



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104159741 B

(45)授权公告日 2018.08.07

(21)申请号 201380010008.X

(22)申请日 2013.02.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104159741 A

(43)申请公布日 2014.11.19

(30)优先权数据

61/601,832 2012.02.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/026781 2013.02.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/126361 EN 2013.08.29

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 维韦克·克里希南

约翰·C·克拉克

托马斯·B·加卢什

吉恩·A·唐格曼

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.

B32B 27/06(2006.01)

B32B 27/20(2006.01)

B32B 7/02(2006.01)

B32B 7/12(2006.01)

B44C 3/02(2006.01)

审查员 聂萍萍

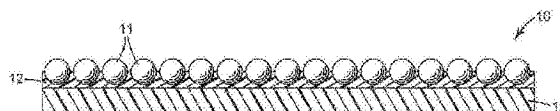
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

微球制品和转移制品

(57)摘要

本发明提供了一种包括至少第一表面的制品,所述第一表面具有:(a)第一粘结剂层;(b)至少部分地嵌入所述第一粘结剂层中的多个透明微球;其中所述透明微球具有的折射率小于所述第一粘结剂层的折射率,其中所述多个透明微球具有至少 $5\mu\text{m}$ 的平均直径。本发明也提供了一种转移制品,包括:(a)转移载体,所述转移载体包括:(i)支撑层;和(ii)粘结至所述支撑层的热塑性剥离层;(b)多个透明微球的层,所述多个透明微球的层形成于与所述支撑层相对的所述热塑性透明微球剥离层的一侧上,其中所述多个透明微球具有低于约1.490的折射率。



1. 一种包括至少第一表面的制品,所述第一表面具有:

(a) 第一粘结剂层;

(b) 部分地嵌入所述第一粘结剂层中的多个透明微球;

其中所述多个透明微球具有至少5 μm 的平均直径,并且所述多个透明微球由具有小于1.490的折射率的微球构成,并且以数目计所述多个透明微球中至少70%的透明微球无气泡,并且其中所述透明微球的折射率小于所述第一粘结剂层的折射率。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述多个透明微球选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷和陶瓷中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的制品,其中所述粘结剂层选自至少一种以下物质:聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。

4. 根据权利要求1所述的制品,其中所述第一粘结剂层为粘合剂。

5. 根据权利要求1所述的制品,其中所述多个透明微球具有不大于200 μm 的平均直径。

6. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品的至多91%的表面被所述多个透明微球覆盖。

7. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品或所述粘结剂层中的至少一种包含颜料。

8. 根据权利要求1所述的制品,其中所述多个透明微球部分地嵌入所述第一粘结剂层中,以使得所述透明微球的平均直径的20%至70%被暴露。

9. 根据权利要求1所述的制品,其中所述多个透明微球具有多模态粒度分布。

10. 根据权利要求1所述的制品,其中所述制品为装饰性膜、保护性膜和转移制品中的至少一种。

11. 根据权利要求1所述的制品,所述制品还包括一个或多个层,所述一个或多个层选自基层、粘合剂层、有色聚合物层和剥离层,其在与所述多个透明微球相对的所述第一粘结剂层的一侧上粘结至所述制品,其中所述层的任一者在其中可任选地具有图形设计。

12. 根据权利要求11所述的制品,其中所述基层选自织物、聚合物涂布织物、皮革、金属、油漆涂布金属、弹性体、纸材、以及聚合物基体复合物。

13. 根据权利要求1所述的制品,其中所述透明微球是经粘合增进剂处理的。

14. 根据权利要求1所述的制品,其中所述第一粘结剂层为透明的。

15. 根据权利要求11所述的制品,其中所述基层为聚合物材料。

16. 根据权利要求1所述的制品,其中所述透明微球与所述第一粘结剂层之间的折射率差为至少0.02但至多0.50。

17. 一种能用于制备权利要求1所述制品的转移制品,包括:

(a) 转移载体,所述转移载体包括:

(i) 支撑层;和

(ii) 粘结至所述支撑层的热塑性剥离层;

(b) 多个透明微球的层,所述多个透明微球的层形成于与所述支撑层相对的所述热塑性透明微球剥离层的一侧上,其中所述多个透明微球由具有低于1.490的折射率的微球构成。

18. 根据权利要求17所述的转移制品,还包括(c)与所述热塑性剥离层相对的所述多个透明微球的一侧上的粘结剂层,其中所述透明微球的折射率小于所述粘结剂层的折射率。

19. 根据权利要求17所述的转移制品,其中所述多个透明微球选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷和陶瓷中的至少一种。

20. 根据权利要求18所述的转移制品,其中所述粘结剂层为以下物质中的至少一种:聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。

21. 根据权利要求18所述的转移制品,其中所述粘结剂层为粘合剂。

22. 根据权利要求17所述的转移制品,其中所述多个透明微球具有不大于200 μm 的平均直径。

23. 根据权利要求17所述的转移制品,其中所述制品的至多91%的表面被所述多个透明微球覆盖。

24. 根据权利要求18所述的转移制品,其中所述转移制品或所述粘结剂层中的至少一种包含颜料。

25. 根据权利要求18所述的转移制品,其中所述多个透明微球部分地嵌入所述粘结剂层中以使得所述透明微球的平均直径的20%至70%被暴露。

26. 根据权利要求17所述的转移制品,其中所述多个透明微球具有多模态粒度分布。

27. 根据权利要求18所述的转移制品,所述转移制品还包括至少一个层,所述至少一个层选自基层、粘合剂层、有色聚合物层和剥离层,其与所述多个透明微球相对的所述粘结剂层的一侧上粘结至所述制品,其中所述层的任一者在其中可任选地具有图形设计。

28. 根据权利要求27所述的转移制品,其中所述基层选自织物、聚合物涂布织物、皮革、金属、油漆涂布金属、弹性体、纸材、以及聚合物基体复合物。

29. 根据权利要求17所述的转移制品,其中所述透明微球是经粘合增进剂处理的。

30. 根据权利要求18所述的转移制品,其中所述粘结剂层为不连续的,并且其中所述粘结剂层能够粘结至基层。

31. 根据权利要求27所述的转移制品,其中所述基层为聚合物材料。

32. 根据权利要求18所述的转移制品,其中所述透明微球与所述粘结剂层之间的折射率差为至少0.02但至多0.50。

微球制品和转移制品

[0001] 领域

[0002] 本公开涉及涂布有透明微球的制品和转移制品。

背景技术

[0003] 装饰保护表面找到了许多消费应用。家用电器、汽车内饰和油漆、消费电子设备，诸如膝上型电脑和手持式装置，均为实例，在这些实例中，消费者更喜欢提供有对刮痕、磨损和磨蚀的相当保护同时在材料的整个生命周期中保持高装饰性和美观性的材料。低光泽度哑光表面由于它们的美观性吸引力而特别受到众多消费者的关注。

[0004] 由玻璃珠构成的耐用装饰性层合物和膜是众所周知的。这些低光泽度构造通常由暴露的玻璃珠表面组成，该暴露玻璃珠表面向该构造赋予高耐久性和装饰性特性。还已公开了此类构造的低摩擦特性。例如，美国专利No. 4849265 (Ueda) 公开了包含硬微球(玻璃或塑料)的装饰性耐磨层合物，这些硬微球被暴露或表面涂布有薄聚合物涂层。未公开微球的折射率对最终层合物的真实颜色的影响。

[0005] 用于为装饰性材料提供真实颜色的已知方法包括，紧密地匹配各个部件的折射率以最小化由于折射率失配的反射。例如，美国专利No. 5620775 (LaPerre) 公开了包括暴露玻璃珠表面的装饰性制品。所公开的构造具有蚀刻表面和类似彩虹的光学外观的外观。未公开调整折射率以获得最终制品的更真实颜色。

[0006] 已知，有利的是选择具有接近于通常所使用的聚合物膜的范围的范围内的折射率的微球，以提供基础着色聚合物的真实颜色。例如，美国专利No. 5620775 (LaPerre) 公开了通过具有带有玻璃珠的暴露玻璃珠表面而制成的耐用低摩擦系数聚合物膜，该玻璃珠具有约1.5至约1.6的范围内的折射率，该折射率范围为接近常见聚合物的折射率范围的折射率范围。

[0007] 存在有对微球涂布制品和转移制品的需求，该微球涂布制品和转移制品提供了美观方面的改善(诸如真实颜色)，同时维持由常规微球涂布制品和转移制品所提供的磨蚀和磨损抗性。

发明内容

[0008] 本发明提供了包含具有改善美观性和真实颜色外观的部分地暴露透明微球的低光泽度聚合物膜。已惊奇地发现，在透明微球多层膜的情况下，通过增加多个透明微球和粘结剂层之间的折射率的失配，基础层(诸如粘结剂层和其它基底)的颜色更好地显现出来。已惊奇地观察到，特别在深色着色制品的情况下，基础粘结剂层和/或其它基底的真实颜色在选择具有低于该粘结剂层的折射率的多个透明微球时得以改善。在一些实施例中，已惊奇地发现，基础粘结剂层和/或其它基底的真实颜色在选择具有小于约1.490的折射率的多个透明微球时得以改善。

[0009] 在一个方面，本发明提供了一种包括至少第一表面的制品，该第一表面具有：(a) 第一粘结剂层；(b) 至少部分地嵌入该第一粘结剂层中的多个透明微球；其中透明微球具有

小于第一粘结剂层的折射率的折射率,其中该多个透明微球具有至少5 μm 的平均直径。在一些实施例中,多个透明微球具有小于1.490的折射率。在一些实施例中,多个透明微球选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷和陶瓷中的至少一种。在一些实施例中,第一粘结剂层选自至少一种以下物质:聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体,包含合成和天然橡胶,诸如氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。在一些实施例中,第一粘结剂层为粘合剂。

[0010] 在一些实施例中,多个透明微球具有不大于200 μm 的平均直径。在一些实施例中,最高至制品的表面的约91%覆盖有该多个透明微球。在一些实施例中,制品或粘结剂层中的至少一种包含颜料。在一些实施例中,多个透明微球部分地嵌入第一粘结剂层中,以使得透明微球的平均直径的约20%至约70%被暴露。

[0011] 在一些实施例中,多个透明微球具有多模态粒度分布。在一些实施例中,制品为装饰性膜、保护性膜和转移制品中的至少一种。在一些实施例中,制品还包括一个或多个层,该一个或多个层选自基层、粘合剂层、有色聚合物层和剥离层,该剥离层在与多个透明微球相对的第一粘结剂层的一侧上粘结至该制品,其中所述层的任一者在其中可任选地具有图形设计。在一些实施例中,基层可选自至少一种以下物质:织物、聚合物涂布织物、皮革、金属、油漆涂布金属、弹性体、纸材、聚合物基体复合物和聚合物材料。在一些实施例中,透明微球是经粘合增进剂处理的。在一些实施例中,第一粘结剂层为透明的。

[0012] 在另一个方面,本发明提供了一种转移制品,该转移制品包括:(a)转移载体,该转移载体包括:(i)支撑层;和(ii)粘结至该支撑层的热塑性剥离层;(b)多个透明微球的层,该多个透明微球的层形成于与支撑层相对的该热塑性透明微球剥离层的一侧上,其中该多个透明微球具有低于约1.490的折射率。在一些实施例中,转移制品还包括(c)与热塑性剥离层相对的多个透明微球的一侧上的粘结剂层。

[0013] 在一些实施例中,多个透明微球选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷和陶瓷中的至少一种。

[0014] 在一些实施例中,第一粘结剂层选自至少一种以下物质:聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体,包含合成和天然橡胶,诸如氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。在一些实施例中,第一粘结剂层为粘合剂。

[0015] 在一些实施例中,多个透明微球具有不大于200 μm 的平均直径。在一些实施例中,最高至制品的表面的约91%覆盖有该多个透明微球。在一些实施例中,转移制品和粘结剂层中的至少一种包含颜料。在一些实施例中,微球制品还包括与包含嵌入微球的表面相对的有色层。在一个实施例中,有色层为施加至微球制品的背面的图形打印。

[0016] 在一些实施例中,多个透明微球部分地嵌入第一粘结剂层中,以使得透明微球的平均直径的约20%至约70%被暴露。在一些实施例中,多个透明微球具有多模态粒度分布。在一些实施例中,转移制品还包括至少一个层,该至少一个层选自基层、粘合剂层、有色聚合物层和剥离层中的至少一种,该剥离层在与多个透明微球相对的第一粘结剂层的一侧

上粘结至该制品,其中所述层的任一者在其中可任选地具有图形设计。

[0017] 在一些实施例中,基底层可选自至少一种以下物质:织物、聚合物涂布织物、皮革、金属、油漆涂布金属、弹性体、纸材、聚合物基体复合物和聚合物材料。在一些实施例中,透明微球是经粘合增进剂处理的。在一些实施例中,第一粘结剂层为不连续的,并且其中该粘结剂层能够粘结至基底层。

[0018] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本发明的每一个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。本发明的其他特征、目标和优点根据描述和权利要求将显而易见。

附图说明

[0019] 图1为本发明的制品的一个实施例的横截面;和

[0020] 图2为本发明的转移制品的一个实施例的横截面。

具体实施方式

[0021] 在详述本发明的任何实施例之前,应该理解,本发明的应用不限于下面的描述中给出的构造细节和部件布置方式。本发明可以具有其它实施例,并且能够以各种方式实践或实施。还应当理解,本文所用的措辞和术语的目的在于描述,而不应当被视作具有限制性。本文中所用的“包括”、“包括”或“具有”以及它们的变化形式意在涵盖其后所列举的项目及其等同项目以及附加项目。本文所列举的任何数值范围包含从下限值至上限值之间的所有数值。例如,如果声称浓度范围是1%至50%,则意指诸如2%至40%、10%至30%或1%至3%等之类的值都是明确枚举的。这些只是具体预期的实例,而之间的数值的所有可能组合(包括所列举的最低值和最高值)被认为是在本申请中明确述及的。

[0022] 转移载体

[0023] 本发明的转移涂布方法可用于形成本文所公开的微球转移制品,本文所公开的微球制品可由该微球转移制品形成。微球制品已令人惊讶地改善美观性。

[0024] 本文所公开的转移载体包括支撑层和粘结至该支撑层的热塑性剥离层。该转移载体的热塑性剥离层暂时部分地嵌入多个透明微球。在一个实施例中,将多个透明微球的透明微球直径的约至少5%、10%、20%、30%、40%或甚至50%和不超过60%、70%或甚至80%嵌入热塑性剥离层中。该转移载体具有对多个透明微球和粘结剂层的低粘合力,其中多个透明微球的相对侧至少部分地嵌入,以使得该转移载体可被移除以暴露该多个透明微球的表面。

[0025] 因为本发明的微球制品在移除热塑性剥离层时被构造,其中透明微球同时嵌入该热塑性剥离层和粘结剂层两者中,所以该透明微球部分地嵌入该粘结剂层中。这意味着将该多个透明微球的透明微球直径的至少20%、30%或甚至40%和至多60%、70%、80%、90%或甚至95%嵌入该粘结剂层中。

[0026] 支撑层

[0027] 支撑层应为“尺寸上稳定的”。换句话讲,在所述转移制品的制备期间,不应发生收缩、膨胀、相变等等。例如,可用的支撑层可为热塑性的、非热塑性的或热固性的。本领域的技术人员将能够选择可用于本文所公开的转移制品的支撑层。如果支撑层为热塑性层,则

该支撑层应优选地具有高于转移载体的热塑性剥离层的熔点的熔点。可用于形成转移载体的支撑层包含但不限于选自纸材和聚合物膜中的至少一种的那些, 聚合物膜诸如双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯、聚甲基戊烯等, 这些聚合物膜显示具有良好的温度稳定性和张力所以它们可发生加工操作, 诸如小珠涂布、粘合剂涂布、干燥、印刷等等。

[0028] 热塑性剥离层

[0029] 可用于形成转移载体的热塑性剥离层包含但不限于选自聚烯烃中的至少一种的那些, 诸如, 聚乙烯、聚丙烯、有机蜡、其共混物等等。低至中等密度(约0.910至0.940g/cc的密度)的聚乙烯是优选的, 因为其具有足以适应后续涂布和干燥操作的高熔点, 这些操作可涉及制备转移制品, 并且还因为其从一定范围的粘合剂材料剥离, 除了多个透明微球之外, 这些粘合剂材料可用作粘结剂层。

[0030] 热塑性剥离层的厚度根据待涂布的微球直径分布来选择。粘结剂层嵌入大约变成转移载体嵌入的镜像。例如, 将其直径的约30%嵌入转移载体的剥离层中的透明微球通常被嵌入粘合剂层中的其直径的约70%。为最大化多个微球的滑动性和包装密度, 理想的是控制嵌入过程以使得给定群体的暴露微球中的较小微球和较大微球的上表面在移除转移载体之后具有大约相同的高度。

[0031] 为了将多个透明微球部分地嵌入剥离层中, 该剥离层应优选地处于发粘状态(固有地发粘和/或通过加热)。例如, 通过将多个透明微球涂布于转移载体的热塑性剥离层上, 然后进行(1)至(3)中的一个步骤: (1) 加热该微球涂布的转移载体, (2) 对该微球涂布的转移载体施加压力(例如, 用辊)或(3) 加热该微球涂布的转移载体并对其施加压力, 可部分地嵌入该多个透明微球。

[0032] 对于给定的热塑性剥离层, 微球嵌入过程主要通过加热的温度、时间和热塑性剥离层的厚度来控制。随着热塑性剥离层被熔化, 任何给定群体中的较小微球相比于较大微球由于表面润湿力将以更快的速率嵌入并嵌入至更大程度。热塑性剥离层与支撑层的界面变成嵌入粘结表面, 因为该微球将下沉, 直至它们被尺寸稳定的支撑层停止。为此原因, 优选的是该界面为相对平坦的。

[0033] 应将热塑性剥离层的厚度选择为防止大多数较小直径微球的封装, 以使得它们在移除转移载体时将不会被从粘结剂层拉离。另一方面, 热塑性剥离层必须足够厚的, 以使得多个透明微球中的较大微球被充分地嵌入以防止它们在后续加工操作(例如, 诸如用粘结剂层涂布)期间的损耗。在一个实施例中, 热塑性剥离层的厚度为至少2.5微米、10微米、25微米或甚至50微米。在一个实施例中, 热塑性剥离层的厚度为至多75微米、100微米或甚至150微米。

[0034] 低折射率透明微球

[0035] 术语“透明微球”和“微球”可互换地使用。

[0036] 可用于本发明的透明微球可利用具有低于粘结剂层中所使用的材料的折射率的任何材料制成。在一些实施例中, 透明微球具有不超过约1.490的折射率。在一些实施例中, 透明微球具有不超过约1.480的折射率。在一些实施例中, 透明微球具有不超过约1.470的折射率。在一些实施例中, 透明微球具有不超过约1.460的折射率。在一些实施例中, 透明微球具有不超过约1.450的折射率。在一些实施例中, 透明微球具有不超过约1.400的折射率。通常, 透明微球具有大于1.00的折射率。

[0037] 在一些实施例中,透明微球为玻璃珠。玻璃珠主要为球形的。玻璃珠通常由普通的钠钙玻璃或硼硅酸盐玻璃制成,通常由回收源(诸如,玻璃器具)制成。常见工业玻璃根据它们的组成可具有不同折射率。钠钙硅酸盐和硼硅酸盐为一些常见玻璃类型。硼硅酸盐玻璃通常包含氧化硼和硅连同其它元素性氧化物,诸如碱金属氧化物、氧化铝等。工业上所用的包含氧化硼和硅等其它氧化物的一些玻璃包括E玻璃,该E玻璃具有接近1.57的折射率;以商品名称“NEXTERION GLASS D”可得自密苏里州堪萨斯城的肖特工业公司(Schott Industries,Kansas City,Missouri)的玻璃,该玻璃具有1.52的折射率;和以商品名称“PYREX”可得自纽约州纽约的康宁公司(Corning Incorporated,New York,New York)的玻璃,该玻璃具有约1.47的折射率。在一个实施例中,透明微球包含至少5重量%、10重量%或甚至12重量%的氧化硼。

[0038] 磨削过程产生广泛分布的玻璃粒径。玻璃粒子通过在加热柱中处理以将玻璃熔化成球形液滴,随后将该球形液滴冷却。并非所有小珠为完美球形。一些为扁圆形,一些熔化在一起,和一些包含小气泡。

[0039] 微球优选地无缺陷。如本文所用,短语“无缺陷”是指微球具有少量的气泡型缺陷、少量的不规则形粒子、少量的非均质性,或少量的不良颜色或色调。通常,可优选的是具有至少70%(计数)的无缺陷微球的材料。在本发明的一些实施例中,可优选的是具有至少75%、80%、85%、90%或甚至99%的无缺陷微球的材料。具有小于75%的无缺陷微球的材料对于美观性目的为不良的。

[0040] 粒子定径

[0041] 透明微球通常经由筛网筛来定径以提供可用的粒径分布。筛分法还用于表征透明微球的粒度。关于筛分法,使用一系列的具有可控定径开口的筛网并认为穿过这些开口的微球等于或小于开口尺寸。对于微球,这是真实的,因为微球的横截面直径几乎始终是相同的,无论将其如何取向筛网开口。希望使用尽可能宽泛的粒度范围来控制经济效益并使微球在粘结剂层表面上的充填最大化。然而,一些应用可能要求限制微球粒度范围以提供更均匀的微球涂布表面。在一些实施例中,平均微球直径的可用范围为约5 μm 至约200 μm (通常约35 μm 至约140 μm ,优选地约35 μm 至90 μm ,和最优选地约38 μm 至约75 μm)。可容忍少数(0至5重量%,基于微球的总数)的较小和较大微球在20至180微米范围之外。在一些实施例中,微球的多模态粒度分布是可用的。例如,在双模态分布中,观察到微球的群体密度中的两个不同峰。

[0042] 在一些实施例中,为计算微球的混合物的“平均直径”,技术人员将筛选给定重量的粒子,诸如,例如通过标准筛的叠堆筛选100g的样品。最上方筛将具有最大额定开口并且最下方筛将具有最小额定开口。关于我们的目的,通过利用以下筛叠堆可有效地测量平均横截面直径。

美国筛目标号编号

标称开口（微米）

80 180

100 150

120 125

140 106

[0043]

170 90

200 75

230 63

270 53

325 45

400 38

500 25

635 20

[0044] 作为另外一种选择,利用用于定径粒子的任何通常已知的微观方法来测定平均直径。例如,光学显微镜法或扫描电子显微镜法等可结合任何图像分析软件来使用。例如,可免费商购获得的软件以商品名称“IMAGEJ”得自马里兰州贝塞斯达的美国国立卫生研究院(NIH,Bethesda,Maryland)。

[0045] 粘合增进剂

[0046] 在一些实施例中,透明微球是经粘合增进剂处理的以最大化其对粘结剂层的粘合力,特别地参照耐湿性,粘合增进剂诸如选自至少一种以下的那些:硅烷偶联剂、钛酸盐、锆酸盐、有机铬复合物等。

[0047] 此类粘合增进剂的处理水平为大约50至1200重量份的粘合增进剂每百万重量份的微球。具有较小直径的微球由于它们的较高的表面积通常以更高的水平进行处理。处理通常通过喷雾干燥或润湿混合稀释溶液然后在转筒机中或螺旋式送料烘干机中干燥以防止微球粘搭在一起来完成,该稀释溶液诸如具有微球的粘合增进剂的醇溶液(例如,诸如乙基或异丙醇)。本领域的技术人员将能够确定如何用粘合增进剂来最佳地处理微球。

[0048] 粘结剂层

[0049] 粘结剂层(也称为“第一粘结剂层”)通常为有机聚合物材料。该粘结剂层应显示具有对透明微球本身或处理微球的良好粘合力。还可能的是,可将透明微球的粘合增进剂直接地添加至粘结剂层本身,只要该粘合增进剂兼容于用于将该粘结剂层设置于透明微球的表面上的制程窗口内。重要的是,粘结剂层与转移载体的热塑性剥离层充分剥离以允许从透明微球移除该转移载体,这些透明微球被嵌入于该热塑性剥离层的一侧上和该粘结剂

层的另一侧上。

[0050] 可用于粘结剂层的粘结剂包含但不限于至少一种以下物质的那些：聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体，包含合成和天然橡胶，诸如氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。在一些实施例中，聚合物基体复合物包含树脂中的纳米粒子、树脂中的纤维等等。组合可包括这些材料的任何组合，诸如互穿网络、双固化系统等等。

[0051] 在一些实施例中，粘结剂的折射率大于1.50、1.52、1.55或甚至1.6。在一些实施例中，粘结剂层的折射率不超过1.35、1.38、1.40或甚至1.45。

[0052] 例如，粘结剂层可例如经由热熔融或挤出而形成自溶液、水分散体或100%的固体涂层。粘结剂层可为透明的、半透明的或不透明的。该粘结剂层可为有色的或无色的。例如，该粘结剂层可为澄清无色的，或用不透明的、透明的或半透明的染料和/或颜料来着色。在一些实施例中，可有用的是包含特殊颜料，诸如，例如片状金属颜料。

[0053] 在一个实施例中，粘结剂层的厚度为透明微球的平均直径的至少50%。例如，10、25、50、100或甚至250 μm （微米），或甚至更大（例如，至少1毫米、至少1厘米，或甚至1米）。

[0054] 如果在本文所公开的微球涂布制品的表面层的至少一部分中需要逆向反射性能，以使得将反射层（例如，诸如薄金属层，诸如铝薄片油墨层）涂布于透明微球的掩埋（非暴露）侧上，那么优选的是该粘结剂层为透明的和薄的，以使得该粘结剂层维持该透明微球的轮廓，以使得该粘结剂层还可作用为间距层以将入射光聚焦于放置于其下方的反射层上。

[0055] 在已将透明微球部分地嵌入转移载体的剥离层中之后，该粘结剂层通常形成于该转移载体上。通常通过直接涂布方法将粘结剂层涂布于部分嵌入的透明微球上，但也可经由热层合从单独载体或通过首先将粘结剂层形成于隔离基底上而提供于透明微球上，该粘结剂层随后从该单独基底被转移以覆盖透明微球。

[0056] 在一个实施例中，本发明实现了制品的更真实颜色。换句话讲，本发明的构造当通过透明微球被观察时实现制品的最小化感知亮度/光度。

[0057] 在CIELAB色带间隔中， L^* 为有色表面的光度或亮度的量度（例如，纯黑色的 L^* 通常为0并且弥漫性白色的 L^* 为100）。尽管不想受理论限制，但据信，这些表面由于与反射广谱光相关的 L^* 的增加而通常为较不饱和的，这些表面包含，除了选择性地吸收或反射某些颜色的组分（例如，颜料或染料）之外，反射一定比率的广谱光的组分（例如，微球）。通常理想的是在有色制品中降低反射广谱光的比率，以使得观察到该制品的真实颜色。例如，在其中由于微球的较高折射率而存在有较强的前表面反射的制品中，所观察到的该制品的颜色通常为较少饱和的（即，“褪色”外观）。

[0058] 在本发明中，透明微球的折射率经选择以使得它们具有小于粘结剂的折射率的折射率以实现基础层的真实颜色。在本发明的一些实施例中，差值为至少0.15、0.02或甚至0.03。在本发明的一些实施例中，折射率的该差值为至多0.50、0.20、0.15、0.08或甚至0.04。

[0059] 基层层

[0060] 本发明所公开的微球涂布制品和转移制品可任选地包含一个或多个基层层。合适的基层层的实例包含但不限于选自至少一种以下物质的那些：织物（包含合成的、非合成

的、织造的和非织造的,诸如尼龙、聚酯等)、聚合物涂布织物,诸如乙烯基涂布织物、聚氨酯涂布织物等;皮革;金属;油漆涂布金属;纸材;聚合物膜或片材,诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚氨酯、弹性体,包含天然和合成橡胶,诸如氯丁橡胶等。例如,这些基底可为以下形式:衣物制品;汽车、船舶或其它车座覆盖物;汽车、船舶或其它车身;骨科装置;电子装置、手持装置、家用电器等等。

[0061] 在本发明所公开的转移制品和微球涂布制品中,多个透明微球在一些实施例中通常被提供为连续层或在一些实施例中被提供为不连续层(例如,图案化的)。该粘结剂层在一些实施例中为连续的或在一些实施例中为不连续的。基底粘合剂(当存在时)在一些实施例中可为连续的或在一些实施例中可为不连续的。通常,基底层(当存在时)为连续的,尽管它可为不连续的。在本发明所公开的微球涂布制品中,所有层可任选地为连续的或不连续的(例如,图案化的)。

[0062] 图形层选项

[0063] 本发明所公开的粘结剂层还可任选地执行作为所需基底的粘合剂的功能,和/或还包含颜料以使得其也具有图形功能。

[0064] 当经选择以还起作用为基底粘合剂时,诸如,例如通过以用于转移至单独基底的图形的形式对粘合剂进行丝网印刷,该粘结剂层可被(例如)着色和以图像的形式提供。然而,在一些情况下,粘结剂层优选地为无色的或透明的,以使得其可允许颜色从基底、置于其下方的单独图形层(不连续的有色聚合物层)或从单独基底粘合剂的传送,该单独基底粘合剂任选地为有色的并且任选地以图形图像的形式(不连续层)来印刷。

[0065] 通常,如果图形图像为所需的,那么该图形图像通过至少一个有色聚合物层而单独地提供于与多个嵌入透明微球相对的粘结剂层的表面上。可选的有色聚合物层可例如包含油墨。使用于本发明中的合适油墨的实例包含但不限于选自以下物质的至少一种的那些:着色乙烯基聚合物和乙烯基共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸共聚物、氨基甲酸酯聚合物和共聚物、乙烯与丙烯酸的共聚物、甲基丙烯酸,和其金属盐以及其共混物。有色聚合物层(其可为油墨)可经由一系列的方法来印刷,这些方法包含但不限于丝网印刷、柔性版印刷、橡皮版印刷、平版印刷、电子照相转印、转印箔、和直接或转印静电复印。有色聚合物层可为透明的、不透明的或半透明的。

[0066] 如果需要逆向反射性能,则有色聚合物层或多个有色聚合物层应足够薄以维持多个透明微球的轮廓。最后的基础层应为反射层,诸如包含新生反射粒子(诸如铝薄片)的聚合物层或金属层(诸如气相沉积铝)。当在一些区域印刷不透明有色聚合物层和在其它区域印刷反射有色聚合物层时,所得的图形图像可为单个逆向反射图像和非逆向反射图像的组合。图形可涵盖广泛范围的颜色,特别是在利用4色图形工艺的情况下。

[0067] 有色图形层通过多个工序可包括在本发明的制品中。例如,转移载体可具有透明微球的层,这些透明微球嵌入其剥离层中,然后嵌入于剥离层的表面的微球以透明粘结剂层来涂布。例如,通过将连续有色增塑乙烯基层涂布于粘结层上和将织造或非织造织物湿层合于该粘结层上,该微球和粘合剂涂布转移载体可起到浇铸衬片的作用。

[0068] 另一种方法涉及在例如将连续有色增塑乙烯基层浇铸成近似皮革的图像之前将图形层(例如,不连续有色聚合物层)提供于粘结剂层上。

[0069] 任选的粘合剂层

[0070] 除了粘结剂层之外,本发明所公开的微球涂布制品和转移制品可各自任选地还包括一个或多个粘合剂层。例如,基底粘合剂层可任选地包括于制品中,以提供用于将粘结剂层或任选地粘结至该粘结剂层的材料层粘结至基底的手段。当例如粘结剂层也不能起作用为所需基底的粘合剂时,这些任选粘合剂层可任选地存在。基底粘合剂层(以及任何其它可选粘合剂层)可包含一般相同类型的用于粘结剂层的聚合物材料并且可在大体相同工序之后应用。然而,所使用的每个粘合剂层必须选择成使得其将与所需层粘附在一起。例如,基底粘合剂层必须选择成使得其可粘附至预期的基底以及粘附至其粘结的另一层。

[0071] 加强层

[0072] 可将任选层包含在本发明所公开的微球涂布制品和转移制品中,例如,以增强将转移载体从多个透明微球的层分离的能力。该任选层通常将定位于多个透明微球和基底粘合剂层之间,该任选层在制品中可起到加强层的作用。例如,可用加强层的实例将包括额外的基底层。

[0073] 透明微球涂布转移载体和粘合剂涂布转移载体可用织物粘合剂来涂布然后层合至织造织物或层合至水分传送膜,以(例如)起到衣物的光滑衬片的作用,织物粘合剂诸如聚酯或聚酰胺。

[0074] 压印

[0075] 可任选地压印本发明的制品。压印工序通常将涉及使粘结至可压印基底并具有移除的转移载体的制品经受加热和压力,诸如通过加热图案化辊组件或图案化加热台板压机。关于压印制品,优选的是,粘结剂层在压印操作期间不融化以保持微球嵌入水平,同时柔性足以进行变形而不会断裂。压印的另一种方法为将转移制品热层合至不规则基底(诸如,例如粗糙织物),以使得在移除该转移载体之后,该表面符合其下方的不规则层。在一些实施例中,当加工本文所公开的制品和转移制品时,可使用热成形。

[0076] 现参考图1,示出了本文所公开的制品10的一个实施例的横截面,其中多个透明微球11已可操作地附连至一个或多个层,诸如,例如基底层13。制品10包括多个透明微球11的层,该层已被静电喷涂于粘结剂12的表面上,同时该层处于发粘状态。在一些实施例中,将透明微球嵌入粘结剂层中至该微球的直径的30%至40%之间的水平。

[0077] 在一些实施例中,将多个透明微球11选择为具有低于粘结剂层12的折射率的折射率。在一些实施例中,透明微球具有小于约1.490的折射率。在一些实施例中,透明微球11具有小于约1.480的折射率。在一些实施例中,透明微球11具有小于约1.470的折射率。在一些实施例中,透明微球11具有小于约1.46的折射率。在一些实施例中,透明微球11具有小于约1.45的折射率。在一些实施例中,透明微球11具有小于约1.40的折射率。在一些实施例中,透明微球11具有小于约1.35或更小的折射率。

[0078] 在一些实施例中,粘结剂层12设置于基底层13上。在一些实施例中,压敏粘合剂层可设置于与粘结至粘结剂层12的侧部相对的基底层13的一侧上。在一些实施例中,压敏粘合剂层由可移除的隔离衬片来保护。在一些实施例中,制品10适于层合至另一个基底(未示出)。

[0079] 图2为本文所公开的转移制品20的一个实施例的横截面,转移制品20包括转移载体,该转移载体包括粘结至热塑性剥离层22的临时支撑层23。将多个透明微球21的层临时以大约一半的状态嵌入热塑性剥离层22中。在一些实施例中,将透明微球嵌入热塑性剥离

层中至该微球的直径的30%至40%之间的水平。将支撑层23定位成抵靠着热塑性剥离层22。通过移除支撑层23来暴露热塑性剥离层22,可使用转移制品20。然后,可将热塑性剥离层22附接至基底(未示出)。

[0080] 本发明的示例性实施例和示例性实施例组合的非限制性列表在下文公开:

[0081] 实施例1:一种制品,所述制品包括至少第一表面,所述第一表面具有:(a) 第一粘结剂层;(b) 至少部分地嵌入所述第一粘结剂层中的多个透明微球;其中所述透明微球具有小于所述第一粘结剂层的折射率的折射率,其中所述多个透明微球具有至少5 μ m的平均直径。

[0082] 实施例2:根据实施例1所述的制品,其中所述多个透明微球具有不超过1.490的折射率。

[0083] 实施例3:根据任一项前述实施例所述的制品,其中所述多个透明微球选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷和陶瓷中的至少一种。

[0084] 实施例4:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述第一粘结剂层选自至少一种以下物质:聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体,诸如氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。

[0085] 实施例5:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述第一粘结剂层为粘合剂。

[0086] 实施例6:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述多个透明微球具有不大于200 μ m的平均直径。

[0087] 实施例7:根据前述任一项实施例所述的制品,其中最高至制品表面的约91%覆盖有所述多个透明微球。

[0088] 实施例8:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述制品或所述粘结剂层中的至少一个包含颜料。

[0089] 实施例9:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述多个透明微球部分地嵌入所述第一粘结剂层中,以使得透明微球的平均直径的约20%至约70%被暴露。

[0090] 实施例10:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述多个透明微球具有多模态粒度分布。

[0091] 实施例11:根据前述任一项实施例所述的制品,其中所述制品为装饰性膜、保护膜和转移制品中的至少一种。

[0092] 实施例12:根据前述任一项实施例所述的制品,所述制品还包括一个或多个层,所述一个或多个层选自基层、粘合剂层、有色聚合物层和剥离层,所述剥离层在与所述多个透明微球相对的所述第一粘结剂层的一侧上粘结至所述制品,其中所述层的任一者在其中可任选地具有图形设计。

[0093] 实施例13:根据实施例12所述的制品,其中所述基层选自至少一种以下物质:织物、聚合物涂布织物、皮革、金属、油漆涂布金属、弹性体、纸材、聚合物基体复合物和聚合物材料。

[0094] 实施例14:根据前述任一项所述的制品,其中所述透明微球是经粘合增进剂处理的。

[0095] 实施例15:根据前述任一项所述的制品,其中所述第一粘结剂层为透明的。

[0096] 实施例16:一种转移制品,包括:(a)转移载体,所述转移载体包括:(i)支撑层;和(ii)粘结至所述支撑层的热塑性剥离层;(b)多个透明微球的层,所述多个透明微球的层形成于与所述支撑层相对的所述热塑性透明微球剥离层的一侧上,其中所述多个透明微球具有不超过1.490的折射率。

[0097] 实施例17:根据实施例16所述的转移制品,所述转移制品还包括(c)与所述热塑性剥离层相对的所述多个透明微球的一侧上的粘结剂层。

[0098] 实施例18:根据实施例16至17中的任一项所述的转移制品,其中所述多个透明微球选自玻璃、聚合物、玻璃陶瓷和陶瓷中的至少一种。

[0099] 实施例19:根据实施例17至18中的任一项所述的转移制品,其中所述第一粘结剂层选自至少一种以下物质:聚氨酯、聚酯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物、环氧树脂、聚氯乙烯聚合物和共聚物、聚乙烯醋酸聚合物和共聚物、聚酰胺聚合物和共聚物、含氟聚合物和共聚物、硅氧烷、含硅氧烷共聚物、弹性体,诸如氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯共聚物、金属、玻璃、陶瓷、聚合物基体复合物以及它们的组合。

[0100] 实施例20:根据实施例17至19中的任一项所述的转移制品,其中所述第一粘结剂层为粘合剂。

[0101] 实施例21:根据实施例16至20中的任一项所述的转移制品,其中所述多个透明微球具有不大于200 μm 的平均直径。

[0102] 实施例22:根据实施例16至21中的任一项所述的转移制品,其中最高至制品表面的约91%覆盖有所述多个透明微球。

[0103] 实施例23:根据实施例17至22中的任一项所述的转移制品,其中所述转移制品或所述粘结剂层中的至少一种包含颜料。

[0104] 实施例24:根据实施例17至23中的任一项所述的转移制品,其中所述多个透明微球部分地嵌入所述第一粘结剂层中以使得透明微球的平均直径的约20%至约70%被暴露。

[0105] 实施例25:根据实施例16至24中的任一项所述的转移制品,其中所述多个透明微球具有多模态粒度分布。

[0106] 实施例26:根据实施例16至25中的任一项所述的转移制品,所述转移制品还包括至少一个层,所述至少一个层选自基层、粘合剂层、有色聚合物层和剥离层中的至少一种,所述剥离层在与所述多个透明微球相对的所述第一粘结剂层的一侧上粘结至所述制品,其中所述层的任一者在其中可任选地具有图形设计。

[0107] 实施例27:根据实施例26所述的转移制品,其中所述基层选自至少一种以下物质:织物、聚合物涂布织物、皮革、金属、油漆涂布金属、弹性体、纸材、聚合物基体复合物和聚合物材料。

[0108] 实施例28:根据实施例16至27中的任一项所述的转移制品,其中所述透明微球是经粘合增进剂处理的。

[0109] 实施例29:根据实施例17至28中的任一项所述的转移制品,其中所述第一粘结剂层为不连续的(例如,图案),并且其中所述粘结剂层能够粘结至基层。

[0110] 实施例30:根据实施例16至29中的任一项所述的转移制品,其中所述多个透明微球中的透明微球包含至少5重量%的氧化硼。

[0111] 实施例31:根据实施例16至30中的任一项所述的转移制品,其中所述第一粘结剂层中粘结剂的折射率和所述透明微球的折射率之间的差值为至少0.015。

[0112] 实施例32:根据实施例1至15中的任一项所述的制品,其中所述多个透明微球中的透明微球包含至少5重量%的氧化硼。

[0113] 实施例33:根据实施例1至15或实施例32中的任一项所述的制品,其中所述第一粘结剂层中粘结剂的折射率和所述透明微球的折射率之间的差值为至少0.015。

[0114] 实施例34:根据实施例1至15或实施例32至33中的任一项所述的制品,其中所述制品还包括与所述第一表面相对的第二层,所述第一表面包含至少部分地嵌入所述第一粘结剂层中的所述多个透明微球,其中所述第二层为有色的。

[0115] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对于本领域技术人员将是显而易见的。

[0116] 实例

[0117] 材料

[0118]

名称	说明
K-FLEX 188	100%的活性聚酯多元醇, 可购自康涅狄格州诺瓦克的国王工业公司(King Industries, Inc., Nowalk, CT)
DESMODUR N3300A	基于六亚甲基二异氰酸酯的无溶剂多官能脂族异氰酸酯树脂, 可购自宾夕法尼亚州匹兹堡的拜耳材料科技公司(Bayer Materials Science, Pittsburgh, PA)
K-KAT XC-9213	锆螯合物, 可购自康涅狄格州诺瓦克的国王工业公司
EPON 828	双酚 A 的二缩水甘油基醚, 可购自德克萨斯州休斯顿的迈图特种化学品公司(Momentive Specialty Chemicals, Houston, TX)
JEFFAMINE D-230	平均分子量为 230 的双官能伯胺, 可购自德克萨斯州伍德兰兹的亨斯迈公司(Huntsman Corporation, The Woodlands, TX)

[0119] 用于制备转移制品的方法

[0120] 为制备转移制品,将聚乙烯涂布纸材基底加热至约140℃的温度以软化并使其表面发粘。将透明微球喷洒于加热聚乙烯涂布纸材基底的聚乙烯涂布侧上,该加热聚乙烯涂布纸材基底形成透明微球的单层涂层(该基底的聚乙烯涂布侧上)。将透明微球部分地嵌入聚乙烯涂布纸材基底的聚乙烯涂布侧中至等于其直径的约30%-40%的深度。将透明微球嵌入该聚乙烯中的程度可通过改变该聚乙烯涂布纸材基底的温度和加热时间来控制。

[0121] 用于制备微球制品的方法I

[0122] 聚氨酯粘结剂组合物通过混合11g的K-FLEX 188(向其添加5重量%的炭黑颜料(可购自宾夕法尼亚州多伊尔斯敦的佩恩颜色公司(PennColor, Inc., Doylestown, PA)))和10g的DESMODUR N 3300A(向其添加1滴的K-KAT XC-9213)来制备。

[0123] 然后将所得的聚氨酯混合物涂布于透明微球上方的上述转移制品上(聚氨酯涂层的厚度为约125μm),并允许在70℃下固化1小时。将样品从烘箱移除并剥离包含聚乙烯涂布纸材基底的衬片以形成和暴露微球制品。

[0124] 用于制备微球制品的方法II

[0125] 环氧树脂粘结剂组合物通过混合10g的EPON 828树脂和5.2g的JEFFAMINE D-230硬化剂来制备。将所得的混合物涂布于透明微球上方的上述转移制品上(环氧树脂涂层的厚度为150微米),并允许在85℃下固化1小时。将样品从烘箱移除并剥离包含聚乙烯涂布纸材基底的衬片以形成和暴露微球制品。然后最终固化通过将该微球制品暴露于120℃下2小时来实现。

[0126] 将微球制品利用黑漆喷漆于与嵌入微球相对的表面上,该黑漆可以商品名称“RUST-OLEUM FLAT SPRAY PAINT”(伊利诺斯州弗农山的Rust-Oleum公司(Rust-Oleum Corp.,Vernon Hills,IL))获得。

[0127] 折射率测量(贝克线法)

[0128] 将一组经认证的折射率测试液体(可得自新泽西州雪松林市的Cargille实验室公司(Cargille of Cedar Grove,New Jersey))用于利用下文所描述的工序来测定透明微球的折射率。

[0129] 将透明微球的样品放置于显微镜载片上,并且使测试液体的液滴接触该样品并用盖玻片来覆盖。对该显微镜进行调整以聚焦于小珠上。在焦点处,显微镜的载物台利用该焦点来降低,并且随着焦点改变观察到该微球的轮廓处的亮线。如果该亮线随着该载物台降低而向外行进至该液体中,那么该液体具有比小珠更高的折射率。另一方面,如果该亮线行进至该小珠中,那么该显微镜具有更高的折射率。通过测量不同折射率的一系列液体,识别了该显微镜的近似折射率。如果两种液体处于该显微镜的折射率的任一侧上,那么得出真实数值的插值。

[0130] 使用于方法I中的聚氨酯粘结剂组合物的折射率

[0131] 聚氨酯粘结剂组合物如用于制备微球制品的方法I(上文)所述来制备,不同的是未添加炭黑颜料。将所得的聚氨酯混合物涂布于隔离衬片上并在70℃下固化1小时。移除隔离衬片并利用贝克线法(上文)测出所得膜的折射率。所得聚氨酯膜具有1.502的折射率。

[0132] 使用于方法II中的环氧树脂粘结剂组合物的折射率

[0133] 使用于方法II中的所得环氧树脂膜的折射率利用已知的起始物的折射率来测定。该折射率被计算为1.542。

[0134] 测量颜色和亮度的方法

[0135] 如上文所述制备的微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)利用分光光度计(诸如以商品名称“HunterLab MiniEZ”的分光光度计,可商购获得自弗吉尼亚州雷斯顿的Hunter Associates实验室公司(Hunter Associates Labs Inc.,Reston VA))在45/0定向照明的条件下来测定。还在视觉上检查样品(通过肉眼)并注意感知颜色。

[0136] 实例1(EX1)

[0137] EX1微球制品和转移制品利用上文所描述的用于制备微球制品的方法I来制备。透明微球为硼硅酸盐玻璃微球,其中平均粒度为44-53μm(可购自密苏里州罗拉的Mo科技公司(Mo Sci,Inc.,Rolla,MO)),折射率为1.46,如通过贝克线法来测定。将透明微球喷洒于聚乙烯涂布纸材基底上并加热至约140℃以形成单层的透明微球,其中将这些微球嵌入该聚乙烯层中约它们的直径的30%-40%。在将黑着色聚氨酯涂层(125μm厚)施加于微球涂布纸材上并通过放置于70℃下的烘箱中固化1小时之后,移除包含聚氨酯涂布纸材基底的衬片

以形成包含部分地暴露微球的独立式黑膜。

[0138] EX1微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0139] 比较例1 (CE1)

[0140] CE1微球制品和转移制品以与EX1相同的方式来制备,不同的是透明微球为钠钙硅酸盐微球,其中平均粒度为约44-53 μm (可购自田纳西州哥伦比亚的Swarco工业公司(Swarco Industries, Inc., Columbia, TN))。利用贝克线法测出透明微球的折射率为1.52。

[0141] CE1微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0142] 实例2 (EX2)

[0143] EX2微球制品和转移制品利用上文所描述的用于制备微球制品的方法I来制备。

[0144] 透明微球为硼硅酸盐玻璃微球,其中当利用贝克线法来测定时,平均粒度小于63 μm 并且折射率为1.458。以上透明硼硅酸盐玻璃微球通过以大约3g/分钟的速率的 H_2/O_2 火焰处理而球化回收的硼硅酸盐玻璃进料粒子(可购自德克萨斯州休斯顿的战略材料公司(Strategic Materials, Houston TX))来制备。将所得的球化粒子收集于钢容器中,利用磁体移除金属杂质,并通过 H_2/O_2 火焰处理来加工第二时间以改善其纯度和均质性。

[0145] 将透明微球喷洒于加热至约140 $^{\circ}\text{C}$ 的聚乙烯涂布纸材基底以形成单层的透明微球,其中将这些微球嵌入该聚乙烯层中约它们的直径的约30%-40%。在将黑着色聚氨酯涂层(125 μm 厚)施加于微球涂布转移制品上并通过放置于70 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中固化1小时之后,剥除包含聚氨酯涂布纸材基底的衬片以形成包含部分地暴露微球的独立式黑膜。

[0146] EX2微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0147] 比较例2 (CE2)

[0148] CE2微球制品和转移制品以与以上EX2相同的方式来制备,不同的是透明微球为钙硅铝酸盐微球,其中当利用贝克线法来测定时,平均粒度为约30-75 μm 并且折射率为1.61。该透明钙硅铝酸盐微球通过以大约3g/分钟的速率的 H_2/O_2 火焰处理而给料钙硅铝酸盐颗粒来制备。将所得的球化粒子收集于钢容器中,并通过 H_2/O_2 火焰处理来加工第二时间以改善它们的均质性。

[0149] 将透明微球喷洒于加热至约140 $^{\circ}\text{C}$ 的聚乙烯涂布纸材基底以形成单层的透明微球,其中将这些微球嵌入该聚乙烯层中约它们的直径的约30%-40%。在将黑着色聚氨酯涂层(125 μm 厚)施加于微球涂布纸材基底上并通过放置于70 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中固化1小时之后,移除包含聚乙烯涂布纸材基底的衬片以形成包含部分地暴露微球的独立式黑膜。

[0150] CE2微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0151] 比较例3 (CE3)

[0152] 将上文所描述的黑着色聚氨酯粘结剂组合物的涂层施加于微复制型凹陷聚乙烯表面(凹坑大小为约30 μm)并在70 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中固化1小时。该黑着色聚氨酯涂层为约125 μm 厚。然后剥除聚乙烯载体以露出低光泽度黑膜。

[0153] 下表1概括了实例1、实例2和比较例1-3的特性。注意,折射率失配为对应样品的微球和粘结剂的折射率之间的差值。

[0154] 表1

[0155]

样品	折射率			颜料	感知的颜色	颜色		
	粘结剂	微球	差值			L*	a*	b*
EX1	1.502	1.460	0.042	黑色	黑灰色	12.59	-0.18	-1.08
EX2	1.502	1.458	0.043	黑色	黑色	10.86	0.06	-0.18
CE1	1.502	1.520	-0.018	黑色	深灰色	15.21	-0.02	-0.05
CE2	1.502	1.650	-0.148	黑色	深灰色	15.41	-0.01	-0.36
CE3	1.502	1.502	0	黑色	深灰色	15.545	0.07	-0.05

[0156] 实例3 (EX3)

[0157] EX3利用上文所描述的用于制备微球制品的方法II来制备。

[0158] 透明微球为硼硅酸盐玻璃微球,其中当利用贝克线法来测定时,平均粒度小于63 μ m并且折射率为1.458。上述透明硼硅酸盐玻璃微球通过以大约3g/分钟的速率的H₂/O₂火焰处理而球化回收的类型1硅酸盐玻璃进料粒子(可购自德克萨斯州休斯顿的战略材料公司)来制备。将所得的球化粒子收集于钢容器中,利用磁体移除金属杂质,并通过H₂/O₂火焰处理来加工第二时间以改善它们的纯度和均质性。

[0159] 将透明微球喷洒于加热至约140℃的聚乙烯涂布纸材基底上以形成单层的透明微球,其中将这些微球嵌入该聚乙烯层中约它们的直径的30%-40%。在将环氧树脂涂层(150 μ m厚)施加于嵌入微球的聚乙烯涂布纸材基底上之后,将该基底放置于85℃下的烘箱中固化1小时。此后,移除包含聚乙烯涂布纸材基底的衬片以形成包含部分地暴露微球的独立式黑膜。最终固化通过将该微球制品暴露于120℃下2小时来实现。然后将该微球制品的背侧喷漆为黑色,如上文所述。

[0160] EX3微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0161] 实例4 (EX4)

[0162] EX4利用上文所描述的用于制备微球制品的方法II来制备。

[0163] 透明微球为“51膨胀硼硅酸盐”玻璃微球,其中当利用贝克线法来测定时,平均粒度小于63 μ m并且折射率为1.470。透明硼硅酸盐玻璃微球通过以大约3g/分钟的速率的H₂/O₂火焰处理而球化铣削的硼硅酸盐玻璃进料粒子(通过盘式铣削“51膨胀硼硅酸盐”玻璃管材来制备,该玻璃管材可购自新泽西州瓦恩兰的格里沙因梅尔公司(Gerresheimer, Vineland,NJ))来制备。将所得的球化粒子收集于钢容器中。

[0164] 将透明微球喷洒于加热至约140℃的聚乙烯涂布纸材基底以形成单层的透明微球,其中将这些微球嵌入该聚乙烯层中约它们的直径的30%-40%。在将环氧树脂涂层(150 μ m厚)施加于微球涂布转移制品上并通过放置于85℃下的烘箱中固化1小时之后,移除包含聚乙烯涂布纸材基底的衬片以形成包含部分地暴露微球的独立式澄清膜。最终固化通过将该微球制品暴露于120℃下2小时来实现。然后将该微球制品的背侧喷漆为黑色,如上文所述。

[0165] EX3微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0166] 比较例4 (CE4)

[0167] CE4微球制品和转移制品以与EX4相同的方式来制备,不同的是透明微球为钠钙硅

酸盐微球,其中平均粒度为约44–53 μm (可购自田纳西州哥伦比亚的Swarco工业公司)。利用贝克线法测出该透明微球的折射率为1.520。

[0168] CE1微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0169] 比较例5 (CE5)

[0170] CE5微球制品和转移制品以与EX4相同的方式来制备,不同的是透明微球为硼硅酸盐E玻璃微球(可购自宾夕法尼亚州马尔文的波特工业公司(Potter's Industries, Malvern, PA)),其中粒度在20–75 μm 的范围内。使得这些微球穿过H₂/O₂火焰处理以改善它们的缺陷水平。利用贝克线法测出该透明微球的折射率为1.57。

[0171] CE1微球制品的颜色和亮度(CIE L*值、a*值、b*值)如上文所述来测定。

[0172] 表2

样品	折射率			施加的 油漆	颜色		
	粘结剂	微球	差值		L*	a*	b*
[0173] EX3	1.542	1.458	0.083	黑色	18.67	0	-0.28
EX4	1.542	1.470	0.072	黑色	18.21	-0.08	-0.26
CE4	1.542	1.520	0.022	黑色	21.28	-0.05	-0.21
CE5	1.542	1.570	-0.028	黑色	21.56	-0.09	-0.12

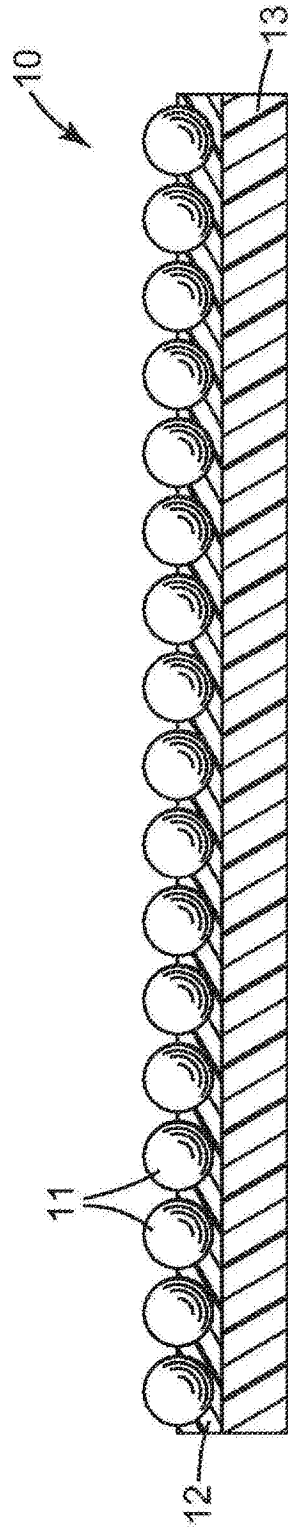


图1

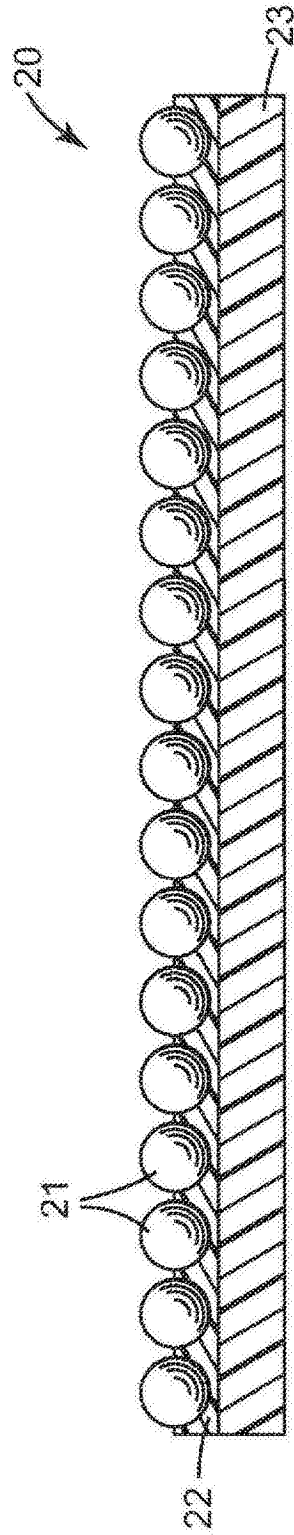


图2