[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
G02B 5/128
A41D 31/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93120141.1

[45]授权公告日 1997年7月2日

[11] 授权公告号 CN 1035345C

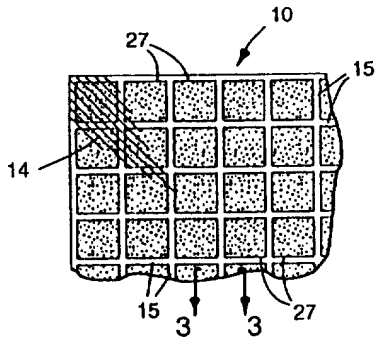
[22]申请日 93.12.7 [24]颁证日 97.4.10
[21]申请号 93120141.1
[30]优先权
[32]92.12.16[33]US[31]07/991,097
[73]专利权人 美国3M公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 长冈好之 V·L·莱特尔
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和
审查员 宫维京

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 具有载体层的胶囊化透镜回归反射薄片

[57]摘要

胶囊化透镜回归反射薄片，它包含：(1)一层粘合材料层，它含有一层部分嵌入其顶部表面的回归反射元件；(2)一层透明覆盖膜，它被置于与回归反射元件层上部但并不与之紧密接触；(3)一层精细的粘合网纹。该网纹的粘合剂由粘合材料层轧挤而来，并与覆盖层相接触，从而使粘合材料层与覆盖层粘合在一起，并形成许多小网格，在这些小网格中回归反射元件被紧密地密封着；对粘合材料层的轧花作用在该层的底表面上留下轧制的图案。



权 利 要 求 书

1.一种具有载体层的回归反射薄片，它包含:(1)一层粘合材料层，该层包含一层置于其上并部分嵌入其顶部表面的回归反射元件层;(2)一层透明覆盖膜置于回归反射元件层上，但并不与之紧密接触;(3)一层精细网纹状粘合网，该网纹之粘合材料来自粘合材料层，由轧花辊对粘合材料层轧花而来,与覆盖层接触，使之与粘合材料层粘结与覆盖膜一起形成许多小网格，在其中回归反射元件被紧密地密封着；对粘合材料层的轧花加工在粘合材料层的底表面留下轧花图案;其特征在于,(4) 一层载体织物持久性地直接粘合在所述粘合材料层的底表面上，并与粘合材料层一起被轧花因而具有与所述底表面相同的花型,来自粘合材料层的粘合材料渗入织物的孔隙。

2.权利要求 1 所述的回归反射薄片，其特征在于，其覆盖层由聚烯烃组成。

3.权利要求 2 所述的回归反射薄片，其特征在于，其聚烯烃为乙烯-丙烯酸聚合物。

4.权利要求 1 所述的回归反射薄片，其特征在于，其粘合材料为聚氨基甲酸酯。

5.权利要求 4 所述的回归反射薄片，其特征在于，其覆盖层为聚烯烃，与粘合材料层相接触的覆盖层表面覆盖着一层聚氨基甲酸酯膜。

6.权利要求 1 所述的回归反射薄片，其特征在于，有一层保护膜覆盖于载体织物的底面。

7.权利要求 6 所述的回归反射薄片，其特征在于，保护膜包括热塑性顶层和底层，通过热压复合，热塑性层将保护膜复合在载体

织物上。

8. 权利要求 1 所述的回归反射薄片，其特征在于，粘合材料层的厚度在 25 至 50 微米之间。

9. 一种具有载体层的回归反射薄片的制备方法，它包括(1) 制备一层粘合材料层，该层包含一层置于其上并部分嵌入其顶部表面的回归反射元件层；(2)将载体层复合粘合材料层的底表面；(3)将透明覆盖层覆盖在回归反射元件层突起的表面上；和(4) 以热压法用网状图案由载体层底表面进行轧花，并进一步将粘合材料层的粘合剂依图案压出并与覆盖层接触，形成一个完整制品，以此使粘合材料层和覆盖层粘合在一起，并形成许多小网格，在其中回归反射元件被紧密地密封着，且载体层也具有与所述粘合材料层相同的轧花形状。

10. 权利要求 9 所述的方法，其特征在于，在施用热压轧花之前，以热压的方法将载体层复合到粘合材料层的底面上。

11. 权利要求 10 所述的方法，其特征在于，载体层为织物，在复合过程中，粘合材料由粘合材料层渗入织物空隙。

说　明　书

具有载体层的胶囊化透镜回归反射薄片

本发明涉及胶囊化透镜薄片(如最初在 U. S. Pat. 3,190,178 中所述),尤其是涉及这样一些复合载体膜或织物的薄片,该支持物能使胶囊化透镜薄片附于服装供行人穿着。

胶囊化透镜回归反射薄片具有明亮的回归反射效果,而且,即使在被水浸湿的情况下也能保持其反射效果,将这样的薄片以柔性织物作载体进行复合,并用于服装,使穿着这种服装的行人,在夜间更易被向其驶近的车辆中的驾驶员所发现。由于该种薄片复合了载体织物,它能容易地被以缝合、粘合或其它方法附加于服装。

然而,现有以织物为载体的胶囊化透镜薄片有诸多缺点。典型的载体织物复合是使用压敏粘合剂将织物粘合在反光片的背面。这样的制成品相当厚,它在服装表面过于突出,并使服装过度发硬。此外,涂覆压敏粘合剂并将织物与反光薄片复合的种种步骤也会增加制造费用。而且,特别是将薄片打卷贮藏时,由于打卷产生的压力会使粘合剂慢慢地渗出织物,使贮藏卷中相邻的卷层发生粘合,并污染薄片的外表面。

本发明提供新型的能克服上述问题的具有载体层的胶囊化透镜回归反射薄片。本发明也提供这种薄片的新颖制造方法。简单地说,新方法包括(i) 制备粘合材料层,该层包含一层置于其上并部分嵌入其顶部表面的回归反射元件("顶部"是指薄片的外表面,由它来接收外来光线并进行反射,或相对于薄片的底层组份来说,是与顶部外表面方向一致的表面;"底部"是指与顶部表面相对应的表面);(2) 将载体层复合于粘合材料层的底面;(3)将透明的覆盖膜覆盖在

回归反射元件层的突起表面上；和(4) 以热压手段从载体层底表面将网状图案施于薄片，进一步将花纹施于粘合材料层并使之与覆盖层粘接。轧花处理形成完整的制品，粘合材料层和覆盖层粘合在一起，形成许多小网格在其中回归反射元件被紧密地密封着。粘合材料层形成轧花图案，而支持层也跟着形成同样的图案。较好地是在施行热压轧花之前，就以热和压力将承载层复合至粘合材料层的底面上。

按照上述过程，一种新型反光薄片就被制成。简单地说，它包括(1) 一层粘合材料层，它包含一层置于其上并部分嵌入其顶部表面的回归反射元件层；(2)透明覆盖层，它与回归反射元件层并不紧密相接触；(3)由狭窄粘结带相互贯穿而形成的网格组织，该网格组织由轧花形成，它使粘合层的粘合剂与覆盖层相粘结。在小网格中回归反射元件被紧密地密封着；和(4) 一层载体层牢固地直接复合在粘合材料层的底表面上，并与粘合材料层一起轧花，形成与粘合材料层相同的花纹。载体层最好为一种织物，这样粘合材料层的粘合剂便能渗入到织物空隙中去，从而提高织物与粘合材料层间的粘结力。

图 1 为本发明反光薄片一部分的顶视图；图 2 为在制造本发明反光薄片时的中间组合断面的高倍放大图；图 3 为本发明反光薄片与在制造过程中所使用的设备部分的断面高倍放大图。

本发明的成品薄片 10 的顶视图如图 1 所示，其断面高倍放大图如图 3(沿图 1 中的 3—3 线切下)，如图所示，薄片 10 由下列部分组成。

粘合材料基础层 11；

透明微球体排列层 12，该层微球部分嵌入粘合材料层 11 的顶表面，其嵌入部分或其底表面以蒸汽淀积法镀覆一层镜面反射膜 13(镜面反射层一般为金属，如铝或银或如 Bingham，U. S. Pat. 3，

700,305 中所述之介电材料蒸汽淀积至微球体表面上；微球体和镜面反射层两者结合在粘合材料层中形成回归反射元件)；

透明覆盖层或顶覆膜 14，它覆于微球体 12 的突出或未嵌入的表面，并通过细网格纹 15 与粘合材料层 11 相粘结，该粘合网格纹在轧花时从粘合层 11 穿过微球层 12 与覆盖膜 14 相接触并粘结在一起。

载体层 16 复合在粘合材料层 11 的底面上，并与粘合材料层一起形成同样构型的网纹；和

保护膜 17 根据需要，该层可有可无，现详述如下。

在制造本发明薄片时，一般地，首先将微球体 12 暂时地部分植入一种载体片如涂覆聚乙烯的纸(参见 Mckenzie，U. S. Pat. 3，190，178)。露出于载体片外的微球体表面以蒸汽淀积法镀覆一层镜面反射膜 13。典型的载体片 18 如图 2 所示，它包括纸层 18a 和聚乙烯层 18b。图 2 中，嵌入载体片并由镜面反射材料覆盖的中间制品标为 19。

然后通过涂覆粘合材料溶液或熔体或通过将粘合材料膜压至微球体下表面的方法将粘合材料覆盖在镜面反射材料上(参见 Bailey et al，U. S. Pat. 5，064，272，第 5 栏，61 行—第 6 栏，17 行；后者描述了将粘合材料层压至微球体下表面的较好的方法，其覆合程度恰到好处，刚好使粘合材料层不与微球间隙载体层上淀积的镜面反射材料膜相接触。这样当暂时性载体片从粘合材料层剥离下来时，微球之间的镜面反射材料就随之一起被除去，不致覆盖微球间的粘合材料表面，以此把金属镜面反射材料使产品着色的作用降低至最低限度)。在干燥或冷却粘合材料时，便形成粘合层 11，微球部分地嵌入层 11 中，同时也部分地嵌入载体层中，所形成的结构在图 2 中标为 20。

在本发明的较好实施过程中，再把将载体片 16 层压复合至粘

合材料层的开放表面上。该层压步骤可在稍后的时间进行，例如，在将临时性载体片 18 除去之后；但最好是在暂时性载体片来剥离时就进行层压复合。层压复合以下述步骤进行为好：将载体层 16 压在粘合材料层 11 的反面，加热组合层，并使之通过一对加压辊筒，在图 2 中该对辊筒由标记为 21 和 22 的部分来表示，且至少一个是加热的。

载体层 16 最好应为一种织物，在层压复合操作过程中，粘合材料层 11 部分地渗入织物空隙，从而将织物牢固地粘结在粘合材料层上。为了防止渗透的粘合材料污染层压辊，可在载体织物的背面暂时性地覆一层隔离膜 17。可用的隔离膜由两层组成，一层为可热软化层 17a 如聚乙烯，另一层为受热不易软化的层 17b 如聚对苯二甲酸乙二醇酯，这样的隔离膜可热压复合至载体织物上。膜 17 粘至载体织物上之后，可保留下来作为最终产品的一部分。或者，在制作服装或作其他用途使用之前将其揭去。在作为实例说明的较好制作过程中，下一步是将临时载体片 18 揭去，露出由粘合材料层 11 突起的微球体层。并将覆盖膜 14 置于微球体外露的表面上，将此组合体以图 3 所示的方式进行轧花操作。整个组合体包括覆盖膜 14，粘合材料层 11，载体层 16 和保护层 17，被置于一对热压板或热压辊筒 24 和 25 之间。其中一个压板或辊筒(25)有轧花作用，它具有凸纹 26。轧花版上的凸纹 26 挤压保护层 17 的底面并使之变形，同时也使载体层 16 和粘合材料层 11 变形而形成图案花纹，如图 3 所示。粘合材料层 11 被充分地加热加压，在其受压部位埋没微球体并接触到覆盖膜 14，形成粘结带 15。轧花压板上的凸纹图案应能形成如图 1 所示的精细粘合网 15。粘合网纹相互交叉，使所形成的小网格 27 中的微球体被紧密地密封起来，可用的图案有多种，如图 1 所示的正方形小网格也可由六边形图案代替。

用于胶囊化透镜薄片的覆盖膜已众所周知。对本发明特别适用

的是聚烯烃薄膜，它们即使在低温环境下也仍具有良好柔软性；例如聚乙烯，聚丙烯和乙烯— 丙烯酸共聚物。聚烯烃膜中包含紫外线吸收剂特别重要，它可避免在户外气候作用过程中覆盖膜和其他膜层的劣化。由于上述聚烯烃膜较软且在如图 3 所示的轧花过程中不具备必要的耐微球穿透作用，最好在覆盖层上涂覆一层如 U. S. Pat. 5,066,098(此处描述以备参考）中所述的较硬，软化点较高的材料，(图中未示出)。聚氨基甲酸酯类特别适合于用作这种较硬材料，例如，由水性胶体氨基甲酸酯分散液或聚丙烯酸酯乳浊液形成的薄膜也可使用。合适的商品材料有，在聚乙烯类化学工业中以商品名 Neo Rez(聚氨基甲酸酯类）或 Neo Cryl（丙烯酸类）出售的产品。

除了提供所述的耐穿透性以外，这种膜层还可提高覆盖层与因轧花而与覆盖膜接触的粘合材料间的粘合强度。此外，这些膜层也可着色，例如用染料着色。

高度增塑的聚氯乙烯膜也可用作覆盖膜。

通常，用于本发明薄片的粘合材料应具有低玻璃化转变温度(Tg)，如，—20℃或更低，以保证良好的低温性能。热塑性聚氨基甲酸酯特别适合用作粘合材料 11，它具有良好的耐久性和柔韧性以及低温柔软性。尽管芳香族聚氨酯在日光下会变色，但加入遮盖性颜料，如二氧化钛，则可避免产品的任何变色现象。要最大限度地减轻由微球体上金属涂层产生的灰色或金属色，典型的做法是用白色着色法。

乙烯-丙烯酸共聚物是另一种作为粘合材料的有用聚合物，尽管在这种材料中难以加入颜料，若用乙烯— 丙烯酸聚合物覆盖层与乙烯-丙烯酸聚合物粘合材料同时使用，就不需要再用聚氨基甲酸酯作为硬性材料覆于覆盖膜上而达到与覆盖膜的良好粘合。

粘合材料可由聚合物材料与其它组份的混合物所组成。例如，

氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物需与氨基甲酸酯聚合物相混合以达到必要的柔软性。也可加入热稳定剂和抗氧化剂以改善其耐候性。荧光染料对于提供明亮的可见颜色也很有用。

由于其耐久性和高拉伸强度，织物用作载体层是特别合适的；粘合材料可渗入织物而达到良好的粘合；且织物可避免使用通常用于聚合物膜使之柔软的增塑剂，增塑剂会减弱粘合强度，并引起其它麻烦。纺粘型聚酯无纺织物特别有用；它们通常是双组份纤维，即聚对苯二甲酸乙二酯芯材和聚乙烯或聚酯外皮层，该外皮层的软化温度比聚对苯二甲酸乙二酯芯低。也可使用机织物。在某些情况下也可使用聚合物膜而不用织物。

尽管在制备本发明回归反射薄片时宜使用如17那样的衬层，但也可不用它们，例如将合适的拒水性材料涂在织物的底面上(粘合于粘合材料层的反面)。然而，应对拒水性材料加以选择，以保持其与粘合层必要的粘结性。事实上，对上述含有聚乙烯的纺粘织物来说，最好进行电晕处理以增强粘合性。

本发明的制成品既薄又轻且柔软，在－20 ℃的低温下仍然柔软。成品在无保护膜17时的厚度应为325微米或更薄，具有足够的柔软性，可在室温，甚至在－20 ℃的低温下能顺利地卷绕在直径为3毫米(0.125英寸)的芯轴上。载体层应具有与粘合材料层底面相同的轧花结构，因此便不会留有贮存潮汽的空隙。除了附加在衣服上外，本发明的薄片也可单独使用，即用作信号物，必要时可直接打开卷装并固定在车辆的后部。

现结合下述实施例对本发明作进一步的说明。

按下表所列的各组份制备的粘合材料溶液涂覆于包含临时性载体层18，和微球体12并经蒸汽镀铝的膜片19上，微球平均直径为65微米，嵌入深度为其直径的30%。

	重量份数
热塑性聚氨基甲酸酯树脂[1]	16.99
氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物[2]	6.73
二氧化钛[3]	7.00
抗氧化剂[4]	0.48
硬脂酸	0.48
甲乙酮	49.49
环己酮	17.88

1. Elast ET 1145，由 Takeda Badischa Urethane Industries，Ltd，(东京) 提供；是二异氰酸甲酯与含四甘醇和乙二酸的聚酯型多元醇化合物的反应产物；数均分子量为 140,000，重均分子量为 310,000；软化点，110℃；玻璃化转变温度－23 ℃；模量，17kg/cm²；硬度，63(JIS 肖氏 A 硬度计)；撕破强度，42kg/cm

2. 购自 Union Carbide 的 VYHH

3. 购自 Lshihara Co. 的 Tipaque

4. 购自 Ciba Geigy 的 Irganox

将涂覆溶液在 120℃的高温(80—120℃是有效范围) 下干燥至约 50 微米的厚度。

然后将聚酯织物(Toray 纺织品 No. 501) 层压至粘合材料层的干燥暴露表面上，用 100 ℃的温度和 5kg$_f$/cm² 的压力(70—100 ℃和 3 —5kg$_f$/cm² 是有效的)，以聚乙烯膜为上层和聚对苯二甲酸乙二酯膜为底层的双层结构保护膜 17 则预先层压在织物的底面上。

在另一个实施例中，则使用一种粘纺无纺布，它由双组分复合纤维组成。其外层为聚乙烯，芯材为聚对苯二甲酸乙二醇酯(Unitika 无纺织物 S100 3WDO)，将其层压至粘合材料层上以取代聚酯织物。层压温度和压力分别为 100 ℃和 5kg$_f$/cm³，在此实施例中，不使用保护膜 17。

在这两个实施例中，随后都要揭去临时载体层 18，将 75 微米厚，含紫外线吸收剂的挤压乙烯/ 丙烯酸共聚物(由 Dow Chemical 提供的 Primacor 3440)覆盖膜 14 置于微球体的暴露面上。然后对此组合物进行轧花。轧花机是由上、下两个滚筒组成，上滚筒为包橡胶的光面滚筒，加热至 160 ℃,下辊为金属辊，加热至 80℃，金属辊表面有网状凸花纹，轧花后使组合物表面呈现出六边形的网状纹。两辊相对加压至压力达 3—5kg_f/cm^2，组合物以 3 米/秒的速度从两辊间通过。轧花后即除去保护膜 17。

然后，对所得具有载体层的回归反射薄片作如下表 1 所述的一系列试验。

表　　1

试验项目	试验方法	结果
背衬边缘[5]	刀切	通过
粘合渗漏	40kg/100 cm^2/65 ℃/336 小时	通过
反射率	0.2°/－4°,30°,40°	325,346,320 CPL[6]
光泽度	60°光泽	通过
耐水性	40℃/120 小时	通过
耐热水性	80℃/60 分钟	通过
耐热性	120 ℃/60 分钟	通过
热循环试验	8 次[7]	通过
耐热湿试验	65℃/95%RH/192 小时	通过
抗冲击性	－20 ℃/80P1	通过
柔韧性	－20 ℃/0.125 英寸心轴	通过
老化	阳光老化试验机[8] 750 小时 QUV 750 小时	 通过 通过

5. 边缘齐整且无松散纱线露出。

6. CPL 每平方米每勒克司(照度)的坎德拉(烛光)数

7. 在 30℃和 0% RH(12 小时)及 80℃和 50°% RH(12 小时)间两种条件下交替处理。

8. 由 Suga Shikenki Co 制造，试验条件如下：黑版温度为 63℃土3 ℃，紫外辐照 750 小时，每 120 分钟喷射水 18 分钟。

在另一个实施例中，将聚酯机织物(由 Hilliken 供应，100% 聚酯，结构 85.5×60，单重 3.1 盎司/ 码^2，聚酯变形纱，1/150/34 经和纬)作为载体层。在此实施例中，织物在粘合材料层底部复合组合体的轧花并与覆盖膜粘合等操作同时进行。上压辊不加热，下部的金属轧花辊加热至 215 ℃。

对本领域熟练的技术人员来说，对本发明进行各种改进和便通而不致偏离和违背本发明的范围和原理是显而易见的。

说　明　书　附　图

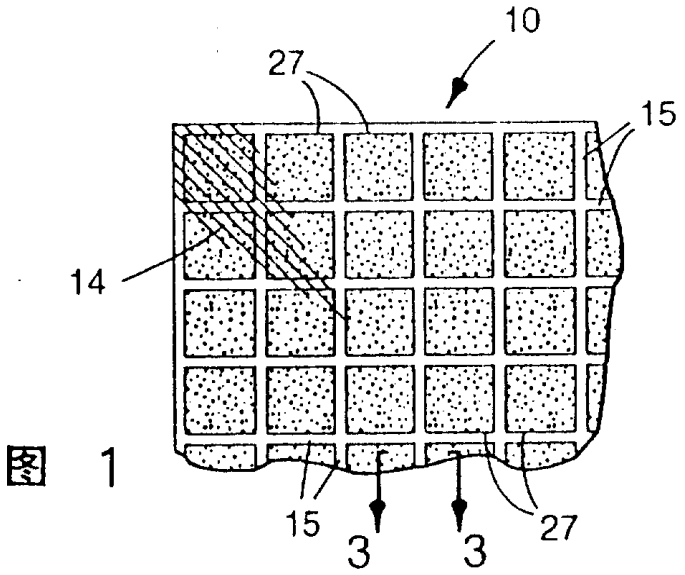


图　1

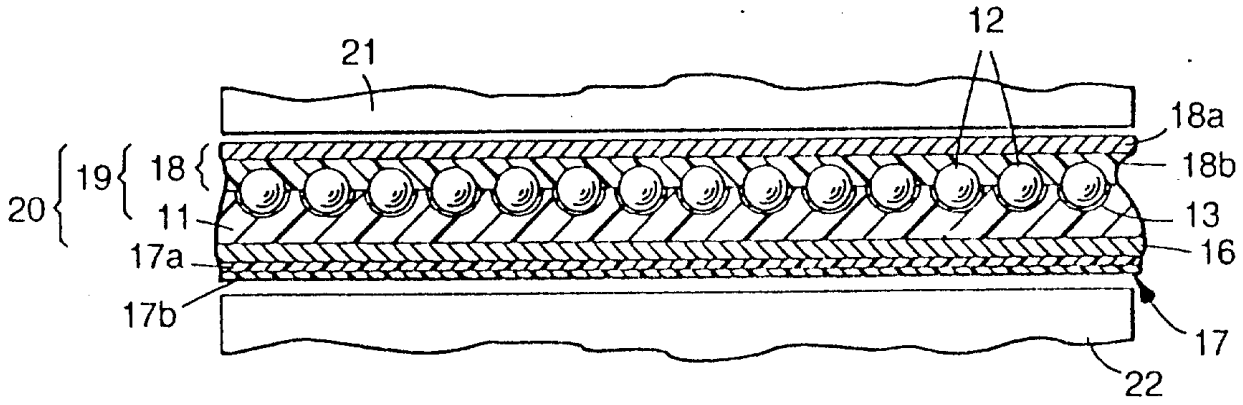


图　2

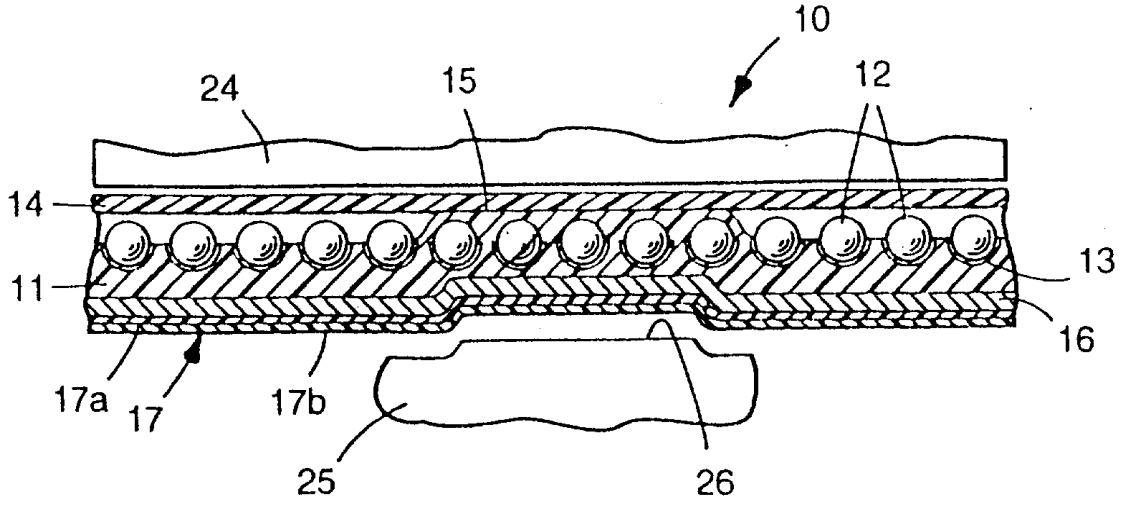


图　3