



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95196553.0

[43]公开日 1997年12月24日

[11] 公开号 CN 1168724A

[22]申请日 95.11.30

[30]优先权

[32]94.11.30 [33]US [31]08 / 346,887

[86]国际申请 PCT / US95 / 15652 95.11.30

[87]国际公布 WO96 / 17264 英 96.6.6

[85]进入国家阶段日期 97.5.30

[71]申请人 反射技术公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 丹尼尔·J·芮泽卡

亚当·W·芮泽卡

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

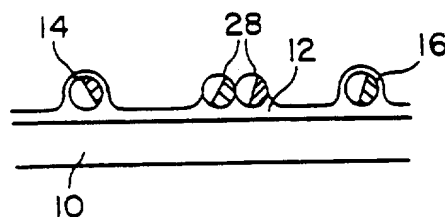
代理人 程 伟

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 逆反射组合物

[57]摘要

本发明提出的逆反射组合物包括不挥发的基质材料 (12)、挥发性成分和大量的逆反射微珠 (14)，其中基质材料的体积与逆反射微珠的体积之比值介于 75% 至 185% 之间，并且该涂料最适合用于纤维制品。



# 权 利 要 求 书

---

1. 一种微珠型逆反射组合物，该组合物包括不挥发的基质材料、挥发性液体成分以及逆反射微珠组成的浆体，其特征在于所述基质材料和所述逆反射微珠的比例为 75%到 185%。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物，其进一步的特点是，在基材上应用时，在该组合物形成的逆反射微珠半饱和密度介于每平方厘米 2000 至 20000 颗。
3. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述基质材料和所述逆反射微珠的比例近似为 110%。
4. 根据权利要求 1 所述的组合物，其进一步特征是，在基材上应用时，所述基质材料在基材上形成基质材料层。
5. 根据权利要求 1 所述的组合物，其进一步特征是，在基材上应用时，所述逆反射微珠上涂有粘接促进剂，用量为微珠重量的 0.05% - 1%。
6. 根据权利要求 1 所述的组合物，其中所述逆反射组合物中含有微珠粘接促进剂，含量为逆反射微珠重量的 0.05% - 1%。
7. 一种逆反射组合物，包括：
  - 不挥发的基质材料；
  - 挥发性成分；
  - 大量的逆反射微珠；
  - 颜料颗粒；以及

其中基质材料与逆反射微珠加颜料颗粒的比例介于 50% - 185%。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中颜料颗粒粒度小于 2 微米。
9. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中该组合物在基材上应用时, 组合物中所含逆反射微珠的数量使半饱和密度达到每平方厘米基材 2000 - 20000 颗。
10. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中所述基质材料和所述逆反射微珠以及颜料颗粒之和的比例近似为 100%。
11. 根据权利要求 7 所述的组合物, 其中所述基质材料和所述逆反射微珠的体积比介于 75% - 185% 之间。
12. 一种夜间具有良好的逆反射特性的纤维制品, 该纤维制品至少在部分表面涂有涂层, 所述涂层组成如下:
  - 不挥发的基质材料;
  - 挥发性成分;
  - 大量的逆反射微珠; 以及其中所述基质材料和所述逆反射微珠的体积比介于 75% - 185% 之间。
13. 根据权利要求 12 所述的纤维制品, 其中所述的涂层的进一步特征是, 每平方厘米纤维制品上逆反射微珠含量达到 2000 - 20000 颗。
14. 根据权利要求 12 所述的纤维制品, 其中所述的纤维制品是衣物。

15. 根据权利要求 14 所述的衣物，该衣物是鞋带。
16. 根据权利要求 12 所述的纤维制品，其中涂层涂于纤维制品的全部表面，在会聚的光线下可以看到它的轮廓。
17. 一种夜间具有良好的逆反射特性的纤维制品，该纤维制品至少在部分表面涂有逆反射涂层，所述涂层组成如下：
  - 不挥发的基质材料；
  - 挥发性成分；
  - 大量的逆反射微珠；
  - 颜料颗粒；以及其中所述基质材料和所述逆反射微珠与颜料颗粒之和的体积比介于 50% - 185% 之间。
18. 根据权利要求 17 所述的纤维制品，该涂层的进一步特征是，每平方厘米纤维制品上逆反射微珠含量达到 2000 - 20000 颗。
19. 根据权利要求 17 所述的纤维制品，其中所述颜料颗粒粒度小于 2 微米。
20. 根据权利要求 17 所述的纤维制品，其中纤维制品是衣物。
21. 根据权利要求 20 所述的衣物，该衣物是鞋带。
22. 根据权利要求 17 所述的纤维制品，其中涂层涂于纤维制品的全部表面，在会聚的光线下可以看到它的轮廓。

23. 一种用逆反射组合物处理纤维制品的方法，该方法包括下述步骤：

将挥发性成分和不挥发的基质材料混合，形成偶合化合物；

将逆反射微珠添加到所述偶合化合物中，形成逆反射组合物；以及

利用旋转筛网印刷机将所述逆反射组合物涂到纤维制品上去。

# 说明书

---

## 逆反射组合物

### 本发明的技术领域

本发明涉及一种逆反射组合物，该组合物包括不挥发的基质材料、挥发性成分、和大量的逆反射微珠，基质材料与逆反射微珠的体积比介于 75% - 185% 之间。

### 与本发明相关的背景技术

人们一直想制造一种白天并不醒目而在夜间能够反光的纤维制品。但是迄今尚未见到有实用价值的或有工业应用价值的这类逆反射纤维制品的报道。

夜间行人的活动急剧增加，汽车流量也增加。当前还没有一种反光材料能够用于衣物，它既要具有良好的透气性、舒适的手感以及白天亮丽的色彩，又要在夜间能够极明亮地反射光线。

反光材料是提高行人和交通信号能见度的一种手段，在能见度低下的条件下，让驶近的车辆驾驶员和其他需要看清物体位置的人看清楚目标。以前，这类反光材料呈条状或带状，通过热转移粘接到衣物上，所以只能在有限的区域内反射光线。

在 Palmquist 等人的专利 US2,963,378 ; Nellessen 的专利 US3,099,637 、 US3,228,897 、 US3,420,597 ; Longlet 等人的专利 US3,535,019 ; Bingham 的专利 US4,103,060 、 Re. 30,892 ;

US4,263,345 ; Fouche 的专利 US4,187,332 中都介绍过逆反射涂料组合物。

但是，虽然现有的工业处理方法能够赋予衣物反射性，但白天太引人注目，未达到期望的手感，不能在正常条件下洗涤，而且没有通过摩擦褪色工业标准，所以没有几个人穿带这种衣物。

### **本发明的目的**

本发明的目的是提供一种逆反射组合物，该组合物适合用于加工逆反射基材，使其白天有正常的外观，夜间有逆反射性能，并且满足所有的洗涤、手感以及摩擦褪色工业标准。

本发明的第二个目的是提供加入逆反射组合物的颜料，它的颜色与基材的颜色或期望的图象颜色一致，同时提供明亮的逆反射和有吸引力的白天的外观。

本发明的第三个目的是提供一种能够涂于基材的组合物，它既可以均匀地分布在整个纤维制品的表面上又可以按设计图案施加于纤维制品表面。对于后一种情况，还可以在具有颜色的逆反射组合物中加入其它色素，使其具有流行衣物的色彩。

本发明的第四个目的是提供一种能够提高夜间反射性的区域角 ( area angularity ) 的组合物。

本发明的第五个目的是提供一种组合物，该组合物能够以整体涂布或图案形式涂于基材表面，在夜间反射时呈现出全反射的轮廓特征。旋转筛网印刷为加工逆反射衣物提供了一种技术上可行的、可工业应用的、经济有效的手段，将本发明用于纤维制品。

就上述目的以及后面将出现的其他的目的而言，本发明的特征是一种逆反射组合物，该组合物包括不挥发的基质材料、挥发性成分、大量的逆反射微珠，其中基质材料与逆反射微珠的体积比介于75% - 185%之间。

本发明的第二个特征是，提供了一种组合物，该组合物包括不挥发的基质材料、挥发性成分、大量的逆反射微珠以及颜料颗粒，其中基质材料与逆反射微珠加颜料颗粒的体积比介于50% - 185%之间。

本发明的第三个特征是，提供了一种纤维制品，该制品在夜间环境和漫射光线下具有更多地逆反射外观。该纤维制品至少在其部分表面涂有涂层，该涂层包括下述成分：不挥发的基质材料、挥发性成分、大量的逆反射微珠，其中基质材料与逆反射微珠的体积比介于75% - 185%之间。

本发明的第四个特征是，提供了一种纤维制品，其在夜间的逆反射外形比在日光下更为清晰。该纤维制品至少在部分表面上涂有涂层，该涂层包括下述成分：不挥发的基质材料、挥发性成分、大量的逆反射微珠以及颜料颗粒，其中基质材料与逆反射微珠加颜料颗粒的体积比介于50% - 185%之间。

本发明的第五个特征是，提供了一种用逆反射组合物处理纤维制品的方法，该方法包括下述步骤：将不挥发的基质材料和挥发性成分混合形成偶合化合物、然后将逆反射微珠添加到该偶合化合物中，形成逆反射组合物，最后利用旋转筛网印刷机将逆反射涂料施与纤维制品。

现在参照附图具体地介绍本发明的上述特征以及其他的特征、包括各种新颖的结构和组分搭配的细节。

## 附图的简要说明

图 1 是按照本发明制造的逆反射组合物的截面图。

图 2 是按照本发明制造的含颜料的逆反射组合物的截面图。

图 3 是用本发明提供的逆反射组合物处理的纤维制品的放大截面图。

图 4 是用本发明提供的逆反射组合物处理的纤维制品的放大截面图，其中施加了多层微珠。

图 5 是用本发明提供的逆反射组合物处理的纤维制品的扫描电镜照片。

图 6 说明本发明中基质材料的体积百分比和逆反射微珠的体积百分比之间的关系。

图 7 说明多层微珠结构产生的逆反射性和白天不醒目性的提高。

## 本发明的实施方案

为了便于理解本发明，在详细介绍本发明之前，将术语定义如下：

A. “白天不醒目性”指的是在日出和日落之间人的眼睛不易察觉在基材表面的逆反射材料而易察觉颜料颗粒的颜色，而且在室内照明的条件下也能察觉颜料的颜色。这里所说的白天察觉逆反射材料的能力下降指的是在漫射光源下察觉能力下降，即使在白天在聚焦的光束下材料仍将产生逆反射。

B. “夜间”指的是日落之后到日出之前的一段时间，或者照明度很低的室内条件。

C. “逆反射”指的是在与入射光线方向几乎相反的方向上反射光线（即沿着入射光路反射），而且在各种入射光线方向的变化下仍然具有这一性质。

D. “最终产品”指的是用于消费产品的涂有本发明提出的逆反射组合物的基材。

E. “衣物”指的是穿在人或动物身上的任何东西。

F. “摩擦褪色标准”指的是美国纺织染化工作者协会（AATCC）标准。耐磨擦色牢度测定器法用于度量颜色因摩擦从着色的纺织品转移到另一件纺织品上去的量。

G. “逆反射摩擦褪色”指的是当 AATCC 耐磨擦色牢度测定器法用于基材时测出的逆反射性能损失的百分比。

H. “洗涤标准”指的是在家庭洗涤条件下的 AATCC 标准，在工业上用于度量衣物经 1 至 50 次洗涤/干燥循环之后造成的色度损失。这个试验也用于度量 1 至 50 次洗涤/干燥循环之后造成的逆反射性的损失。

I. “手感标准”指的是采用 AATCC 的纺织品手感试验方法的评估标准，该标准在工业上用于度量纺织品的触觉质量。纺织品的触觉质量包括柔软程度、悬垂感、柔韧性、牢度、弹性、细腻程度、回弹性、以及通过触摸感觉到的其他质量。

J. “微珠”指的是直径介于 20 至 200 微米的小珠。在具体的实施方案中微珠是直径近似为 50 微米的玻璃珠。折射指数介于 1.7

至 2.5 之间的微珠能够满足应用的要求，微珠可以是透明的或者是着色的。

K. “逆反射配置”指的是涂敷在微珠上使微珠具有逆反射性能金属材料如铝，或者非金属材料如有机化合物。

L. “半球形逆反射配置”指的是覆盖了一半微珠表面的逆反射配置。

M. “逆反射微珠”指的是在其表面涂敷了逆反射涂层的微珠。

N. “随机取向”指的是施加在基材表面时微珠的取向。当逆反射微珠涂于基材表面时，微珠相对于基材表面随机取向，为逆反射提供了较宽的角度。

O. “基材”指的是待涂敷的或印刷的基础材料。基材包括（但不限于）纺织品、纤维制品、纸张、皮革、塑料、玻璃、金属、木材、橡胶、合成橡胶、复合材料、以及其他材料。

P. “基质材料”指的是透明的或半透明的不挥发的成膜乳液。基质材料的作用是将颜料颗粒和微珠粘到基材上。对于纺织品基材，基质材料包括（但不限于）丙烯酸聚合物、偏二氯乙烯聚合物、聚丁二烯、丙烯腈聚合物、以及聚氨酯或者这些聚合物的组合。对于其他基材而言，基质材料包括（但不限于）油类、树脂、溶剂以及它们的组合。

Q. “挥发性成分”指的是本发明中有助于蒸发的液体组分。

R. “偶合化合物”指的是挥发性成分和不挥发的基质材料组合而成的混合料。其它组分，包括（但不限于）分散剂、增稠剂、消

泡剂、固色剂和氢氧化铵等，都可以添加到偶合化合物中，以利于涂料应用于基材。

S. “颜料颗粒”指的是有颜色的或无色的固体颗粒，它们既不溶于它们的载体也基本上不与载体发生物理和化学作用。

T. “基质材料层”指的是施于基材表面的一层粘接材料，它是偶合化合物中的挥发性成分蒸发后在基材表面形成的。在基材上形成的粘接材料层的厚度小于微珠半径。在具体的实施方案中，基质材料层在基材表面和微珠表面之间形成，其厚度小于微珠直径的四分之一。这个基质材料层既是颜料颗粒的载体（颜料颗粒保持在该层中），又是逆反射微珠的镶嵌层，逆反射微珠镶嵌在该粘接材料层中，此外它还可以覆盖着逆反射微珠表面。这种效果是通过调整基质材料和微珠的比例，或者调整基质材料和微珠加颜料颗粒的比例，以及适当地控制应用变量（如偶合化合物的黏度、涂敷速度、涂敷压力以及干燥或固化工艺）实现的。

U. “旋转丝网印刷”指的是一种印刷工艺。在这种工艺中，用网眼滚筒将偶合化合物涂到基材上。用泵将偶合化合物加到网眼滚筒内部，然后迫使偶合化合物通过细小的网眼孔涂到基材表面上（通常形成一种图案）。在旋转丝网印刷工艺中有许多变量，改变这些变量可以获得需要的偶合化合物沉积厚度，从而控制给定基材上基质材料层的厚度。这些变量包括（但不限于）印刷速度、迫使偶合化合物通过网眼的压力、丝网的类型和网孔的大小、偶合化合物的黏度、不挥发的物质在偶合化合物中所占的百分比、干燥温度、以及干燥设备的类型和长度。

V. “半饱和微珠密度”指的是，需要在基材最终获得白天不醒目性和夜间逆反射性能效果的每单位面积中的逆反射微珠的颗粒数。

在给定的一维空间中微珠能够达到的最高密度是 90.69%。在一维空间中微珠的实际数目取决于微珠直径。为了实现最佳的逆反射性能和白天不醒目性、为了获得最佳的涂敷性能、以及为了微珠在基质材料中具有良好的分散性和悬浮性，微珠的最佳直径接近 50 微米。在粒径为 50 微米时，基质材料层中能够沉积的微珠颗粒数的最大值接近 46000 颗/平方厘米。

W. “多层微珠”指的是微珠沉积结构，它来自本发明的半饱和密度。具体的说，当每平方厘米纤维制品上沉积有 2000 至 20000 颗微珠时，部分微珠有向沉积在下面的微珠的上表面聚集的趋势，随后堆积成多层微珠。

X. “可觉察性”指的是物体的一种属性，它确定了物体被观察者看见的可能性。例如，当驾驶员接近路标并到达可以首次看见路标的地方时，我们说路标是可觉察的。但是驾驶员可能并没有注意到该路标，也不会引起他的思索。

Y. “显明性”指的是物体的又一种属性，它确定了物体引起观察者注意的可能性。由于人们的眼睛连续地感受着无数个物体，所以显明性意味着提醒人们注意这个物体的重要性，并引起对它的思索。

Z. “可识别性”指的是物体的第三种属性，它确定了物体被观察者识别的可能性。在识别物体的时候，汽车上的人能够通过判断物体究竟是路标、另一辆汽车、人、动物，或是别的什么东西来决定是否采取必要的行动。

AA. “可定位性”指的是物体的第四种属性，它确定了观察者能够确定物体位置的或然性。可定位性使驾驶员能够判断物体的大

小、位置，以便确定物体是否会出现现在车辆行驶的路径上（通过理智地判断接近速度、必要的减速、以及能否斜着错开）。

AB. “烛光”是发光强度的单位，它等于在铂的凝固温度下每平方厘米黑体表面发光强度的六十分之一。烛光用于度量逆反射率，即烛光数/勒克斯/平方米或烛光数/勒克斯/最终产品。

AC. “单位面积反射率（ $R_A$ ）”是一个比值，它代表沉积了逆反射微珠的基材的逆反射能力的大小。该比值取决于光源、基材以及观察者之间的角度。该比值以烛光/勒克斯/平方米为度量单位。

AD. “每件最终产品的反射率（ $R_{cup}$ ）”也是一个比值，它代表具体的最终产品的逆反射性。当最终产品以 15% 的增量转动时，测量各方位上最终产品的逆反射性，然后计算平均值。这个试验在 ASTM 工业标准试验的基础上作了改进。这个比值是一个平均值，是观察者与最终产品之间的距离分别为 70 米和 230 米时测出的比值的平均值，并以平均的烛光数/勒克斯/最终产品表示。

参照图 1，基材 10 上涂有基质材料 12，基质材料 12 上镶嵌着许多涂有半球逆反射涂层 16 的微珠 14。

在一个具体的实施方案中，微珠的平均直径介于 25 至 75 微米之间。为了达到最佳的逆反射性以及白天不醒目性，微珠的最佳粒径是 50 微米。如果微珠的平均粒径超过 100 微米，材料的柔软性、可洗涤性、手感、白天不醒目性、以及摩擦褪色等性能都将受到损害。

在某些实施方案中，在正常的干燥天气观察时，折射指数接近 1.9 的涂了半球反射涂层的微珠，提供了有效的逆反射性和白天不

醒目性。当逆反射微珠被水覆盖时，逆反射微珠的最佳折射指数值接近 2.5。

逆反射配置采用下述工艺涂于微珠表面：首先在载体上涂一层粘接剂，微珠可回收地镶嵌在这层粘接剂中，微珠贴近载体表面，在后面的作业中粘接剂应当能够被溶解。这个在载体上涂布粘接剂的步骤可以采用丝网印刷，刮板，辊涂，直接的照相凹板印刷，喷涂或其他的适合将规定数量的粘接剂涂于指定区域的方法。粘接剂中的溶剂蒸发后，留下的粘接剂的厚度应当接近微珠直径的 50%，当进行干燥时，粘接剂中的溶剂成分应该可以被蒸发掉。

将粘接剂涂到载体板之后干燥，直至粘接剂足够发黏时，将微珠散布到载体板上。微珠应当尽可能地铺满并且应当嵌入临时粘接剂，嵌入深度应为粒径的一半。微珠可以用筛或布料器散布到附着粘接剂上。

然后，让载体通过压辊，以保证微珠牢固地镶嵌在粘接剂之中并且贴近载体的表面。压辊还将松散的微珠压到空隙之中以保证最大的覆盖率，并实现在载体的整个表面微珠呈单层分布。多余的微珠可以用刷子除去或吸去。然后让涂好的载体通过烘道或其他干燥设备，以使粘接剂活化或（和）进一步去除粘接剂中的溶剂。

最后，再让载体通过高真空区，在那里逆反射涂层沉积在微珠暴露的半球上。高真空沉积工艺和与此相关的方法都是已知的。50 至 250 埃的铝沉积层就足以对不透明的沉积层提供良好的反射性能。

## **基质对微珠体积比 ( MBVC ) 和基质对微珠加色素体积比 ( MBPVC )**

在实施方案中，为了获得要求的性能，用本发明提出的逆反射涂料涂敷基材时，保持组合物中离散的不溶颗粒适当的体积比是必要的。这个关键的体积比与组合物中的溶剂无关，仅仅和挥发性组分蒸发后留在基材上的不挥发的成分有关。在不挥发组分当中，又只有基质材料，逆反射微珠和颜料颗粒组成逆反射组合物，具有上述的体积比。组合物中其他的挥发的和不挥发的成分只是在用于基材时与印刷能力和组合物的质量有关。这些成分包括分散剂、增稠剂、消泡剂、固色剂和氢氧化铵。因此本发明所述的体积比只涉及基质材料、逆反射微珠和颜料颗粒。

为了说明这个体积比要求，一个有用的概念是基质材料与微珠的体积浓度（文中用 MBVC 表示）。比值 MBVC 代表基质材料的体积同逆反射微珠体积之间的关系。本发明提出 MBVC 介于 75% 至 185% 之间时获得夜间反射性、白天不醒目性、手感舒适、透气性好的产品并且能够通过上述的工业标准。

在 MBVC 低于 75% 时，组合物中的基质材料的数量不足以将离散的逆反射微珠锚固在基材上。此外 MBVC 低于 75%，将没有足够的基质材料以保证涂敷后的基材能够满足摩擦褪色、洗涤、和逆反射摩擦损失试验的工业标准。MBVC 高于 185% 时，基质材料数量超出可接受的手感标准。在具体的实施方案中，MBVC 比值保持在 100% 至 130% 之间。这个比值的 MBVC 提供了实施本发明的基质材料和逆反射微珠的最佳比例。

在使用颜料时，本发明对体积比的要求指的是基质材料对微珠加颜料的体积浓度（文中用 MBPVC 表示）。比值 MBPVC 代表基质材料的体积同逆反射微珠加颜料的体积之间的关系。本发明提出

MBPVC 介于 50%至 185%之间时获得夜间反射性、白天不显著性、手感舒适、透气性好的产品并且能够通过上述的工业标准。该比值低于 50%和高于 185%的不足类似于上述对 MBVC 的讨论。业已发现当 MBPVC 的比值接近 1:1:2 时，基质材料将实现下述效果：

1. 只有薄薄的一层基质材料，它不干扰入射光线射入微珠达到涂在微珠上的逆反射层。当光线必须通过的基质材料层比较厚时，光束发生折射，妨碍适当的光线逆反射；

2. 有足够的基质材料保证逆反射微珠牢牢地锚固在基材上，这个特征由满足摩擦褪色、洗涤、和逆反射摩擦损失的工业标准得以证实；

3. 避免了多余的基质材料堆积，这种堆积会降低基材的触觉质量；

4. 为颜料提供了载体，颜料颗粒均匀地镶嵌其中，这样在需要覆盖的基材表面区有足够的颜料颗粒覆盖。

为了在基材上使用最少量的基质材料，为了提高基质材料的流动性，将挥发性溶剂添加到基质材料中，形成偶合化合物。如上所述，其他的任选组分可以添加到偶合化合物中，以便于施加到基材上去。挥发性成分占偶合化合物总体积的 50%至 90%。在一个实施方案中，挥发性成分是水，占本发明偶合化合物的接近 65%的体积百分比。

在形成偶合化合物时，逆反射微珠被加到偶合化合物中去，形成本发明提出的逆反射组合物。该逆反射组合物涂于基材，然后固化。挥发性成分蒸发时，基质材料形成基质材料层，逆反射微珠镶嵌其中并可能被它覆盖。如图 1 和图 2 所示，微珠 28 没有被基质

材料覆盖。如上所述，在一个实施方案中，在基材表面和微珠之间的基质材料层的厚度小于微珠直径的四分之一。

如上所述，各种任选成分可以包容在偶合化合物之中，以实现期望的结果。例如消泡剂可以包括在偶合化合物之中，以便在偶合化合物形成和使用过程中使泡沫最少。此外，粘接促进剂也可以加到偶合化合物中。粘接促进剂包括（但不限于）钛酸盐、碳官能硅烷、锆酸盐、锆铝酸盐、烷基磷酸酯。硅烷包括（但不限于） $\gamma$ -缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -胺丙基三乙氧基硅烷和 $\gamma$ -胺丙基三甲氧基硅烷。在偶合化合物中还可以包括软化剂。软化剂改善了纤维制品的手感，软化剂降低微珠和颜料颗粒的粗糙度。软化剂包括（但不限于）低密度、中密度、高密度聚乙烯、聚二甲基硅氧烷混合物、以及活性的弹性硅橡胶。

分散剂也可以包括在偶合化合物之中。分散剂包括（但不限于）丙烯酸聚合物、tymol分散剂和naphtholene sulphantes等。增稠剂也可以包括在偶合化合物之中。增稠剂包括（但不限于）丙烯酸聚合物、天然树脂、藻酸盐以及松节油。固色剂也可以包括在偶合化合物之中。固色剂包括（但不限于）甲基化的蜜胺缩甲醛，以及DMDHEU。

在本发明的一个实施方案中粘接促进剂涂敷在各个逆反射微珠上，涂好之后再将微珠包容到偶合化合物中，形成本发明的逆反射涂料。为了获得最佳的粘接，粘接促进剂用量为微珠重量的0.05%至1%，这取决于逆反射微珠的表面积。

在本发明提出的组合物中各种组分的相对量是变化的，这取决于使用的具体组分、基材的类型、具体使用的基材、以及诸如逆反射微珠的具体尺寸和数量等因素。

在涂敷了本发明组合物的基材上完成了大量的试验。如表 1 所示，用本发明组合物涂敷的衣物洗涤 20 次之后，其反射率仍保持在初始反射率的 90% 以上。纤维制品的全部表面都可以用本发明提出的逆反射组合物进行处理，它呈现出完整的反射轮廓并保持其原来的白天不醒目性和触觉质量。此外，表 1 所示试验结果描述了干和湿两种摩擦褪色试验，干和湿两种摩擦反射率损失试验，这两种试验都是工业标准要求的，表 1 所示试验结果还描述了经过处理的基材的柔软性和悬垂感的试验结果。试验采用五分制记分，试验结果是不同的 5 个人独立完成的试验结果的给分平均值。

在图 2 中，逆反射微珠 14 和颜料颗粒 18 都加到偶合化合物中，形成本发明提出的逆反射组合物。颜料颗粒 18 粒径小于 2 微米。在某些实施方案中，MBPVC 接近 120%。

颜料颗粒可以有多种颜色。在某个实施方案中颜料颗粒是兰色的，如铜酞青兰、靛青葱醌兰、或吡唑紫罗兰。在另一个实施方案中，颜料颗粒是黄色的，如单芳基黄（颜料黄 1、颜料黄 65、颜料黄 73、颜料黄 74）、双芳基黄、苯并咪唑黄、杂环黄。与不透明的颜料颗粒相比，采用透明的颜料颗粒，夜间逆反射性得到改进。

## 颜料直径

现在人们对颜料已有充分的了解。特别是合成颜料已成为通用颜料，它们分成各种级别或粒度。在本发明的具体实践中，颜料粒度小于 2 微米。最好让颜料粒度小于 1 微米。粒度小于 1 微米的颜料能够均匀连续地涂布在基材上。粒度小的颜料颗粒可以直接黏结到基材。当颜料粒度小于 2 微米时，颜料的粒度远远小于逆反射微珠的粒度，所以它们不会影响夜间的逆反射，而且白天还更加不惹

人注目。此外，还会使基材柔软，并且可以通过摩擦褪色、洗涤、和逆反射摩擦损失几项工业标准的检验。

具体地说，在图 2 所示实施方案中，颜料颗粒 18 的最大粒径小于 2 微米，这使颜料颗粒能够均匀地散布在偶合化合物材料 12 之中。颜料颗粒沉积在逆反射微珠 14 的顶部、附近、或在其下面。颜料颗粒的这种分布的优点是由于分布均匀白天更加不惹人注目，这对于逆反射组合物在基材上应用是必要的。与大颜料颗粒不连续地附着于纤维制品不同，本发明中颜料颗粒连续地附着在纤维制品上。由于基质材料的体积近似地等于颜料和逆反射微珠的体积之和，所以颜料粒度小于 2 微米完全可行，它不会干扰制品的柔软性、耐磨性和透气性，并且也不会影响制品通过摩擦褪色、洗涤、逆反射摩擦损失几项工业标准检验，而且只需要很少体积的基质材料就能将它们粘接到基材上。

此外，颜料粒度小于 2 微米时，50 微米的逆反射微珠将不会影响颜料颗粒进入基质材料也不会影响它与基质材料的粘接。因此，即使两个 50 微米的微珠比邻，在微珠之间仍然有充分的空间允许颜料颗粒沉积，沉积在微珠之间、微珠的顶部表面、以及微珠的下面，在基材表面到处都有足够的颜料颗粒。如果颜料粒度大于 2 微米，那么只要微珠之间有足够的间隙允许颜料颗粒通过，颜料颗粒将仅仅保留在基质材料层中，如果微珠彼此靠近形成支撑面，颜料颗粒将沉积在该支撑面上。在后一种情况，大于 2 微米的颜料颗粒在夜间将会干扰通过它射入微珠的光线、同时会阻挡从微珠反射出来的光线。颜料粒度小于 2 微米，颜料颗粒不干扰本发明介绍的逆反射性质。

如图 3 所示，无论纤维制品固有的纺织纹理如何，颜料颗粒 18（粒度小于 2 微米）都均匀地覆盖在纤维制品 20 的全部表面上。

逆反射组合物可以涂在纤维制品的全部表面，也可以涂成图案（未画出）。在用逆反射组合物处理整匹的纤维制品之后，可以将此纤维制品剪裁、缝制成衣物。涂有本发明逆反射涂料的衣物包括（但不限于）短袜、鞋、胶底帆布鞋、鞋带、靴子、裤子、短裤、衬衫、外套、裤子、运动短裤、帽子、腰带、围巾、领带、披肩、手套等。在本发明的某些实施方案中，涂有逆反射组合物的纤维制品包括（但不限于）尼龙制品、棉制品、聚酯制品、皮革制品以及合成纤维制品。

### 多层微珠

为了证明涂敷上本发明提出的逆反射组合物的衣物确实提高了安全性，进行了夜间行车试验。这些夜间试验从设计到实施都类似于美国材料试验学会（ASTM）为人身安全设计的高能见度材料夜间试验，其目的是确定使行人更令汽车驾驶员醒目的每件衣物必须具备的逆反射性能。

采用 ASTM 认同的提高能见度的四项重要的判据，对衣物进行评估。这四项判据是：可觉察性、显明性、可识别性和可定位性。这些判据都是建立在人的视觉响应的基础上的，驾驶员需要对潜在的危險有所察觉并作出反应。因此，人的眼睛、大脑和身体对潜在的危險作出反应的过程能够通过上述的四项判据描述其特征。重要的是承认全面反射的衣物与传统的反射条带不同，前者提供了额外的醒目性、可识别性和可定位性。

试验在两种道路条件下进行，一种是有照明的街道，另一种是黑暗的街道，试验结果示于表 2。在 70 米处可以观察到用本发明组合物处理过的纺织品，而在采用标准的汽车近光灯照明时，可在 230 米距离处观测到用本发明提供的逆反射组合物处理的纤维制品。观测结果采用五分制评估（1 分至 5 分）。“1 分”表示看不

到基材，“5分”表示基材是清晰发亮的并且能够辨认。试验结果是用5个人独立试验结果的平均值表述。表2列出的试验结果表明，具有逆反射性能的纤维制品能够在近光灯驾驶条件下提高行人的安全，因为此时每件最终产品的反射率（ $R_{cup}$ ）大于0.1烛光/勒克斯/衣物。近光灯照明驾驶条件被作为标准试验条件是因为90%以上夜间驾驶都是采用近光灯照明。

为了实现这样的衣物反射率（0.1烛光/勒克斯/衣物），处理后纤维制品表面的逆反射率（用 $R_a$ ）必须大于3.0烛光/勒克斯/平方米。这个反射率要求每平方厘米上最少有2000颗逆反射微珠。据此确定了提高夜间能见度所需的逆反射微珠的最低数量。

此外，基材的反射率的增加还必须受到一定的限制，即不可以在白天观看基材时，基材上的逆反射微珠有银白色或彩色外貌。为了达到这个要求，还必须完成白天的外观试验。由这个试验得出每平方厘米上的微珠数不得超过20000颗，以使基材的白天不醒目性最佳。这相当于45烛光/勒克斯/平方米的单位面积反射率，也相当于每件最终产品的反射率低于4.0烛光/勒克斯/衣物。

因此，对每种类型的纤维制品都必须根据它的应用倾向进行折衷。微珠密度（即每平方厘米的微珠数量）既决定了基材的反射率的大小又决定着基材白天不醒目性的程度。在使用本发明时，处理后的纤维制品上的微珠密度（即半饱和微珠密度）的最佳值介于2000...20000颗/平方厘米。这个半饱和密度导致单位面积反射率为3~45烛光/勒克斯/平方米，或者每件衣物反射率为0.1~3.0烛光/勒克斯/夹克。

如图4所示，纤维制品不提供反射光线的平坦表面，而是由其结构决定具有凹陷22和凸起24，即呈波浪状或是编织结。具体地说，当微珠以2000~20000颗/平方厘米的密度沉积在基材上时，

微珠的主体堆积在纤维制品的凹陷部分；只有少量的微珠沉积在纤维制品的凸起部分（在正常的摩擦/洗涤条件下它们很容易被磨掉）。业已发现，微珠密度达到半饱和密度时，在某些基材上（特别是有凹陷的基材）微珠有向已沉积的微珠上表面聚集的趋势，随后堆积在一起形成多层微珠，即多层微珠结构。

这种作用在图 5 的 A 区也可看出。图 5 是一张用本发明提出的组合物处理过的尼龙基材的扫描电镜照片。多层微珠结构的优点是改善了基材的总反射率，并保持着期望的白天不醒目性。在某些实施方案中，10%~50%有微珠的基材表面上形成 2 至 3 层的多层微珠结构。实际上，这个百分比随着使用的基材类型变化。图 5 表示的尼龙纤维制品长 575 微米、宽 450 微米、上面有 163 个逆反射微珠。这片纤维制品的半饱和密度大约是 6300 颗/平方厘米。

在本发明的一个实施方案中（如图 4 所示），在基材的凹陷部分 26 中沉积着多层微珠。但是，由于反射率在很大程度上取决于逆反射涂层中微珠的取向，随机取向的多层微珠增加了光束反射回光源的可能性。此外，颜料粒度小于 2 微米使它们能够沉积在基质材料的裂隙和表面，这种能力有助于逆反射涂料的白天不醒目性。在一个实施方案中，逆反射组合物应用于吸收性纤维制品，进一步提高了组合物对纤维的粘接。

小粒度的逆反射微珠与多层微珠结构结合有助于阻止人的眼睛在白天分辨微珠上的银白色或彩色的涂层。观测者看到的是逆反射微珠之间的基质材料的表面区。在这个表面区颜料颗粒起主要作用。因此，逆反射组合物实现了白天不醒目，人们看到的只是基材上颜料的颜色。达到这种效果的另一个主要原因是在白天漫射光下逆反射微珠折射指数接近 1.9。在这种情况下照射在逆反射微珠上的漫射光只有很小的一部分处在适当的方向上，有可能被逆反射微

珠背面反射，进入观察者的眼睛。而且，只有那些光路非常接近观察者视线的入射光线才可能被看见。此外，入射光线在通过基质时，大部分光线被基质材料中的颜料颗粒吸收，进一步减少了反射的可能性。

但是，在夜间观察时，照射到基材上的漫射光很少。在夜间有的是聚焦的照明射束，诸如射向基材的汽车大灯或手电筒的光束。这些光束入射方向基本上与观察者的视线方向相同。由于这些聚焦的入射光线，那些射入逆反射微珠的光线产生明亮的银白色或彩色的反射。其强度压倒暴露的基质材料表面区的影响。基材仿佛被涂上一层明亮的银白色或彩色的油漆。因此，本发明提出的逆反射组合物在白天与夜间产生的光学效果截然不同。

图 6 说明基质材料的体积百分比与逆反射微珠的体积百分比的关系。用 F 标注的区域代表这样一个范围，在这个范围内本发明提出的逆反射组合物可以被使用在基材上，以使半饱和密度达到 2000 ~ 20000 颗/平方厘米，并且能够满足摩擦褪色、摩擦逆反射率损失、洗涤、和手感的工业检验标准。

图 6 中的 A 区代表这样一个范围，在这个范围内基质材料和逆反射微珠的总和已超过 100%，所以不可能再添加任何液体成分生产含挥发性成分的逆反射组合物。为了便于将逆反射组合物用于基材达到半饱和密度为 2000 ~ 20000 颗/平方厘米的要求，组合物中挥发性成分是必要的。

图 6 中的 B 区代表这样一个范围，在这个范围内基质材料数量不充分，不足以将微珠和颜料颗粒粘接到基材上去。因此，由于基质材料数量不充分，涂了基质材料、逆反射微珠和颜料的纤维制品不能满足摩擦褪色和洗涤的工业检验标准。

图 6 中的 C 区代表这样一个范围，在这个范围内基质材料超过逆反射微珠需要的数量，基质材料堆积在在基材上，使涂有基质材料、逆反射微珠和颜料的纤维制品不能满足工业手感标准要求。

图 6 中的 D 区代表这样一个范围，在这个范围内每平方厘米微珠数量大于 20000 颗（即半饱和密度大于 20000 颗/平方厘米）。纤维制品上有基质材料、颜料颗粒和大量的逆反射微珠，白天它主要呈现逆反射微珠上的涂层形象，而不是颜料颗粒的形象。

图 6 中的 E 区代表这样一个范围，在这个范围内每平方厘米微珠数量小于 2000 颗（即半饱和密度小于 2000 颗/平方厘米）。在纤维制品上有粘接材料、颜料颗粒和少量的逆反射微珠，夜间在近光灯照射下，没有足够的逆反射光线使其可以被辨认。

图 7 说明经过处理的纺织品的逆反射率和白天不醒目性随微珠层次多寡的变化情况。如图 7 所示，逆反射微珠达到三层以上时，夜间逆反射率（标注为 A 线）和白天不醒目性（标注为 B 线）两者变化都趋于平稳。图 7 中的 C 区表示当逆反射微珠沉积成二至三层时逆反射率和白天不醒目性都达到最高水平。对于尼龙纤维制品，当逆反射微珠沉积到纤维制品上时，逆反射微珠形成二至三层多层结构，有 30% 以上的纤维制品的半饱和密度介于 5000 ... 12000 颗/平方厘米。

此外，微珠沉积成二至三层增大了夜间逆反射的成角性。具体地说，因为微珠随机取向和多层结构，有更多的逆反射微珠处于纤维制品上的较高的隆起位置，并且处在不同的可利用的方向上，这样，即使光线以 135 度角照射在涂敷过的纤维制品上也能被反射回去。当儿童、行人或自行车垂直于汽车行驶方向接近道路时，这是特别有利的。

利用下述的非限定性实施例进一步介绍本发明。淤浆用下述组分制备:

	体积分数	
	挥发性的	不挥发的
1. 水	63.80	
2. 氢氧化铵, 避免过早交叉作 ( A.C.S 试剂 35%固体 )	0.25	0.14
3. 粘接材料 丙烯酸共聚物 ( #1882 , 100%固体 )		16.73
4. 软化剂, 提高基材手感 聚二甲基硅烷混合物 ( 80%固体 )	0.14	0.56
5. 分散剂, 有助于颗粒悬浮 丙烯酸聚合物 ( 40%固体 )	0.84	0.24
6. 增稠剂, 保持适当的黏度 丙烯酸聚合物 ( 55%固体 )	0.63	0.61
7. 固色剂, 增强交叉作用 甲基化蜜胺合甲醛 ( 79%固体 )	0.15	0.42
8. 颜料颗粒, 粒度小于 2 微米 颜料饼 ( 100%固体 )		3.55
9. 硅烷, 涂在微珠上 胺丙基三乙氧基硅烷 ( 75%固体 )	0.05	0.16
10. 半球镀铝玻璃珠, 折射指数 1.9 , 平均粒径 50 微米, 干燥的		11.73
<b>总计:</b>	<b>65.86</b>	<b>34.14</b>

上述组分的前七种成分采用高速搅拌混合 15 分钟。混合均匀之后，将颜料颗粒和逆反射微珠加入，再混合 5 分钟，直至混合均匀为止。然后利用旋转丝网印刷机将逆反射组合物作为一种成分直接涂敷到纤维制品上去，得到逆反射纤维制品，在每平方厘米纤维制品上有 2000 至 20000 颗随机取向的逆反射微珠。然后，利用受迫流动的空气（温度在 100 到 200 华氏度之间）干燥 1 到 3 分钟，再让该涂料在 350 华氏度下固化 2 分钟。这样做的结果是基质材料体积与微珠加颜料的体积之比接近 110%。

利用常规的纺织品印染和精饰设备可以将本发明的组合物加到纤维制品上去。典型的方法包括旋转丝网印刷、轮转凹板印刷、刮板辊、浸泡、喷涂、平板印刷。典型的通用精饰工艺（如软化、防水、和斥水处理）可以在本发明提出的组合物处理之后进行，不影响逆反射涂层的白天不醒目性和夜间的反射性。

至此已经对本发明作了具体的说明，并结合具体的实施方案作了介绍，本领域内的技术人员都会理解在不脱离本发明的精髓和范围的前提下在形式和细节上可以作一些上述的或其他的变化。

# 说明书附图

---

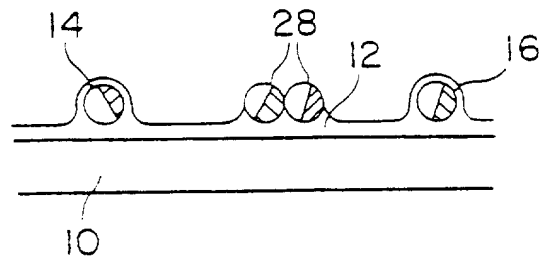


图 1

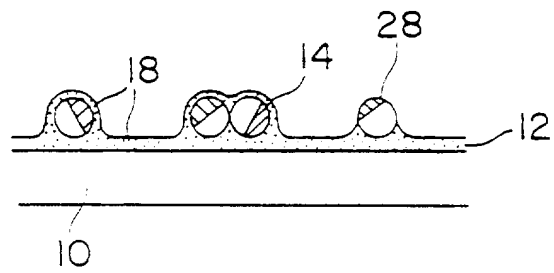


图 2

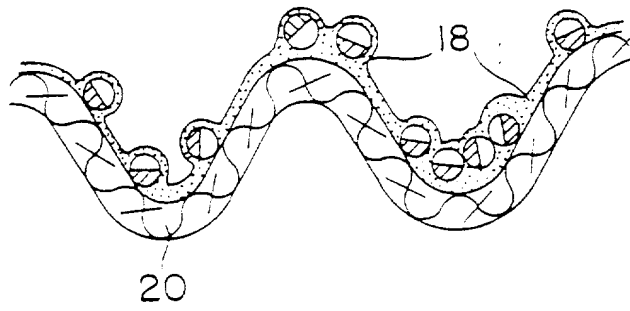


图 3

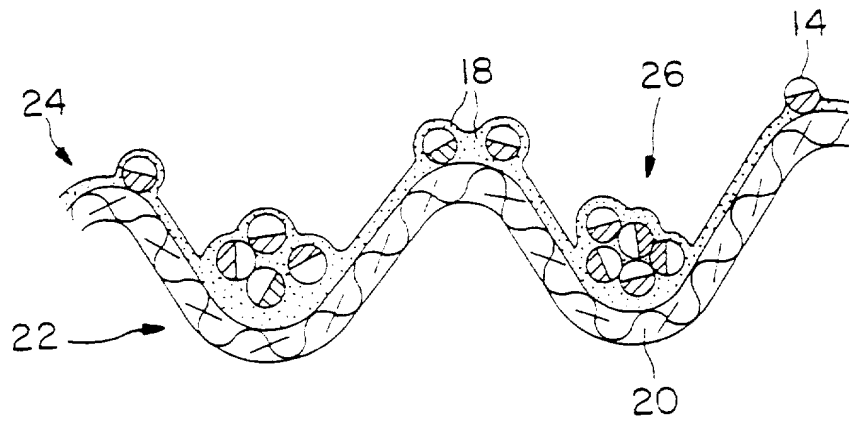
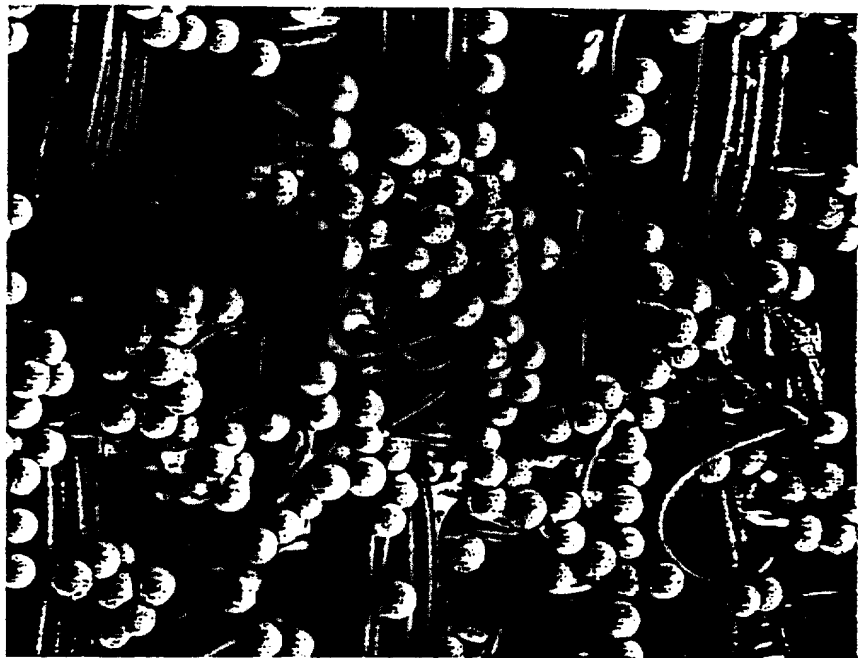


图 4



A

图 5

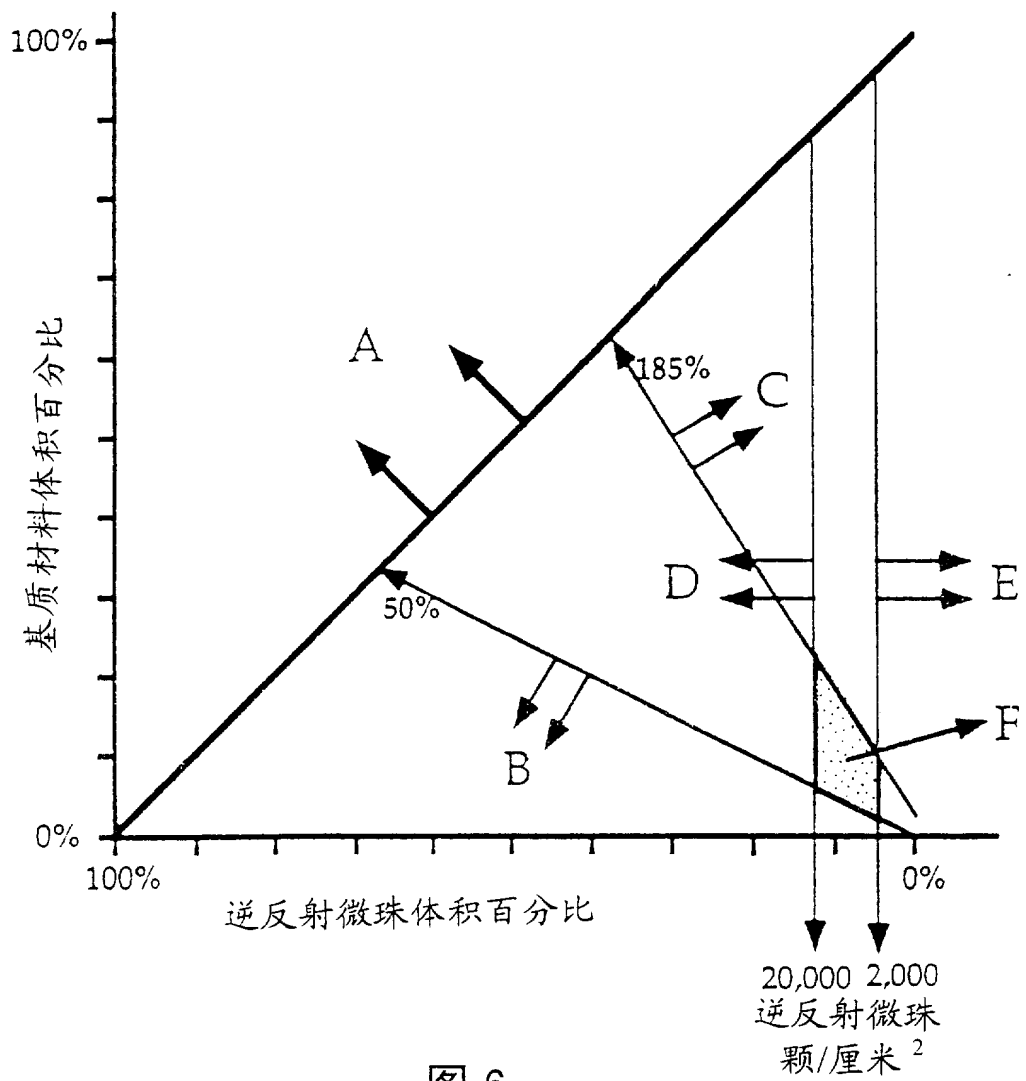


图 6

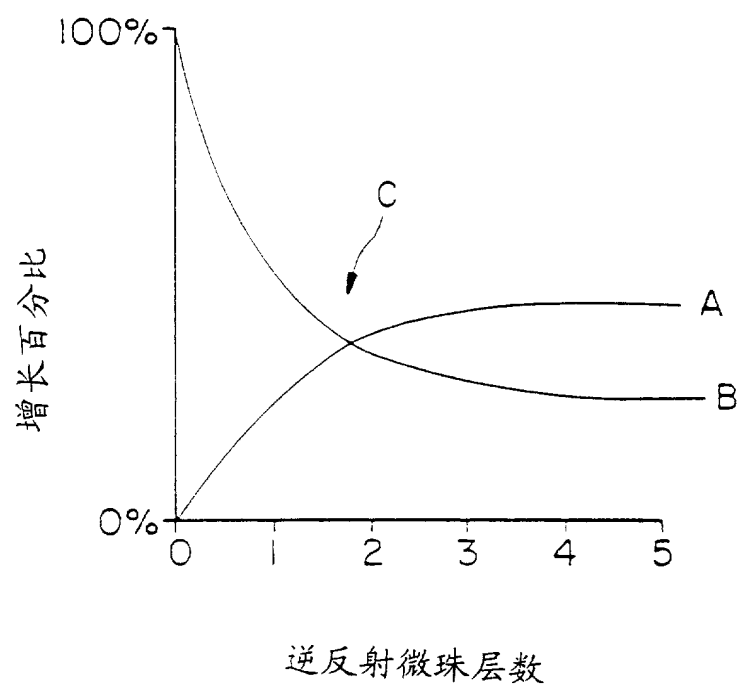


图 7