text{m}$  且 D90 直徑為  $44.1 \mu\text{m}$ ，如使用雷射繞射量測的。

## 溶劑

### 除鹽水

**【0202】** Cromax XB155 之溶劑部分，自 Cromax 獲得，有機溶劑之混合物，包含二甲苯、甲苯、乙基苯、乙酸異戊酯、乙酸正丁酯、異丁醇、2,6-二甲基-4-庚酮、2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯基 4,6-二甲基-庚烷-2-酮 Cromax XB383，自 Cromax 獲得，包含有機

溶劑之混合物，諸如二甲苯、乙基苯、石腦油、1,2,4-三甲基苯、三甲苯、正丙基苯、乙酸異戊酯、乙酸正丁酯、2-甲基丁基乙酸酯及4-甲基-2-戊酮

Syrox S900 (黏合劑)之溶劑部分，自Axalta Coating Systems獲得

Syrox S941 (稀釋劑)之溶劑部分，自Axalta Coating Systems獲得

#### 其他成分

【0203】 AMP Ultra PC 2000，自Angus化學公司獲得；中和劑

Acticide MBL，自Thor獲得；防腐劑

Aquabase Nexa P990-8999，自PPG Industries獲得，水溶性黏合劑

Cromax XB155之黏合劑部分

Syrox S900 (黏合劑)之固體部分，自Axalta Coating Systems獲得

Syrox S941 (稀釋劑)之固體部分，自Axalta Coating Systems獲得

#### 增稠劑

【0204】 Efk a RM1900，自巴斯夫公司獲得，改性鹵化蓖麻油，增稠劑

Claytone 40，自 Rheo 獲得，親有機物層狀矽酸鹽，增稠劑

ACULYN Excel，自陶氏化學公司(DOW Chemical)獲得，HASE 增稠劑

### 顏料顆粒及片

【0205】 • Decomet® 1050/10 VP/13974，自 Schlenk Metallic Pigments GmbH 獲得，鋁片，平均直徑為約 12-15  $\mu\text{m}$  且厚度為 < 50 nm

• Toyal EMRS-D710，自 TOYO ALUMINIUM K.K. 獲得，鋁片，平均直徑為約 10  $\mu\text{m}$  且厚度為 < 200 nm

• Aquamet® CP-BG/8500/60，自 Schlenk Metallic Pigments GmbH 獲得，二氧化矽塗覆之鋁片，平均直徑為約 16  $\mu\text{m}$  且厚度為 < 1  $\mu\text{m}$

• Xirallic® T61-10 WNT Micro Silver，自 Merck KGaA 獲得，經塗覆之氧化鋁片，平均直徑為 8 與 14  $\mu\text{m}$  之間，且厚度為 < 1  $\mu\text{m}$

• 金屬粉-PO6690 Silver，自 Deco Colors Holland B.V. 獲得，鋁片，平均直徑為 12 與 16  $\mu\text{m}$  之間

• Iriodin® 9602 Silver-Grey SW (片) 自 Merck Performance Materials Germany GmbH 獲得。此等片塗覆有雲母片，平均直徑(D50，雷射繞射)為 22.3  $\mu\text{m}$ ，厚度小於 1  $\mu\text{m}$  且縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10

• Iriodin® 9612 Silver-Grey Fine Satin SW (片)  
自 Merck Performance Materials Germany GmbH  
獲得。此等片塗覆有雲母片，平均直徑(D50，雷射繞射)  
為 7.2 μm，厚度小於 1 μm 且縱橫比(片直徑/厚度)為至少  
10

**【0206】** 藉由將成分以以下次序添加到容器中來製備基於  
有機溶劑之根據本發明之三種組成物(樣品 1-3)：

(1) 在環境溫度(約 20°C)下添加有機溶劑 Croma x  
XB383；

(2) 添加玻璃珠同時在環境溫度(約 20°C)下混合；

(3) 添加 Claytone 40 同時在 1400 rpm 下混合並繼續在  
1400 rpm 下在環境溫度(約 20°C)下混合 10 分鐘；

(4) 添加 Efka RM1900，同時在 1800 rpm 下混合物，  
開始加熱至 60°C 並繼續在 1800 rpm 下混合 15 分鐘；

(5) 繼續在 1800 rpm 及 60°C 下混合 15 分鐘；

(6) 將步驟(5)中獲得之混合物冷卻至環境溫度(約  
20-25°C)；及

(7) 添加 Croma x XB155 及顏料片，同時在 1800 rpm  
下混合並繼續在 1800 rpm 下混合 10 分鐘。

**【0207】** 藉由在環境溫度(約 20°C)下將成分以以下次序  
添加到容器中來製備基於作為溶劑之水的根據本發明之三  
種組成物(樣品 4、5 及 7)及 2 種比較組成物(樣品 6 及 8)：

(1) 添加除鹽水；

(2) 添加 Acticide MBL，同時在 600 rpm 下混合並繼續在 600 rpm 下混合 10 分鐘；

(3) 添加玻璃珠，同時在 800 rpm 下混合並繼續在 800 rpm 下混合 5 分鐘；

(4) 添加 AMP Ultra PC 2000，同時在 800 rpm 下混合並繼續在 800 rpm 下混合 10 分鐘以建立 pH 約 10.5；

(5) 添加 ACULYN Excel，同時在 2400 rpm 下混合並繼續在 2400 rpm 下混合 10 分鐘；及

(6) 添加 Aquabase Nexa P990-8999、顏料片及除鹽水，同時在 1800 rpm 下混合並繼續在 1800 rpm 下混合 10 分鐘。

【0208】 不同成分之量列出於表 1 中。

表 1

樣品	1	2	3	4	5	比較6	7	比較8
成分	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]	[重量%]
<b>溶劑</b>								
水				63.6	63.4	61.9	64.9	63.1
Cromax XB155/XB383/*	55.6	55.5	51.0					
小計溶劑 <sup>(1)</sup>	<b>55.6</b>	<b>55.5</b>	<b>51.0</b>	<b>63.6</b>	<b>63.4</b>	<b>61.9</b>	<b>64.9</b>	<b>63.1</b>
<b>球形玻璃珠</b>								
玻璃珠2.2		34.7	35.9	31.3	31.0	28.8	30.5	28.3
玻璃珠1.9 HAC	34.8							
小計球形玻璃珠	<b>34.8</b>	<b>34.7</b>	<b>35.9</b>	<b>31.3</b>	<b>31.0</b>	<b>28.8</b>	<b>30.5</b>	<b>28.3</b>
<b>顏料片及顆粒</b>								
Decomet 1050/10 VP/13974	0.4	0.4						
Toyal EMRS-D710				0.2				
Aquamet CP-BG/8500/60					1.3	5.4	0.4	
Xirallie T61-10 WNT Micro Silver			3.9					
PO6690 Silver								4.7
小計顏料片及顆粒 <sup>(2)</sup>	<b>0.4</b>	<b>0.4</b>	<b>3.9</b>	<b>0.2</b>	<b>1.3</b>	<b>5.4</b>	<b>0.4</b>	<b>4.7</b>
<b>其他成分</b>								
Acticide MBL				0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
AMP Ultra PC 2000				0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

黏合劑Aquabase Nexa P990-8999				4.66	4.12	3.77	4.01	3.69
黏合劑Cromax XB155	8.22	8.21	7.89					
小計其他成分 <sup>(3)</sup>	<b>8.22</b>	<b>8.21</b>	<b>7.89</b>	<b>4.72</b>	<b>4.18</b>	<b>3.82</b>	<b>4.07</b>	<b>3.74</b>
<b>增稠劑</b>								
Claytone 40	0.83	1.07	1.10					
EFKA RM1900	0.11	0.11	0.11					
Aculyn Excel				0.14	0.14	0.13	0.13	0.12
小計增稠劑 <sup>(4)</sup>	<b>0.94</b>	<b>1.17</b>	<b>1.21</b>	<b>0.14</b>	<b>0.14</b>	<b>0.13</b>	<b>0.13</b>	<b>0.12</b>
總組成	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

(1) 如此添加之溶劑及來自其他成分、增稠劑、顏料片及顆粒之溶劑

(2) 顏料片及顆粒之濃度係基於干質量。單獨列出溶劑

(3) 其他成分之濃度係基於干質量。單獨列出溶劑

(4) 增稠劑之濃度係基於干質量。單獨列出溶劑

(\*) 所有有機溶劑一起添加

## 實例 2

【0209】 根據本發明之 6 種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物及實例 1 中所述之 2 種比較組成物之穩定性可以藉由目視及觸覺檢查樣品在數天後是否顯示出沉澱、凝析及分離(相或其他形式)來確定。參見表 2。樣品若目視及觸覺檢查時可能未觀測到沉澱、凝析及分離，則被認為是穩定的。樣品若未經預混合即噴塗，則被視為噴塗穩定的。

表 2

樣品	1	2	3	4	5	6比較	7	8比較
pH t=0	n/a	n/a	n/a	9.6	9.5	9.3	9.5	9.5
天數, x	10	10	10	9	8	8	8	8
pH t=x天	n/a	n/a	n/a	9.7	9.5	9.4	9.7	9.5
穩定的	是	是	是	是	是	否	是	是
噴塗穩定的(24 h)	是	是	是	是	是	是	是	是

## 實例 3

【0210】 根據本發明之 6 種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物及實例 1 中所述之 2 種比較組成物在環境溫度(約 20 °C)

下使用噴嘴為 1.3 mm 之噴槍 (DeVILBISS HVLP, DV1-C1 Plus) 施用於跨越整個表面具有垂直黑色條 (0.3 cm 寬) 之平面灰色金屬測試板 (10.5 x 14.9 cm, 有效表面積為 154.2 cm<sup>2</sup>)。

**【0211】** 施用兩種類型之層；『正常層』及『霧層』。對於『正常層』，噴槍距離金屬測試板 30 cm 處定位且施加 1.8 巴壓力。對於『霧層』，噴槍距離金屬測試板 50 cm 處定位且施加 1.3 巴壓力。當自上方或下方水平或垂直噴塗測試板時可以獲得良好結果。

**【0212】** 後續層『以濕中濕技法』施用，這意味著後一層施用於前一層上，至少一些到實際上所有溶劑自該層蒸發，但並未(完全)固化。這意味著在施用後續層之間施用乾燥時間。基於有機溶劑之層之中間乾燥在 50 °C 與 60 °C 之間的溫度下進行約 10 分鐘。基於水或水性溶劑之層之中間乾燥在 50 °C 與 60 °C 之間的溫度下進行約 10 分鐘。

**【0213】** 未經處理之金屬板之重量用作參考。在施用各單獨層之後且在中間乾燥之後，量測經處理之金屬板之重量。對於此等此類，可以計算施用於金屬板之顏料片之量 [g/m<sup>2</sup>]。鑒於實際上所有溶劑均在乾燥步驟期間蒸發之事實，可以進一步計算施用於金屬板之組成物之量 [g/m<sup>2</sup>]。在實例 3.1 中，施用一個正常層。在實例 3.2 中，施用一個正常層及一個霧層。在實例 3.3 中，施用兩個正常層及一個霧層。最終，在實例 3.4 中，施用三個正常層及一個霧層。

【0214】 在完全乾燥及固化後(亦即，在60℃下20分鐘後)目視檢查及評估經塗覆基板之一般(非中心)逆向反射及覆蓋率。另外，逆向反射最大角度[°]藉由將火炬光束引導至逆向反射層(其中眼睛之視線與火炬之光束基本上相符)，且藉由目視確定是否觀測到逆向反射來確定。實驗在相對於經塗覆基板垂直之情況下以零角度開始，此後該角度逐漸增加，直到不能分辨逆向反射。

【0215】 限定『—』意指非常差且限定『++++』意指非常好。非常好的覆蓋率意指表面具有均勻顏色且當在測試逆向反射時測試板上之垂直黑色條在正常發光條件下不可見，在施用火炬光之條件下亦不可見。得分『+』被認為是不充分的。表3中呈現細節。

表 3

樣品	1	2	3	4	5	比較6	7	比較8
<b>實例3.1</b>								
正常層1，干重[g/m <sup>2</sup> ]	61.6	52.5	46.0	38.3	38.3	13.6	37.6	35.0
所施用之總量，干重[g/m <sup>2</sup> ]	61.6	52.5	46.0	38.3	38.3	13.6	37.6	35.0
所施用之總量，濕重[g/m <sup>2</sup> ]	138.8	118.0	94.0	105.1	104.5	35.7	107.1	95.0
所施用之總顏料片[g/m <sup>2</sup> ]	0.6	0.5	4.0	0.2	1.3	1.9	0.4	4.5
覆蓋率(---至++++)	+	+	-	+++	++	+++	--	++++
逆向反射性(---至++++)	++	+++	+	+++	+	---	++	+
逆向反射角度[°]	0-80	0-80	0-80	0-80	0-80	n/a	0-80	0-80
<b>實例3.2</b>								
正常層1，干重[g/m <sup>2</sup> ]	59.7	49.3	43.5	39.6	38.3	13.6	39.6	31.1
霧層2，干重[g/m <sup>2</sup> ]	48.0	37.0	40.9	37.0	31.8	11.0	25.9	22.7
所施用之總量，干重[g/m <sup>2</sup> ]	107.7	86.3	84.3	76.5	70.0	24.6	65.5	53.8
所施用之總量，濕重[g/m <sup>2</sup> ]	242.5	193.8	172.1	210.2	191.3	64.6	186.5	145.9
所施用之總顏料片[g/m <sup>2</sup> ]	1.1	0.9	7.2	0.5	2.4	3.5	0.7	6.9
覆蓋率(---至++++)	++	++	+	++++	+++	++++	-	++++
逆向反射性(---至++++)	++++	++++	++	++++	++	---	+++	+
逆向反射角度[°]	0-80	0-80	0-80	0-80	0-80	n/a	0-80	0-80
<b>實例3.3</b>								

正常層1，干重[g/m <sup>2</sup> ]	31.8	48.6	43.5	40.2	42.8	13.0	39.6	37.0
正常層2，干重[g/m <sup>2</sup> ]	72.6	57.7	88.2	55.8	48.0	45.4	37.0	34.4
霧層3，干重[g/m <sup>2</sup> ]	58.4	90.8	34.4	27.9	30.5	23.3	31.1	25.9
所施用之總量，干重[g/m <sup>2</sup> ]	162.8	197.1	166.0	123.9	121.3	81.7	107.7	97.3
所施用之總量，濕重[g/m <sup>2</sup> ]	366.6	443.0	338.9	340.2	331.1	214.2	306.5	263.8
所施用之總顏料片[g/m <sup>2</sup> ]	1.6	2.0	14.3	0.8	4.2	11.5	1.2	12.4
覆蓋率(---至++++)	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
逆向反射性(---至++++)	++++	++++	++++	++++	++++	---	++++	+
逆向反射角度[°]	0-80	0-80	0-80	0-80	0-80	n/a	0-80	0-80
<b>實例3.4</b>								
正常層1，干重[g/m <sup>2</sup> ]	30.5	51.2	44.1	42.2	37.0	13.0	42.2	41.5
正常層2，干重[g/m <sup>2</sup> ]	65.5	63.6	84.3	57.7	45.4	43.5	38.3	31.8
正常層3，干重[g/m <sup>2</sup> ]	57.1	90.8	86.9	54.5	51.9	20.1	107.7	40.2
霧層4，干重[g/m <sup>2</sup> ]	62.9	30.5	38.9	21.4	31.8	10.4	14.9	16.2
所施用之總量，干重[g/m <sup>2</sup> ]	216.0	236.1	254.2	175.7	166.0	86.9	203.0	129.7
所施用之總量，濕重[g/m <sup>2</sup> ]	486.4	530.4	519.0	482.7	453.3	227.8	577.9	351.7
所施用之總顏料片[g/m <sup>2</sup> ]	2.1	2.3	21.8	1.1	5.7	12.3	2.3	16.5
覆蓋率(---至++++)	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
逆向反射性(---至++++)	++++	++++	++++	++++	++++	---	++++	+
逆向反射角度[°]	0-80	0-80	0-80	0-80	0-80	n/a	0-80	0-80

【0216】 由表3實例3.1可以推斷，施用根據本發明之組成物之單一正常層通常並不足夠。僅根據本發明之樣品4提供足夠的結果。正如預期，包含高濃度顏料片之比較組成物(樣品6及8)之覆蓋率為足夠的。然而，樣品6及8之逆向反射性明顯不足。因此，甚至不能確定樣品6之逆向反射角度。

【0217】 由表3實例3.2-3.4亦可以推斷，施用其他層改善了覆蓋率(由於施用更高量[g/m<sup>2</sup>]-顏料片)，但出乎意料地亦改善根據本發明之組成物(樣品1-5及7)之逆向反射性。然而，樣品6及8之逆向反射性在施用其他層之情況下仍明顯不足。

【0218】 由表3可以推斷，使用根據本發明之組成物藉由選擇適當量之層或層厚度總是可以獲得具有良好或甚至非常好的覆蓋率及逆向反射性，從而產生足夠高量[g/m<sup>2</sup>]-之具



3	5760	396
4	2400	492
5	2880	468
比較6	720	198
7	3500	438
比較8	2160	492

## 實例 5

【0220】 製備僅合成顏料片之尺寸不同的兩種組成物(樣品 9 及樣品 10)。

【0221】 組成物(重量百分比)如表 7 中所指示(其中成分之液體部分聚集於『溶劑』下且其中其餘成分之重量百分比以其固體級分表示)。

表 7

樣品	9	10
成分	[重量%]	[重量%]
Syrox S900黏合劑 <sup>(2)</sup>	5.09	5.09
Merck Iriodin 9612 Silver-Grey Fine Satin	3.00	
Merck Iriodin 9602 Silver-Grey		3.00
Syrox S941 thinner <sup>(2)</sup>	2.55	2.55
溶劑 <sup>(1)</sup>	61.90	61.90
Acticide MBL <sup>(2)</sup>	0.04	0.04
玻璃珠C - 2.2	27.25	27.25
AMP Ultra PC 2000 <sup>(2)</sup>	0.01	0.01
ACULYN Excel <sup>(2)</sup>	0.16	0.16
總計	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

(1) 如此添加之溶劑及來自其他成分之液體部分

(2) 重量百分比係基於干質量。單獨列出溶劑

【0222】 兩種組成物包含相同濃度及類型之合成顏料片。兩種組成物之間的位移差異為合成顏料片之直徑。樣品 9 中平均合成顏料片直徑相對於球形玻璃珠之中位直徑之比率(%)為 56%，而樣品 10 中此比率為 18%。

【0223】 兩種組成物均在環境溫度(約 20°C)下使用噴嘴為 1.2 mm 之噴槍(DV 1.2 Mini)施用於跨越表面具有垂直黑色條(0.3 cm 寬)之平面灰色金屬測試板(10.5 x

14.9 cm)。施用兩種類型之層：『正常層』及『霧層』。對於『正常層』，噴槍距離金屬測試板30-40 cm處定位且施加2.0巴壓力。對於『霧層』，噴槍距離金屬測試板40-50 cm處定位且施加1.5巴壓力。霧層為首先施用以改善黏附之非常薄的液滴(亦即，並未完整層)。

**【0224】** 在施用後續『正常層』之間施用乾燥。兩種組成物作為霧層施用於灰色金屬測試板，隨後乾燥霧層頂部上之後一正常層，隨後乾燥，並再次施用透明頂部塗層，隨後乾燥[『單個層』，塗層(b)及(d)]。兩種組成物亦作為霧層及兩個後續正常層施用於另外的灰色金屬測試板，進行中間乾燥及最終乾燥，並再次施用透明頂部塗層，隨後乾燥[『多層』，塗層(a)及(c)]。

**【0225】** 目視檢查經塗覆基板之一般(非中心)逆向反射性及覆蓋率。藉由檢查表面是否具有均勻顏色且藉由檢查測試板上之垂直黑色條在正常光照條件(日光)下不可見且在施用用於測試逆向反射性之火炬光(『閃光』)下亦不可見來評估塗料層之覆蓋率。

**【0226】** 第1圖展示了在正常光照條件下塗料層之覆蓋率。清楚的是，較大合成顏料片產生更好覆蓋率，尤其當施用超過一個層時。在塗層(a)中，垂直黑色條很難注意到。第2圖展示了在施加火炬光(『閃光』)下之覆蓋率及逆向反射性。再次，清楚的是，較大合成顏料片產生更好覆蓋率，尤其當施用超過一個層時。在塗層(a)中，垂直黑色條很難注意到，甚至在施用火炬光下亦如此。此外，對於

較大合成顏料片，逆向反射性出乎意料地更好。因此，更大的合成顏料片直徑與球形玻璃珠直徑之比率出乎意料地產生良好覆蓋率及改善之逆向反射性的組合。

**【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】 一種逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，基於該組成物之總重量，由以下項組成：

- 15 - 75 重量%之溶劑；

- 1 - 85 重量%之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之一中位粒徑  $D_{50}$  為 1 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在一 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之一折射率為 1.5 與 2.8 之間；

- 0.05 - 2.5 重量%之一或多種增稠劑；及

- 0.20 - 4.5 重量%之合成顏料片，其一平均直徑為 1 與 75  $\mu\text{m}$  之間，一厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且一縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10，其中該等合成顏料片選自(A)、(B)、(C)或其組合；

(A) 金屬片或合成雲母片，其視情況塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及一黏合劑之一外層；

(B) 包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、玻璃、陶瓷、石墨及雲母小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及一黏合劑之一外層；

(C) 包含摻雜有選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及氧化鐵組成之群之一或多種組分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群之一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及一黏合劑之一外層；

- 0 - 2 重量% 之除合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 之外的一或多種顏料片或顆粒 (D)；

- 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分，其中該等合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 以及該等一或多種顏料片或顆粒 (D) 之組合量為 0.20 與 4.5 重量% 之間。

**【請求項 2】** 如請求項 1 所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中基於該組成物之總重量，該逆向反射油墨、塗料或油漆組成物由以下項組成：

- 15 - 68 重量% 之溶劑；

- 10 - 50 重量% 之球形玻璃珠，其使用雷射繞射量測之一中位粒徑  $D_{50}$  為 5 與 150  $\mu\text{m}$  之間，且在一 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之一折射率為 1.5 與 2.8 之間；

- 0.05 - 2.5 重量% 之一或多種增稠劑；及

- 0.20 - 4.5 重量% 之合成顏料片，其一平均直徑為 5 與 50  $\mu\text{m}$  之間，一厚度小於 1  $\mu\text{m}$ ，且一縱橫比(片直徑/厚度)為至少 10，其中該等合成顏料片選自 (A)、(B)、(C) 或其組合；

(A) 金屬片或合成雲母片，其視情況塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及一黏合劑之一外層；

(B) 包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、玻璃、陶瓷、石墨及雲母小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及一黏合劑之一外層；

(C) 包含摻雜有選自由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及氧化鐵組成之群之一或多種組分的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小片之片，其塗覆有選自由金屬氧化物、金屬、金屬硫化物、鈦低價氧化物、氮氧化鈦、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、金屬合金、稀土化合物所組成之群的一或多種組分之至少一個層，且視情況塗覆有包含一或多種著色劑及一黏合劑之一外層；

• 0 - 2 重量% 之除合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 之外的一或多種顏料片或顆粒 (D)；

• 0 - 30 重量% 之一或多種其他成分，其中該等合成顏料片 (A)、(B) 及 (C) 以及該等一或多種顏料片或顆粒 (D) 之組合量為 0.20 與 4.5 重量% 之間。

【請求項3】 如請求項1或2所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中該等合成顏料片之該平均直徑為大於該等球形玻璃珠之該中位粒徑  $D_{50}$  之 30%，更佳為大於 33%，諸如大於 35、大於 40、大於 50%、大於 55%、大於 60%、大於 70%、大於 90%、大於 110% 或大於 130%。

【請求項4】 如請求項1或2所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中該等球形玻璃珠在一 589 nm 波長  $\lambda$  下量測之一折射率為：

(i) 2.0 與 2.8 之間，較佳為 2.1 與 2.4 之間；或

(ii) 1.7 與 2.1 之間，較佳為 1.8 與 2.0 之間。

【請求項5】 如請求項1或2所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中該等球形玻璃珠經鋁塗層半球形塗覆。

【請求項6】 如請求項1或2所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，包含合成顏料片(A)，其中片(A)為塗覆有一  $\text{SiO}_2$  層之鋁片或塗覆有一  $\text{SiO}_2$  層且塗覆有包含一或多種著色劑及黏合劑之一外層之鋁片。

【請求項7】 如請求項1或2所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，包含合成顏料片(B)，其中片(B)選自由以下項所組成之群：塗覆有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之混合物及其組合之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  片。

【請求項8】 如請求項1或2所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，包含合成顏料片(A)，其中片(A)為無

任何塗層之鋁片或無任何塗層之合成雲母片。

【請求項 9】 如請求項 1 或 2 所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中該溶劑為水或水性溶劑且其中該一或多種增稠劑選自由以下項所組成之群：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物、丙烯酸酯交聯聚合物、交聯聚丙烯酸聚合物、交聯聚丙烯酸共聚物、改性乙烯乙酸乙烯酯共聚物蠟之非離子型液體乳液、改性脲或脲改性聚醯胺及其組合。

【請求項 10】 如請求項 1 或 2 所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中該溶劑為一有機溶劑且其中該一或多種增稠劑選自由以下所組成之群：(改性)鹵化蓖麻油、黏土、改性黏土、磺酸鈣絡合物、親有機物層狀矽酸鹽、矽膠、合成非晶質二氧化矽、丙烯酸類型的膠凝劑、改性纖維素材料、聚脲分散物、尿素改性聚醯胺溶液、聚氨基酯分散物及其組合。

【請求項 11】 如請求項 10 所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，其中施用兩種增稠劑，較佳為改性鹵化蓖麻油及親有機物層狀矽酸鹽。

【請求項 12】 如請求項 1 或 2 所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物，包含 0.20 - 4.0 重量%之組合量的該等合成顏料片(A)、(B)及(C)，較佳為 0.20 - 3.5 重量%，更佳為 0.20 - 3.0 重量%，甚至更佳為 0.20 - 2.5 重量%，還更佳為 0.20 - 2.0 重量%。

【請求項 13】 如請求項 1 或 2 所述之逆向反射油墨、塗料

或油漆組成物，其中該一或多種其他成分選自由以下項所組成之群：黏合劑及樹脂、防腐劑、染料及固化引發劑。

**【請求項 14】** 一種用於用逆向反射層塗覆基板之方法，該方法包含以下步驟：

- a) 提供一基板；
- b) 視情況將底漆層施用於步驟(a)之基板；
- c) 視情況但並非較佳地，將一著色底層施用於步驟(a)之該基板或步驟(b)之該底漆層；
- d) 將如請求項 1 - 13 中任一項所述之逆向反射油墨、塗料或油漆組成物噴塗到步驟(a)之該基板或步驟(b)或(c)之該層上，其量提供了  $0.25$  與  $30 \text{ g/m}^2$  之間的組合量的該等合成顏料片(A)、(B)及(C)以及該一或多種顏料片或顆粒(D)；
- e) 將塗覆有步驟(d)中獲得之該逆向反射層之基板乾燥並固化；及
- f) 視情況用一或多種另外透明的塗料層塗覆塗覆有步驟(e)中獲得之該逆向反射層的該經乾燥基板，隨後乾燥或固化。

**【請求項 15】** 如請求項 14 所述之方法，其中該逆向反射油墨、塗料或油漆組成物使用簾狀塗覆、一噴槍、一高速旋轉杯、一高速旋轉盤或使用具有一推進劑之一噴霧罐來噴塗到步驟(d)中之該基板上。

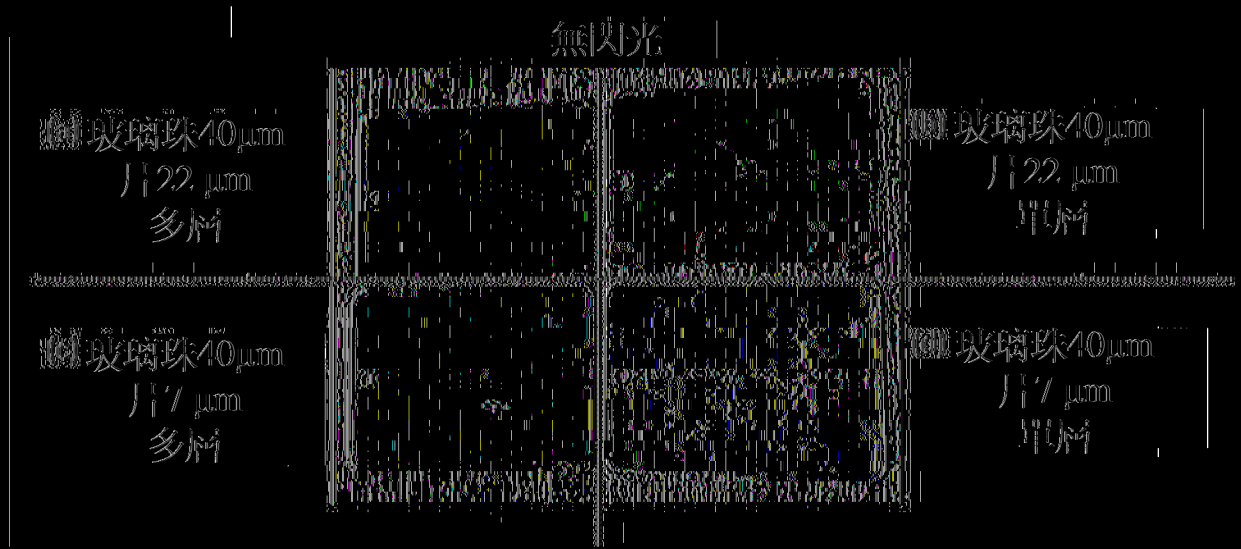
**【請求項 16】** 如請求項 14 或 15 所述之方法，其中步驟

(d) 包括  $n$  個後續噴塗步驟，產生  $n$  層，其中層  $x$  至少部分施用於層  $x-1$  上，其中  $x$  為 2 與  $n$  之間的整數，且其中  $n$  為 2 與 5 之間的整數。

【請求項 17】一種塗覆有逆向反射層之基板，其藉由如請求項 14 - 16 中任一項所述之方法可獲得。

(發明圖式)

第1圖



第2圖

