

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
G02B 5/128 A41D 13/00
D06Q 1/12 B44C 1/17

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196898.2

[45] 授权公告日 2002 年 12 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1096616C

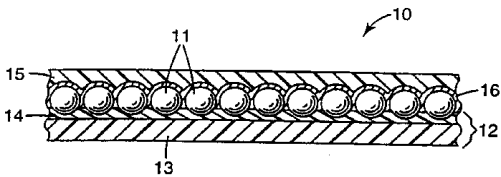
[22] 申请日 1996.8.6 [21] 申请号 96196898.2
[30] 优先权
[32] 1995.9.15 [33] US [31] 08/528,906
[86] 国际申请 PCT/US96/12748 1996.8.6
[87] 国际公布 WO97/10522 英 1997.3.20
[85] 进入国家阶段日期 1998.3.12
[73] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 P·E·马雷奇
[56] 参考文献
EP0512668 1992.1.1 G02B5128
US5283101 1994.1.1 G02B5128
审查员 曾楠

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图 2 页

[54] 发明名称 逆向反光的转移片和附饰物
[57] 摘要

本发明提供一种逆向反光附饰物(10),它包括部分嵌在转移粘合层(15)中并从该粘合层中突出的光学透镜元件层(11):乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷增粘剂,其中使用有效量的氨基硅烷增粘剂,以产生具有下列性能的附饰物:(a)在约 174℃ 及约 2.8kg/cm²压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)并在家庭洗涤条件下洗涤五次之后,其初始逆向反光性至少保留约 60%;(b)在约 174℃ 及约 2.8kg/cm²压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²),并在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后,其初始逆向反光性至少保留约 40%。



ISSN 1008-4274

1. 逆向反光附饰物，它包括部分嵌在转移粘合层中并从该粘合层中突出的光学透镜元件层，所述转移粘合层由下列组分制得：乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷增粘剂，其特征在于使用有效量的氨基硅烷增粘剂，以产生具有下列性能的附饰物：
- 5 (a) 在 174℃ 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²) 并在家庭洗涤条件下洗涤五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 60%；和
- 10 (b) 在约 174℃ 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 40%。
2. 如权利要求 1 所述的逆向反光附饰物，其特征在于所述乙烯基塑溶胶包括由氯乙烯单体制成的乙烯基树脂。
- 15 3. 如权利要求 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于乙烯基树脂包括由选自氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯醚及其混合物的单体制成的共聚物。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于所示氨基硅烷增粘剂选自γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-三甲氧基甲硅烷基丙胺和 H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃。
- 20 5. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于在所述光学透镜元件的嵌在转移粘合层的表面上涂有镜面反射金属。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于在所述光学透镜元件上涂有镜面反射介电镜。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于所述转移粘合层
- 25 含有着色剂。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于所述转移粘合层以成象方式分布在光学透镜元件上。
9. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光附饰物，其特征在于所述氨基硅烷增粘剂选自γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、
- 30 双-三甲氧基甲硅烷基丙胺和 H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃；和乙烯基塑溶胶包括由氯乙烯单体制成的乙烯基树脂。
10. 如权利要求 1 至 9 所述的逆向反光附饰物的用途，其施用于织物基材。

11. 如权利要求 1 至 9 所述的逆向反光附饰物的用途，其施用于服装制品的外表面。

12. 用于制备逆向反光附饰物的组件，包括：

a) 基片材料，它包括：

5 (i) 载体，包括耐热性背衬和涂覆在它上面的热软化材料层；

(ii) 部分嵌在热软化材料中并从热软化材料中突出的光学透镜元件层；

b) 用于制备转移粘合剂组合物的组分，包括乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷；其特征在于氨基硅烷增粘剂的用量要有效产生具有下列性能的逆向反光附饰物：

10 (i) 在约 174°C 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 60%；和

(ii) 在约 174°C 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后，其初始逆向反

15 光性至少保留约 40%。

13. 如权利要求 12 所述的组件，其特征在于所述的乙烯基塑溶胶包括由氯乙烯单体制成的乙烯基树脂；所述氨基硅烷增粘剂选自γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、双-三甲氧基甲硅烷基丙胺和 H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si 同 (OCH₃)₃。

逆向反光的转移片和附饰物

技术领域

本发明涉及逆向反光转移片和由此产生的图象，即附饰物(appliques)。

背景技术

随着在衣服(例如T恤衫或茄克衫)上应用装饰附饰物的逐渐流行，一直希望能有可使这些附饰物逆向反光的办法。逆向反光附饰物能将大部分入射光线沿产生光方向反射回去。在夜间穿着的外衣上，这些逆向反光附饰物可给迎面而来的驾驶员提供明亮的反光，由此给衣服增加了安全的特点以及更强的装饰吸引力。

逆向反光附饰物通常包括光学透镜元件层、聚合物粘合剂层和镜面反射层。光学透镜元件通常是透明的微球，它们被部分嵌在聚合物粘合剂层中，使每个微球的大部分从聚合物粘合剂层中突出。镜面反射层位于嵌在聚合物粘合剂层中的透明微球部分上，通常包括铝、银或介质镜。照射到逆向反光附饰物前表面的光线，会通过透明微球，被镜面反射层反射，然后折回通过透明微球，沿着光源方向返回。

已经知道或提出了几种方法来制备这些逆向反光附饰物。一种方法是将一层玻璃微球施用于印涂图案上；但是这种层状产品是刚性的而且不适合用于保形性的(conformable)衣物。另一种方法是将图案用丝网印涂法印在衣服上，然后当图案还是湿的时候，将微球倾落(cascading)在图案上；但是这种方法比较肮脏凌乱，常常会形成不均匀的微球粒沉积，因而不能获得高反射亮度。还有一种方法是将半球镜面被涂覆的玻璃微球粒混入印剂中，并将其印涂到衣服上；但是这会导致逆向反光性下降，因为半球面涂覆的微球粒在敷涂层内是任意取向的。

逆向反光附饰物除了应具有保形性或可折叠性(drapable)从而可用于衣服之外，还应能够承受洗涤条件。美国专利No. 4,763,985(Bingham)、5,200,262(Li)和5,283,101(Li)中揭示了一些可洗涤的逆向反光附饰物的例子。但是这些附饰物并不是成象(imagewise)印涂附饰物，而且它们也不是用粘度或挥发性适合成象印涂尤其是丝网印涂的组合物制造的。此外，具有多色彩设计图案的逆向反光附饰物是特别受欢迎的。在美国专利No. 4,101,562(Harper 等人)、5,344,705(Olsen)和PCT申请No. WO 92/07990(Olsen 等人)中公开了具有多种颜色的逆向反光附饰物的例子。多色彩的、保形的和可折叠的而且在多次洗涤后反光亮度丧失程度极小的逆向反光附饰物是极为需要的。

Olsen 的美国专利 No. 5, 334, 705 和 PCT 申请 No. W092/07990 中揭示了一种逆向反光转移片材料, 其包括: 基片; 部分嵌在该基片的热软化层中的透明微球粒连续层; 以成象方式印涂在微球粒层上的双组分树脂组合物, 该组合物含有聚酯和异氰酸酯硬化剂; 直接印涂在微球粒上或聚氨酯基树脂上的双组分树脂组合物, 该组合物含有聚氨酯或聚酯、异氰酸酯硬化剂和反射片; 以及以成象方式印涂的双组分充替树脂, 该充替树脂含有聚氨酯或聚酯和异氰酸酯硬化剂。在充替树脂硬化之前, 将粉末状的热熔粘合剂施涂于湿图象上。必须通过加热, 将该粉末状的热熔粘合剂融入充替树脂中。图象干燥之后, 将粉末状的热熔粘合剂从非图象区域去除。该转移片材料的用法是将其置于基材上, 使转移层面对该基材, 将转移层粘附于该基材, 然后剥离基片和热软化层。

所形成的转移附饰物具有良好的家庭耐洗性, 但是图象是刚性的且僵硬。这种特性导致具有附饰物的织物在洗涤或弯曲时, 会发生开裂。在穿着和洗涤过程中, 这些裂纹会成为图象和亮度进一步恶化的剥蚀和磨损部位。如果用这些方法制造的附饰物被用于拉伸的基础织物上, 那么图象会断裂或开裂, 形成与拉伸的织物一起移动的破碎图象块。当让织物回复到非拉伸的位置时, 这些图象块并不会完全合拢形成无裂纹的图象。在图象块之间的裂纹会留下, 并且成为开始洗涤剥蚀和磨损的部位。

美国专利 No. 4, 102, 562 (Harper 等人) 揭示的附饰物较 Olsen 的附饰物更柔软和柔韧, 但它们并不耐洗涤。Harper 等人的转移片包括基片、部分嵌入基片上热软化层中的透明微球粒连续层、设置在微球粒暴露表面上的镜面反射层(通常是介电镜(dielectric mirror))和以成象图案印涂在微球粒层上的乙烯基塑溶胶印剂的厚转移层(通常是色彩层)。增粘层含有在涂覆乙烯基塑溶胶印剂之前涂覆在微球粒上的硅烷, 该增粘层含环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(glycidoxypopyltrimethoxysilane)或聚氨酯和能与聚氨酯反应的硅烷。虽然 Harper 等人提出他们相信硅烷提供了乙烯基塑溶胶印剂和玻璃珠之间的化学连接, 但附饰物不保留其逆向反光亮度, 这是因为微球粒在仅洗涤几次之后便会脱落。事实上 Harper 等人揭示, 在机器仅洗涤五次之后, 样品衣物上的附饰物就损失了 60% 逆向反光性。

因此, 逆向反光附饰物必需比普通的逆向反光附饰物和用于将这些附饰物施用于基材(如衣物)的转移片更柔软, 更耐用, 且更易制备。

发明内容

本发明提供一种逆向反光附饰物, 它包括部分嵌在转移粘合层中并从该粘合层中突出的光学透镜元件层, 所述转移粘合层由下列组分制得: 乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷增粘剂。因此乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷增粘

剂是主要反应组分，虽然也可以存在其它的组分。氨基硅烷增粘剂的用量要有效产生具有下列性能的逆向反光附饰物：在约 174℃ 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 60%，以及在约 174℃ 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 40%。为了赋予逆向反光性，可在光学透镜元件的嵌在转移粘合层的表面涂覆镜面反射材料，也可以将反射片分布在整个转移粘合层中。

本发明也提供了一种逆向反光附饰物转移片，它包括上述逆向反光附饰物和载体，所述载体包括热软化材料层，其中逆向反光附饰物中的光学透镜元件层部分嵌在热软化材料中。较好的是转移粘合层以成象方式分布在光学透镜元件上。

本发明还提供了用于制备逆向反光附饰物的组件，包括：

a) 基片材料，它包括：

(i) 载体，包括耐热性背衬和涂覆在它上面的热软化材料层；

(ii) 部分嵌在热软化材料中并从热软化材料中突出的光学透镜元件层；

b) 用于制备转移粘合剂组合物的组分，包括乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷。

氨基硅烷增粘剂用于制备转移粘合剂组合物，其用量要有效产生具有下列性能的逆向反光附饰物：在约 174℃ 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 60%，以及在约 174℃ 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)，并在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 40%。其中的基片材料可以是蒸气涂覆的片材，所述基片材料包括载体，所述载体包括耐热性背衬和涂覆在它上面的热软化材料层；部分嵌在热软化材料中并从热软化材料中突出的光学透镜元件层；以及涂覆在光学透镜元件的从热软化材料中突出的表面的镜面反射材料。所述材料中也可以包括与转移粘合剂组合物混合的反射片。

本发明还提供了制备逆向反光附饰物的方法，该方法包括：

a) 提供基片材料，该基片材料包括：

(i) 载体，包括耐热性背衬和涂覆在它上面的热软化材料层；

(ii) 部分嵌在热软化材料中并从热软化材料中突出的光学透镜元件层；

b) 成象印涂转移粘合剂组合物，所述组合物由下列组分制得：乙烯基塑溶胶和基本不水解的氨基硅烷增粘剂。形成逆向反光附饰物转移片，其中氨基硅烷增粘剂的用量要有效产生具有下列性能的逆向反光附饰物：

(i)在约 174℃及约 2.8kg/cm²压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²),并在家庭洗涤条件下洗涤五次之后,其初始逆向反光性至少保留约 60%;和

(ii)在约 174℃及约 2.8kg/cm²压力下保持约 20 秒钟使其层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²),并在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后,其初始逆向反光性至少保留约 40%。

附图说明

图 1 是本发明的逆向反光转移片的部分的放大剖视图,该部分带有转移粘合层,该粘合层中含有混合的塑溶胶和氨基硅烷增粘剂;

图 2 是图 1 所示的逆向反光转移片的另一实施例的一部分的放大剖视图;

图 3 是示意性地说明在层压于基材之后,将载体从图 1 所示的转移片上去除的剖视图;

图 4 是转移至本发明的基材上的说明性标志的顶视平面图。

具体实施方式

本发明提供一种逆向反光附饰物、承载该逆向反光附饰物的转移片、载有转移的附饰物的制品(如服装)以及制备逆向反光附饰物的方法。本发明的附饰物与普通的附饰物相比,其耐久性、柔韧性、拉伸性能和可使用的基材种类均得到很大改进。本发明的特别好的实例为:(a)能复制复杂的图象,而不需要成本高的复杂的“清除”操作(即不必除去非成象区域的成象材料);(b)对于家庭洗涤条件具有很好的耐受性,在很多次的洗涤之后保留大部分初始的逆向反光亮度;(c)非常柔软和柔韧,从而使转移的附饰物具有接近和较好呈现织物本身的自然垂褶性和柔韧性;(d)能用于可真正拉伸的织物,使转移的附饰物与所用的织物一起正常拉伸,当拉伸超过其最大极限时,该附饰物形成裂缝和小洞,这些裂缝和小洞通常在织物回复到其非拉伸位置时闭合。

本发明的逆向反光附饰物包括光学透镜元件层,如玻璃微球粒,它们较好地用镜面反射材料涂覆,以及含有乙烯基塑溶胶的转移粘合剂。塑溶胶包括细碎的分散在相容的增塑剂中的树脂颗粒,如聚氯乙烯颗粒。它通常不包括有机溶剂。本文中所用的“相容的”一词是指该树脂颗粒可在分子水平与增塑剂共存,使这些树脂颗粒和增塑剂相互形成稳定的缔合。通常是指这些树脂颗粒在升高的温度下能基本上溶解在增塑剂中。较好的是作为实验测得的性能的树脂颗粒的溶度参数 d (即 $[(L-RT)/(M/D)]^{1/2}$,其中 L 为汽化潜热, R 为气体常数, T 为绝对温度, M 为分子量, D 为密度)约为增塑剂的溶度参数的约两倍(two units)(MPa^{1/2})之内。在 J.A.Brydson 的 *Plastics Materials*, 5th edition, Butterworths, London, 第 75-

84 页和第 125-126 页(1989)中有对溶度参数的进一步讨论。

在本发明的塑溶胶中，树脂颗粒的粒径通常约为 0.5-150 微米，如果树脂颗粒的粒径约为 0.5-2 微米，它通常被称为“分散型”树脂。如果树脂颗粒的粒径约为 10-150 微米，它通常被称为“充替”树脂。典型的组合物包括约 60-100 份分散型树脂、约 0-40 份充替树脂和约 30-100 份增塑剂。一般来说，塑溶胶是一种糊料，由于树脂颗粒被增塑剂溶剂化的结果，当加热时凝胶化。

由于塑溶胶是一种糊料，因此它们通常特别适用于厚层，虽然理想的是它们具有适于印涂的稠度。另外，它们可以无有机溶剂的形式进行印涂，然后进行短时间加热使其凝胶化。导致该凝胶化状态原因在于这些颗粒溶解在增塑剂中，这些颗粒部分聚结形成很弱的图象，该图象通常触摸感觉是干的，能经受适度的摩擦而不会抹去。由于处于凝胶化状态，因此在层压时的进一步加热导致凝胶化的塑溶胶暂时软化，且流入和/或渗入基材，如织物。在该过程中，这些颗粒被增塑剂进一步溶解，当冷却时，它们熔合成硬的粗糙的图象。

各种乙烯基塑溶胶均可用作本发明的逆向反光附饰物和转移片中的转移粘合剂。可以使用均聚物树脂塑溶胶以及共聚物树脂塑溶胶。均聚物树脂包括由单一单体单元(如氯乙烯)聚合的颗粒，而共聚物树脂包括由单体的混合物聚合的颗粒。较好的树脂类型为由氯乙烯单体制得的树脂。也可使用由氯乙烯和选自乙酸乙烯酯、马来酐、马来酸、马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸、丙烯酸酯及其混合物的单体制得的共聚物。含有羧化单体单元的共聚物会更紧地粘附于玻璃和金属表面；然而，由于它们非常粘，也难以操作。所以它们不易于以成象方式印涂，因此对于本发明中使用的乙烯基塑溶胶是不太适宜。另外，通过使用含有羧化单体单元的共聚物使耐洗性较由均聚物塑溶胶制得的附饰物有所提高，但该提高远小于由本发明达到的耐洗性的提高。因此，较好一类的乙烯基树脂由选自氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基醚及其混合物的单体制得。特别好的乙烯基树脂由氯乙烯和选自乙酸乙烯酯、乙烯基醚及其混合物的单体制得。

各种在乙烯基塑溶胶中适用的增塑剂均可用作本发明的转移粘合剂，包括非挥发性的有机液体。典型的增塑剂为与乙烯基颗粒相容的增塑剂，包括(但不限于)对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯和邻苯二甲酸酯，其非限制性实例包括邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯和邻苯二甲酸二(十三)酯；己二酸酯，其非限制性实例包括己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸二-2-乙基己酯，以及 C₆-C₁₀ 直链醇的己二酸酯；壬二酸酯，其非限制性实例包括壬二酸二辛酯和壬二酸二异辛酯；癸二酸

酯，其非限制性实例包括癸二酸二辛酯；1,2,4-苯三酸酯，其非限制性实例包括1,2,4-苯三酸三辛酯和1,2,4-苯三酸三异壬酯；由二元酸与二元醇酯化得到的分子量约为1,000-10,000的聚合物增塑剂；磷酸酯，其非限制性实例包括磷酸三甲苯酯、磷酸甲酚·二苯酯和磷酸辛·二苯酯；以及环氧化物，其非限制性实例包括环氧化豆油。这些材料可单独使用或组合使用，它们通常是可购得的。例如邻苯二甲酸二异壬酯可从TX, Houston的Exxon Chemical Co.购得，商品名为“JAYFLEX DINP”；己二酸二-2-乙基己酯可从PA, Pittsburgh的Aristech Chemical Co.购得，商品名为“PX-238”；1,2,4-苯三酸三辛酯可从Aristech Chemical Co.购得，商品名为“PX-338”；磷酸三甲苯酯可从PA, Philadelphia的FMC Corporation购得，商品名为“KRONITEX TCP”；以及环氧化豆油可从Aristech Chemical Co.购得，商品名为“PX-800”。

适宜的乙烯基塑溶胶可通过将至少一种乙烯基树脂与至少一种相容的增塑剂(如上所述)混合而制得。虽然本发明者不想依附于任何具体的理论，但增塑剂会软化乙烯基树脂，并降低其加工温度。因此，乙烯基塑溶胶通常可在约150℃的温度下熔化，这对于本发明的附饰物的应用是理想的。适宜的塑溶胶也是可购得的。

塑溶胶中也可含有添加剂，如热稳定剂、填料、着色剂、挥发性稀释剂等等。热稳定剂的实例有可从OH, Cleveland的Synthetic Products Company购得的商品名为“S-1861”和“1528”的Ba-Cd-Zn稳定剂等等，它们有助于防止由热处理导致的聚合物降解。如果使用热稳定剂，其用量通常约为0.5-5重量份，以100份乙烯基树脂计。表面活性剂的实例有可从Byk-Chemie, USA, Wallingford, CT购得的商品名为“BYK 3105”和“BYK 4010”的表面活性剂等等，这些表面活性剂可包含在塑溶胶配方中，以调节粘度，并帮助保持需要的粘度不随时间变化。如果使用表面活性剂，其用量通常约为0.1-3重量份，以100份乙烯基树脂计。着色剂(染料或颜料)的实例有可从PA, Doylestown的Penn Color Co.购得的商品名为“81Y312”、“81S284”和“81R278”的着色剂等等，其作用在于赋予不透明性、颜色或耐候性等性能。如果使用着色剂，其用量通常约为0.5-5重量份，以100份乙烯基树脂计。在塑溶胶配方中也可以存在诸如白垩、粘土、二氧化硅等填料，以降低成本，提高粘度或调节电性能、粘着性或抗擦伤性。如果使用填料，其用量通常最大约为50重量份，以100份乙烯基树脂计。还可使用粉末或液态粘合增强剂，以提高图象层与基材的粘合性。它们可以是热熔粉末类的，如聚酰胺或聚酯热熔粘合剂，或者它们可以是液态树脂类的，如异氰酸酯树

脂、环氧树脂或蜜胺。如果使用粉末或液态粘合增强剂，其用量通常约为 0.5-5 重量份，以 100 份乙烯基树脂计。这些添加剂中的每一种都对塑溶胶的具体应用提供了某些优点。

市售的乙烯基塑溶胶的实例包括 N.J.Ridgefield 的 Union Ink Company, Inc. 的商品名为“PLUS 9090”、GA, Kennesaw 的 Flexible Products Company 的商品名为“TRANSFLEX 10210TF”和 WI, Sussex 的 Plast-O-Meric SP 的商品名为“SX 864A”、“SX 864B”、“SX 864C”、“SX 864D”、“SX 874A”、“SX 874B”和“SX 863”的乙烯基塑溶胶。这些均含有均匀分散在增塑剂(如邻苯二甲酸酯)中的乙烯基颗粒。虽然这些乙烯基塑溶胶是无色的，但也可购得含有着色剂的类似溶胶。

一般来说，塑溶胶(尤其是乙烯基塑溶胶)不能很好地粘附于玻璃、金属、金属氧化物、金属氢氧化物或介电金属复合物。因此，将乙烯基塑溶胶直接用于涂覆的玻璃微球粒(如逆向反光附饰物)上，通常会导致耐洗性差。本发明提供了一种能提高乙烯基塑溶胶对于涂覆的玻璃微球粒的粘合性的方法。该方法包括将氨基硅烷增粘剂加入塑溶胶中，将塑溶胶直接粘附于光学透镜元件，粘附于其反射性涂层，或者同时粘附于两者。也就是说，不存在中间粘合层，虽然中间可能存在镜面反射材料。

逆向反光附饰物和载有这些附饰物的服装在反复洗涤之后能惊人地保留逆向反光亮度。这一优点是通过提高耐逆向反光元件损耗性而达到的，这是由于乙烯基塑溶胶粘附于光学透镜元件所致。结果，载有本发明的逆向反光附饰物的制品能清洗较以前认为可能的更多的次数，而仍然保留所需的逆向反光特性。

在约 174 °C 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使本发明的逆向反光附饰物层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)时，它们在家庭洗涤条件下洗涤五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 60 %，较好为至少保留约 70 %，更好为至少保留约 80 %，最好为至少保留 90 %。同样，在约 174 °C 及约 2.8kg/cm² 压力下保持约 20 秒钟使本发明的逆向反光附饰物层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)时，它们在家庭洗涤条件下洗涤二十五次之后，其初始逆向反光性至少保留约 40 %，较好为至少保留 50 %。在此所用的“初始逆向反光性”一词是指在洗涤之前层压的附饰物的逆向反光亮度。在此所用的“家庭洗涤条件”一词是指实施例部分所述的程序。简单地说，包括在 Maytag LS7804 型自动洗衣机(“标准”织物(设置 10)；“大”容量；“热/冷”温度使用约 43 °C 的初始水温)中将每一样品连续洗涤五次循环，每次洗涤循环使用 40 克标准洗涤剂。每五次洗涤/冲洗循环之

后, 在 Maytag LS7804 型干燥机中滚动干燥, 直至所有洗涤物均被干燥(60 °C 温度, “标准” 织物), 然后停止加热, 滚动冷却 5-10 分钟。

本发明的附饰物也可经受干洗操作。通常认为乙烯基塑溶胶不能经受干洗操作。本发明的乙烯基塑溶胶转移粘合剂组合物能经受至少约二十五次干洗操作而不会明显损失亮度。我们认为这是由于存在氨基硅烷增粘剂的缘故。这是本发明的额外的且出乎意料的益处。

本发明的附饰物还具有很好的柔韧性和拉伸性(stretchiness)。例如当进行下面实施例部分所述的劲度试验时, 与根据美国专利 No. 5,344,705 (Olsen)制得的附饰物相比, 本发明的附饰物的弯曲力矩要小得多(约小十倍)。较好的是用联邦试验方法标准 No.191A, Method 5205, 测得的本发明的附饰物的最大弯曲力矩小于约 $1 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}$, 更好为小于约 $8 \times 10^{-4} \text{N}\cdot\text{m}$ 。

本发明的附饰物也更易层压于基材, 而在去除载体时不破坏附饰物。也就是说, 可用较小的剥离力去除载体, 而使附饰物的边缘清晰。

在图 1 中显示了本发明的一种逆向反光转移片 10。另一种逆向反光转移片 10'示于图 2。这些转移片 10 和 10'各包括一层以微球 11 形式排列在载体 12 上的光学透镜元件层, 它包括耐热背衬 13 和热软化层 14。微球 11 部分且可剥离地嵌在热软化层 14 中。在此, 将背衬 13 与热软化层 14 和微球 11 一起称作“基片材料”。在基片材料有微球一侧上有一层含有塑溶胶的转移粘合剂层 15。

该转移片放置在基材上使用, 该转移粘合层面对基材, 通过加热将该转移粘合层粘附于基材, 然后剥去背衬和热软化层。这样就使逆向反光附饰物粘附于基材。它包括一侧部分嵌在转移粘合层中并从该粘合层中突出的光学透镜元件层。

背衬 13 较好地由在约 210 °C 以下的温度下不熔化或基本不降解的材料制成。适宜的耐热材料的实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和克拉夫特(Kraft)纸(牛皮纸)。虽然对于光学透镜元件上的下述两类涂层可以使用任何一种背衬材料, 但一般来说, 当在光学透镜元件上涂覆一层铝时使用聚对苯二甲酸乙二醇酯, 而当在光学透镜元件上涂覆一层介电材料时使用克拉夫特纸。热软化层 14 是牢固且非粘性的, 所以在附饰物应用时, 光学元件可容易地从中去除。较好的是它由在至少约 95 °C 的温度下软化的材料制成。适宜的热软化材料的实例包括石蜡、硅氧烷、聚酯、聚砜、聚氯乙烯和聚烯烃(如低密度聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等等)。

光学透镜元件最好由基本透明的材料制成, 使反射的入射光的量达到最大。在此所用的“透明”一词是指能透过光线。较好的是光学透镜元件由能透过可见光谱(约 400-700 纳米波长)中的入射光强度的至少约 80 % 的材料制成。更好的是

光学透镜元件由能透过可见光谱中的入射光强度的约 90 % 的材料制成。虽然也可以使用不透明的陶瓷组合物或合成树脂,但光学透镜元件通常由玻璃制成。玻璃和陶瓷光学元件是优选的,这是因为它们比较硬且比较耐用。一般来说,该光学透镜元件是基本无色的,但如果需要,也可以对它们进行染色或着色。

光学透镜元件可以是微球,它们最好基本上是球状的,以基本均匀且有效地进行逆向反光。一般来说,适用于本发明的微球的直径约为 30-200 微米,较好约为 60-100 微米,更好约为 40-90 微米。直径小于约 30 微米的微球会使逆向反光程度降低,而大于 200 微米的微球会赋予不需要的结构和/或柔韧性。较好的是微球的尺寸基本上是均匀的,即在直径的约 25 % 之内。较好的是这些微球的折射率约为 1.7-2.0。在下列专利文献中揭示了本发明中可使用的微球的实例:美国专利 No. 4,931,414 (wood 等人); 4,772,511 (Wood 等人); 4,758,469 (Lange); 4,564,556 (Lang 等人); 4,367,919 (Tung 等人)和 4,192,576 (Tung 等人)。

参见图 1 和图 2,微球 11 紧密排列。较好的是它们尽可能接近地,以其最接近的六角形排列,以达到高的逆向反光亮度的。它们通常是热嵌进热软化层 14 中至其直径的约 25%至 50%,较好为 40%至 50%的深度。这是通过多种方法实现的,例如使载体 12 和微球粒层 11 通过一温度设定在约 95 至 135 °C 的隧道式烘炉。

本发明的附饰物的逆向反光性能以两种通用方法中的一种提供。参见图 1,一种方法包括使用镜面反射材料层 16,如涂覆在微球粒 11 上的镜面反射金属或介电镜。在此,将背衬 13 与热软化层 14 和带有镜面反射材料 16 的微球粒 11 一起称作“蒸气涂覆片材”。在该实例中,镜面反射材料仅涂覆在从热软化层突出的微球粒的表面。因此,当将该附饰物施用于基材时,微球粒的后表面(嵌在转移粘合层中的表面)涂覆镜面反射材料。

参见图 2,另一种方法包括使用分布在整个转移粘合层 15 中的反射片 17。因此,在该实例中,微球粒上不涂覆镜面反射材料,而涂覆转移粘合剂(或成象印涂)的基片材料不包括任何镜面反射材料。而是,反射材料在施用于基片材料之前与转移粘合剂混合。然而应该理解,反射片能与涂覆介电层的光学透镜元件组合使用。

参见图 1,可以使用多种金属提供镜面反射层 16。这些金属包括元素铝、银、铬、金、镍、镁等等,及其混合物。在某些情况下,例如对于铝,至少一部分金属可以是金属氧化物和/或金属氢氧化物的形式。铝和银是优选用于反射层的金属,这是因为它们能提供最大逆向反光亮度的。铝是更优选的,因为当粘附于玻

璃光学元件时,它通常提供更好的耐洗性。金属涂层可用真空或化学沉积或者无电镀膜法产生。金属层应足够厚,以反射入射光。一般来说,反射金属层约为50-150纳米厚。

除了反射金属层,还可以使用介电镜作为镜面反射材料。介电镜可以是与美国专利 No. 3,700,305 (Bingham)和 4,763,985 (Bingham)揭示的相类似的已知介电镜。这些介电镜包括多层至少两种不同的介电材料。当使用介电镜时,光学透镜元件的折射率通常为 n_2 , 且在其上置有折射率为 n_1 的一层或多层透明材料,这些透明材料层的对面与一层或多层折射率为 n_3 的材料层接触,其中 n_2 和 n_3 的折射率均至少为 0.1, 较好的是至少为 0.3, 高于或低于 n_1 。这些透明材料层的光学厚度通常对应于波长范围约为 380-1,000 纳米的光的四分之一波长的奇数倍(1、3、5、7……)。因此, $n_2 > n_1 < n_3$ 或 $n_2 < n_1 > n_3$, 在透明层的任何一面上的材料可具有均大于或均小于 n_1 的折射率。当 n_1 大于 n_2 和 n_3 时, n_1 最好约为 1.7-4.9, 而 n_2 和 n_3 最好约为 1.2-1.7。反之,当 n_1 小于 n_2 和 n_3 时, n_1 最好约为 1.2-1.7, 而 n_2 和 n_3 最好约为 1.7-4.9。介电镜最好包括邻接的材料排列(至少一种材料是薄层形式), 折射率交替变化。在较好的实例中,该邻接排列具有 2-7 层,较好为 3-5 层,与透镜元件相邻接。虽然介电镜通常作为反射体不如反射金属层那么有效,但如果使用很多层,它能提供很好的逆向反光性。而且,介电镜较反射金属层更易洗去,然而用介电蒸气涂覆片材制得的附饰物的耐洗性较不含氨基硅烷增粘剂大为提高。

能用于提供具有所需的折射率的转移粘合组合物透明材料中的氨基硅烷增粘剂的化合物有:高折射率材料,如 CdS、 CeO_2 、CsI、GaAs、Ge、InAs、InP、InSb、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、ZnSe、ZnS、 WO_3 、PbS、PbSe、PbTe、RbI、Si、 Ta_2O_5 、Te、 TiO_2 ;低折射率材料,如 Al_2O_3 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、LiF、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 、 ThOF_2 、全氟丙烯和偏二氟乙烯的弹性体共聚物等等。其它材料在 Thin Film Phenomena, K. L. Chopra, page 750, McGraw-Hill Book Company, New York, NY (1969)中有报道。较好的介电镜含有冰晶石(Na_3AlF_6)和硫化锌的连续层。

制备本发明的逆向反光附饰物的另一种方法包括使用分布在整个转移粘合层中的反射片。参见图 2,反射片 17 在转移粘合层 15(未按比例)中。较好的是反射片是金属片,如铝、青铜或金片,或者有珍珠光泽的颜料颗粒,如美国专利 No. 3,758,192(Bingham)中揭示的珠光颜料。这些反射片的尺寸是微小的。由于反射片比微球粒小得多,因此它们通常适合于微球粒的表面。较好的是反射片为椭

圆形的，而不是长方形的。一种适宜的铝片糊料可从比利时的 A. Van Lerberghe, Elleboogstraat 7, 8500 Kortrijk 购得，商品名为“MIRAL” 80,000/A/cx/70-30。几种其它的铝糊料和粉末也是很适宜的，它们包括 Silberline Manufacturing Co., Inc., Tamaqua, PA 的“SUPER FINE P”和“ETERNABRITE 601-1”和 Obron Atlantic, Painesville, Ohio 的“CHROMAL X”、“PCR212”、“PCA501”。

参见图 1，从热软化层 14 突出的微球粒的表面具有形成逆向反光附饰物的转移粘合层 15。如上所述，该转移粘合层含有乙烯基塑溶胶。该转移粘合层 15 具有足够的厚度来粘合微球粒和基材，而不会使附饰物不必要地变硬。因此，该厚度可随微球粒的直径和基材的种类而变化。例如，当将片材 10 用于将一设计图案转移至织物基材上，在转移粘合层 15 中应有足够的材料以渗透织物，使转移粘合剂附着于织物。一般来说，转移粘合层 15 的厚度约为 1-250 微米，较好约为 50-150 微米。

如果逆向反光附饰物具有特定的图象形状，那么通常通过以成象图案“印涂”(如丝网印涂)粘合剂组合物而形成转移粘合剂层。因此，光学透镜元件仅有部分被转移粘合剂层所覆盖。本文中术语“印涂”或“印涂的”包括各种通过手工、机器或常用的机械或电子方法施涂(包括喷涂、印涂、石印、丝网印涂、手绘或其它合适的施涂方法)的专门成象(imaging)方法。可将粘合剂组合物直接印涂在光学元件上，或者直接印涂在涂覆于光学元件上的反射层上。

参照图 1 和图 2，如果将一层仅含乙烯基塑溶胶的转移粘合剂组合物直接施涂在光学元件上，或者施涂在涂覆于光学元件上的反射层上，并将附饰物层压在织物上，那么织物经过洗涤，通常经过 10 次洗涤，会使附饰物的逆向反光亮度有很大的衰减。通常，按照实施例部分所述的方法经过 10 次洗涤后，所剩的亮度约小于初始亮度的 25 %。这是因为乙烯基塑溶胶不能与介电材料中所使用的玻璃、金属、金属氧化物或氢氧化物或者金属配合物很好地粘结。其中的一个例外是羧基化的乙烯基塑溶胶，但是，一般来说这类塑溶胶太粘，难以用于成象印涂操作中。

氨基硅烷增粘剂含有与塑溶胶中的乙烯基树脂以及与光学透镜元件或其反射涂层，或者同时与光学透镜元件和其反射涂层相互作用的胺官能团。尽管也可存在其它官能团，但是每个分子中有机硅至少含有一个胺基团。因此，胺官能的硅烷(本文中也称为氨基硅烷，如伯氨基烷基硅烷、仲氨基烷基硅烷和二甲硅烷基胺)特别适合于与乙烯基塑溶胶一起使用。相反，与不含氨基硅烷增粘剂的试样相比，在与塑溶胶混合时，硅烷，如 g-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、g-硫丙

基三甲氧基硅烷和 γ -异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷(商品名分别为 A-187、A-189 和 A-1310, 购自 OSi Specialties, Inc., Lisle, IL), 一般对家庭耐洗性无改进。为了有效地粘合, 氨基硅烷是基本不水解的。这意味着材料的水解量通常小于 5 重量%。一个基本水解的氨基硅烷的例子是购自 Osi Specialties, Inc. 的名为 A-1106 的商品。使用基本不水解的氨基硅烷可促进分子间的相互作用, 例如与光学透镜元件、与其镜面反射涂层和与乙烯基塑溶胶的相互作用, 而在与塑溶胶混合前水解的氨基硅烷有利于本身间的相互作用。市售的不水解的氨基硅烷包括那些名为 A-1100(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)、A-1120(N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷)、A-1130 (三氨基官能的硅烷 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)和 A-1170(双-三甲氧基甲硅烷基丙胺)的商品, 它们均购自 Osi Specialties, Inc., Lisle, IL。其它胺官能的烷氧基硅烷, 如类似甲氧基或乙氧基硅烷, 可市场购得并适用于本发明。

氨基硅烷增粘剂的用量取决于氨基硅烷和乙烯基塑溶胶的组合和要求的耐洗性(由施加在基材上的附饰物的未洗涤的初始逆向反光亮度的保留值测定)程度。通常, 按转移粘合剂组合物的总重量计, 氨基硅烷增粘剂的用量宜至少约 1 重量%, 尽管某些氨基硅烷需要较高的用量。例如, 对于某种氨基硅烷和乙烯基塑溶胶的组合, 只有当转移粘合剂组合物中氨基硅烷的量达到约 9 重量%时才能获得要求的耐洗性。对于其它氨基硅烷, 仅 1-2 重量%就可获得要求的耐洗性, 高于约 7 重量%不能观察到进一步的改进。对于其它氨基硅烷, 低浓度和高浓度氨基硅烷均导致不合要求的耐洗性程度。另外, 对于例如羧化的乙烯基塑溶胶需要过量的氨基硅烷以便与所有的羧基反应。但是, 对于多数氨基硅烷和乙烯基塑溶胶的组合, 通常少于约 10 重量%的氨基硅烷就可获得要求的耐洗性。本领域中的熟练技术人员通过极少量的常规实验就可容易地确定氨基硅烷的需要量。

通常以反的图象将乙烯基塑溶胶转移粘合剂组合物印涂在突出于在载体的热软化材料层上的光学透镜元件层上, 以便在将附饰物转移至基材上时形成正的图象。使用单一的印涂步骤来施涂塑溶胶转移粘合剂组合物。在将塑溶胶转移粘合剂组合物印涂在光学透镜元件上以后, 通常在烘炉中, 最好在隧道式烘炉中使其干燥, 使得构成图象的膜的整个厚度的温度至少达到约 80-120 $^{\circ}\text{C}$ 。得到的干材料处于“凝胶”状态并具有足够的内粘结强度, 从而可对其进行处理而不至损坏。但是, 这还未达到将附饰物施加至基材上时所产生的转移粘合剂组合物最终熔化状态。在将附饰物层压至基材上时, 使用约 150-190 $^{\circ}\text{C}$ 的温度约 5-30 秒。

使用例如本发明转移片施加至衣物制品上的附饰物比常规的逆向反光附饰

物有所改进,因为它们便于制造,更柔韧并可拉伸,并且证明具有改善的耐洗性。例如,使用塑溶胶转移粘合剂取消了使用麻烦和肮脏的粉末转移粘合剂,粉末转移粘合剂难以控制、难以清扫并对操作者身体具有刺激性。不使用粉末转移粘合剂还取消了在印涂的后一天从非图象区刷去多余的粉末的加工步骤,还取消了对留在新刷过的转移物图象区中的粉末转移粘合剂的熔融步骤。使用塑溶胶转移粘合剂无需储存设备和空间,并无需在加工前将常规方法制得的成象附饰物储存过夜所需的劳动。当正常地制造用常规方法制得的转移图象并将其施加至织物上时,从印涂到完成将附饰物施加至基材上至少需要 24 小时的时间。相反,当正常地制造并施加本发明附饰物时,从印涂到完成将附饰物施加至基材上约需 3 分钟的时间。取消常规技术所需的加工步骤意味着显著地节省了时间、费用、劳动和设备。

另外,使用乙烯基塑溶胶转移粘合剂可形成更柔韧并更耐洗的附饰物。取消溶剂型的物质(如溶剂型的油墨)可无需两步印涂步骤,解决了怎样以正确的定位施加图象的问题,解决了安全、加工和正确处置含挥发性有机物的问题,进一步改进了附饰物的柔韧性和耐洗性。这些附饰物非常柔韧并可拉伸,使之可用于 LYCRA 和其它可拉伸的织物。虽然将附饰物拉伸超出其最大限度,它会龟裂或断裂,但是如果使之再回复至非拉伸状态(rest position),裂缝会闭合,再次形成完整的图象。

如上所述,除了氨基硅烷增粘剂以外,在转移粘合剂层中还可含有金属片。另外,转移粘合剂层中还可含有着色剂如颜料和染料。本领域的熟练技术人员可理解仅使用单层本文所述的塑溶胶转移粘合剂就可制得各种多色附饰物。例如,使用单层本文所述的塑溶胶转移粘合剂就可制得美国专利 5,344,705(Olsen)所述的多层附饰物。可通过连续地将多种着色的粘合剂组合物印涂(通常以成象图案丝网印涂)在微球上并干燥而制得粘合剂层。换句话说,转移粘合剂层可包括多种不同的色彩,每一种色彩对应于多色彩设计的一个着色部分。或者,着色部分可包括许多混合在一起的不同色彩,在单层中形成“混和”色。图象的各个着色区可通过分别印涂和凝胶化粘合剂组合物而形成。在各种情况下,多种不同的色彩或“混和”色包括图象无需重叠的不同区域,因此都处于同一层上。所有这些区域都是热塑性的,无需如美国专利 5,344,705(Olsen)所述的那样在整个图象上施加第二层转移粘合剂图象。从而无需印涂两层不同色彩的重叠层来获得“混和”色。例如,如果本发明片材包括用由混合在一起的黄色和深蓝色转移粘合剂组合物制得的本发明转移粘合剂组合物印涂的图象,则形成的单层图象将是绿色的。

在粘合剂转移层和/或粘合剂层中可包括其它添加剂,如填料、热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂、阻燃剂、流动改性剂、增塑剂和弹性体。对这些添加剂的选择取决于一系列加工和耐久性因素;其中耐洗性是很重要的因素。

可通过加热和加压将本发明附饰物转移至织物或其它基材上。所述附饰物可施加至各种织物上,如棉、聚酯、棉/聚酯混纺物、含 LYCRA 纤维的织物以及阻燃织物如 PBI/KEVLAR 和 NOMEX 织物。本发明附饰物还被可施加在乙烯基表面上和其它塑料状材料上,如卡车的侧面、挡泥板和防护服。可将其直接施加在衣物制品上或例如转移至织物基材上,并且如有必要,将织物缝制在衣物制品上。

在一般的应用中,放置转移片使得图象面朝经选择的基材并与之接触,随后将其置于热层压设备中。具体的层压条件包括约 150-190 °C 的温度,约 0.7-4.2kg/cm² 的压力和约 5-30 秒的时间。接着将结构物冷却至室温,如图 3 所示从附饰物上除去载体材料。

尽管本发明逆向反光片最好包括印有图象的附饰物,但是它还可以是上面无具体图象的卷状(roll)物品。可使用刮刀涂覆机或其它涂覆工具将与以成象方法形成逆向反光图象的相同的组分涂覆在载体上,制造逆向反光卷状物品。

本发明还提供用于制造本发明逆向反光附饰物转移片的组件。一般的组件包括基片材料(如一种带有背衬的载体,和它上面涂覆有热软化材料,并且光学透镜元件嵌入热软化材料中),和转移粘合剂组合物(如氯乙烯塑溶胶和氨基硅烷增粘剂,它们被置于分开的容器中,这样在施涂至基片材料前能立即将两者相混合)。附饰物的逆向反光性能可由在光学透镜元件上的涂层或与转移粘合剂组合物相混合的单独容器的反射片提供。

实施例

逆向反光亮度试验

以堪每勒每平方米(cd/lux/m²)为单位的逆向反光系数 RA 是使用标准试验方法 ASTM E 810-93b (1993)测得的。在 ASTM E 810-93b 中的人射角为-4°,观察角为 0.2°。

家庭耐洗性试验

对层压有试样的织物进行一系列家庭洗涤试验,对各个试样进行如表所述的多次洗涤循环。使用如下设定的 Maytag LS7804 型自动洗衣机对每个试样进行 5

次连续的洗涤循环：“标准”织物(设定 10)；“大”容量和“热/冷”温度。将洗衣机与带温控的水源相连，使初始水温约为 43 °C。每次洗涤循环使用 40g 标准洗涤剂(购自美国纺织染化学工作者协会(AATCC)技术中心，P.O.Box 12215, Research Triangle, North Carolina 27709)。每 5 次洗涤/漂清循环后，使用如下设置的 Maytag LS7804 型干燥机对各个试样进行滚动干燥，直至全部洗涤物干燥：60 °C 温度，和“标准”织物。随后关闭加热器使各个试样在干燥器中滚动冷却 5-10 分钟。在各个干燥循环后，按照 ASTM E 810-93b 测定各个试样的逆向反光性能。

实施例 1-39 和对照例 A-BN

向表 1 所示量的选择的乙烯基类型塑溶胶中加入所述量的所述氨基官能的硅烷，并将形成的混合物搅拌至均匀。通过 110T 目/英寸(43T 目/cm)聚酯单丝印刷丝网将所述混合物直接印涂在蒸气涂覆的片材(所述片材包括聚酯膜背衬，覆盖于其上的热软化低密度聚乙烯层，所述聚乙烯层中嵌有微球，嵌入程度为微球直径的约 30-40 %，微球上涂覆有铝金属)上，它的商品名为 SCOTCHLITE 反射图形膜，购自 3M Co. Personal Safety Products, St. Paul, MN。印涂后，立即将经印涂的蒸气涂覆的片材置于红外板设定在 594 °C、强制空气热动开关设定在关闭位置并且传输带速度设定在使试样在烘炉中总停留时间为 28-44 秒的 TEXAIR 30 型隧道式烘炉(购自 American Screen Printing Equipment Co., Chicago, IL)中加热，使图象凝胶化。当转移片回复至室温后，将其以附饰物面朝 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²)的方式放置，用 HixN-800 型热层压压机(购自 Hix Corp. Pittsburg, KS)在约 174 °C 层压约 20 秒。加至热层压压机的空气管中的空气压力(也就是压板的压力)设定在约 2.8kg/cm²。热层压后，使结构物回复至室温，随后从结构物上除去载体，留下附着在织物基材上的反光附饰物。用上述方法对带有附饰物的织物进行洗涤。根据 ASTM E 810-93b 测定与家庭洗涤次数相关的逆向反光亮度。结果列于表 1。在本发明范围内的组合物(实施例 1-39)显示出要求的保留亮度程度(5 次洗涤后至少约 60 %，25 次洗涤后至少约 40 %)。不含氨基硅烷(表中硅烷为 0 %)或氨基硅烷含量不够的相似结构物的数据也列于表 1(比较例 A-BN)，它显示出氨基硅烷组分对最终图象性能的重要性。表 1 中的所有数据均为三次测量的平均值。

表 1： 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
对照例 A	SX874A		无	无	0	平均: 296 %初始: 56%	102	33	10				
对照例 B	SX874A	38.7	A-187	0.43	1	平均: 339 %初始: 61%	185	84	35	11			
对照例 C	SX874A	25.8	A-187	0.53	2	平均: 322 %初始: 58%	157	59	23	8			
对照例 D	SX874A	32.4	A-187	1.69	5	平均: 319 %初始: 57%	166	82	35	25			
对照例 E ^a	SX874A	26.6	A-1120	0.26	1	平均: 90 %初始: 18%	5						
对照例 F ^a	SX874A	27.8	A-1120	0.56	2	平均: 139 %初始: 26%	20						
1 ^a	SX874A	22.8	A-1120	1.18	5	平均: 515 %初始: 94%	476	442	421	408			
							87%	81%	77%	74%			
对照例 G	SX874A	23.1	A-187	0.48	2	平均: 97 %初始: 18%	46	17					
对照例 H	10210TF		无	无	0	平均: 147 %初始: 27%	49	26	20				
							9%	5%	4%				

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
对照例 I	10210TF	30	无	无	0	平均: 43	8						
						%初始: 8	1						
对照例 J	10210TF	21	A-187	0.23	1	平均: 223	119	63	35	28			
						%初始: 41	22	12	7	5			
对照例 K	10210TF	25.5	A-187	0.53	2	平均: 308	190	115	78	54			
						%初始: 57	35	21	15	10			
对照例 L	10210TF	23.6	A-187	1.17	5	平均: 371	297	237	189	150			
						%初始: 69	55	44	35	28			
对照例 M	10210TF	30	A-1120	0.32	1	平均: 341	221	149	93	57			
						%初始: 63	41	27	17	11			
2	10210TF	30	A-1120	0.92	3	平均: 561	545	531	513	487	445	413	382
						%初始: 100	97	95	91	87	79	74	68
3	10210TF	50	A-1120	2.55	4.85	平均: 550	537	528	517	509	475	447	433
						%初始: 98	96	94	92	91	85	80	77
4	10210TF	25.4	A-187	0.51	2	平均: 556	542	523	504	489			
			A-1120	0.53	2	%初始: 99	96	93	89	87			
对照例 N	10210TF	30	A-1100	0.3	1	平均: 264	125	51	43				
						%初始: 47	22	9	8				
5	10210TF	30	A-1100	0.9	2.9	平均: 524	465	419	390	346	272	211	173
						%初始: 93	83	74	69	61	48	37	31

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
6	10210TF	30	A-1100	1.5	4.75	平均: 561 %初始: 99%	532 94%	509 90%	490 87%	464 82%	414 73%	379 67%	353 62%
对照例 O	10210TF	50	A-1130	1.54	3	平均: 176 %初始: 32%	50 9%	20 4%					
对照例 P	10210TF	50	A-1130	2.53	4.82	平均: 356 %初始: 63%	193 34%	107 19%	64 11%	47 8%	34 6%		
对照例 Q	10210TF	50	A-1170	0.54	1.1	平均: 92 %初始: 16%	13 2%	5 0%					
7	10210TF	50	A-1170	1.5	2.9	平均: 532 %初始: 93%	458 80%	405 71%	359 63%	316 55%	206 36%	132 23%	88 15%
8	10210TF	50	A-1170	2.51	4.8	平均: 540 %初始: 97%	513 92%	490 88%	466 83%	430 77%	378 68%	322 58%	284 51%
对照例 R	10210TF	50	A-1106	0.5	1	平均: 25 %初始: 4%	7 1%						
对照例 S	10210TF	50	A-1106	1.54	3	平均: 82 %初始: 15%	18 3%	8 1%					
对照例 T	10210TF	50	A-1106	2.58	4.9	平均: 364 %初始: 67%	248 46%	187 34%	150 28%	104 19%	59 11%	37 7%	28 5%
对照例 U	SX874B		无	无	0	平均: 544 %初始: 97%	493 88%	433 77%	379 67%	326 58%			
对照例 V ^a	SX874B	24	A-1120	0.25	1	平均: 8 %初始: 1%							

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑胶	塑胶溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
对照例 W ^a	SX874B	25.5	A-1120	0.52	2	平均: 5 %初始: 0%							
对照例 X ^a	SX874B	24.2	A-1120	1.2	5	平均: 361 %初始: 65%	0						
对照例 Y	SX874B	25	A-187	0.5	2	平均: 25 %初始: 5%							
对照例 Z	SX864B		无	无	0	平均: 12 %初始: 2%							
对照例 AA	SX864B	27	A-187	1.4	5	平均: 17 %初始: 3%							
对照例 AB	SX864B	30.1	A-189	0.38	1.25	平均: 12 %初始: 2%							
对照例 AC	SX864B	30	A-189	0.92	3	平均: 25 %初始: 5%							
对照例 AD	SX864B	30.1	A-189	1.56	4.9	平均: 22 %初始: 4%							
对照例 AE	SX864B	20.5	A-1100	0.21	1	平均: 32 %初始: 7%							
9	SX864B	22.8	A-1100	0.68	2.9	平均: 534 %初始: 97%	497	462	432	399	337	274	231
							91%	84%	79%	73%	62%	50%	42%

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
11	SX864B	20	A-1120	0.2	1	%初始: 100%	95%	93%	89%	86%	79%	70%	62%
						平均: 521	465	413	359	314	235	172	119
12	SX864B	20.2	A-1120	0.62	3	%初始: 96%	86%	76%	66%	58%	43%	32%	22%
						平均: 556	531	523	505	486	457	411	386
13	SX864B	26.8	A-1120	1	4	%初始: 102%	97%	96%	93%	89%	84%	76%	71%
						平均: 547	531	519	513	506			
14	SX864B	20.2	A-1120	1	4.7	%初始: 98%	96%	93%	92%	91%			
						平均: 550	546	534	528	522	508	479	455
对照例 AF	SX864B	20.1	A-1130	0.21	1	%初始: 102%	101%	99%	97%	96%	94%	88%	84%
						平均: 218	79	21					
对照例 AG	SX864B	20.1	A-1130	0.62	3	%初始: 40%	14%	4%					
						平均: 286	127	52	29	15			
对照例 AH	SX864B	20.2	A-1130	1	4.7	%初始: 53%	23%	10%	5%	3%			
						平均: 279	182	112	84	43			
15	SX864B	33.1	A-1130	3.35	9.2	%初始: 51%	33%	21%	15%	8%			
						平均: 510	491	483					
对照例 AI	SX864B	36.7	A-1130	5.51	13	%初始: 98	95	93					
						平均: 290	256	215					
对照例 AJ	SX864B	20	A-1170	0.2	1	%初始: 54	47	40					
						平均: 77	10						
						%初始: 14%	2%						

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
16	SX864B	20	A-1170	0.61	3	平均: 557 %初始: 100%	536	514	492	475	447	401	377
17	SX864B	20	A-1170	1	4.8	平均: 447 %初始: 84%	384	348	294	239	167	119	100
对照例 AK	SX864B	20.1	A-1106	0.25	1.2	平均: 15 %初始: 3%	72%	65%	55%	45%	31%	22%	19%
对照例 AL	SX864B	20	A-1106	0.61	3	平均: 428 %初始: 79%	335	254	197	148	80	50	28
对照例 AM	SX864B	21	A-1106	1	4.5	平均: 463 %初始: 85%	384	320	261	210	128	79	45
对照例 AN	SX864B		A-1310		1	平均: 26 %初始: 5%	70%	59%	48%	38%	23%	14%	8%
对照例 AO	SX864B		A-1310		2	平均: 39 %初始: 7%							
对照例 AP	SX864B		A-1310		3	平均: 20 %初始: 4%							
对照例 AQ	SX864B		A-1310		4	平均: 27 %初始: 5%							
对照例 AR	SX864B		A-1310		5	平均: 13 %初始: 2%							

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
对照例 AS	SX864C	17.6	无	无	0	平均: 123 %初始: 24%	51 10%	16 3%					
对照例 AT	SX864C	20.4	A-1100	0.2	1	平均: 181 %初始: 33%	90 16%	36 7%					
18	SX864C	20.6	A-1100	0.61	2.9	平均: 457 %初始: 84%	380 70%	320 59%	260 48%	215 40%	140 26%	86 16%	60 11%
19	SX864C	20.2	A-1100	1	4.7	平均: 554 %初始: 99%	530 94%	497 89%	473 84%	433 77%	391 70%	346 62%	287 51%
20	SX864C	20	A-1120	0.22	1.1	平均: 511 %初始: 93%	454 83%	412 75%	364 66%	334 61%	270 49%	214 39%	167 30%
21	SX864C	20.3	A-1120	0.64	3	平均: 508 %初始: 94%	474 87%	443 82%	419 77%	384 71%	338 62%	291 54%	257 47%
22	SX864C	20	A-1120	1	4.8	平均: 505 %初始: 91%	464 84%	435 79%	403 73%	384 69%	334 60%	300 54%	262 47%
对照例 AU	SX864C	20	A-1130	0.23	1	平均: 122 %初始: 22%	63 11%	38 7%					
对照例 AV	SX864C	20.2	A-1130	0.63	3	平均: 104 %初始: 19%	44 8%	20 4%					
对照例 AW	SX864C	20	A-1130	1	4.8	平均: 34 %初始: 6%	12 2%						
23	SX864C	20.1	A-1170	0.22	1.1	平均: 518	470	419	368	319	219	130	84

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
24	SX864C	20	A-1170	0.61	3	%初始	96%	87%	78%	68%	59%	41%	24%
						平均:	564	542	549	494	471	424	381
25	SX864C	20	A-1170	1	4.8	%初始:	102%	98%	94%	89%	85%	77%	69%
						平均:	489	453	415	387	342	284	252
对照例 AX	SX864C	20	A-1106	0.22	1.1	%初始:	88%	81%	74%	69%	61%	51%	45%
						平均:	7						
对照例 AY	SX864C	20	A-1106	0.61	3	%初始:	1%						
						平均:	242	132	68	59	25	9	
对照例 AZ	SX864C	20.6	A-1106	1.03	4.8	%初始:	45%	24%	13%	11%	5%	2%	
						平均:	374	295	180	130	80	36	13
对照例 BA	Union Plus 9090	30	无	无	0	%初始:	69%	54%	33%	24%	15%	7%	2%
						平均:	3						
对照例 BB	Union Plus 9090	30	A-1100	0.32	1	%初始:	0%						
						平均:	3						
对照例 BC	Union Plus 9090	30	A-1100	0.92	3	%初始:	0%						
						平均:	126	40	17				
						%初始:	23%	7%	3%				

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
对照例 BE	Union	30	A-1120	0.34	1.1	平均: 22	5						
	Plus												
	9090					%初始: 4%	1%						
26	Union	20.1	A-1120	0.6	2.9	平均: 497	440	399	365	334	261	206	165
	Plus												
	9090					%初始: 91%	80%	73%	67%	61%	48%	38%	30%
27	Union	20	A-1120	1.03	4.9	平均: 539	516	501	484	466	429	385	369
	Plus												
	9090					%初始: 97%	93%	90%	87%	84%	77%	69%	67%
对照例 BF	Union	20.1	A-1130	0.23	1.1	平均: 24	7						
	Plus												
	9090					%初始: 4%	1%						
对照例 BG	Union	20	A-1130	0.63	3	平均: 226	172	136	111	91	67	50	52
	Plus												
	9090					%初始: 41%	31%	25%	20%	17%	12%	9%	9%
对照例 BH	Union	20	A-1130	1.02	4.8	平均: 258	196	183	156	141	109	87	103
	Plus												
	9090					%初始: 47%	36%	34%	29%	26%	20%	16%	19%
对照例 BI	Union	20	A-1170	0.22	1.1	平均: 3							
	Plus												
	9090					%初始: 0 %							
对照例 BJ	Union	20.1	A-1170	0.6	2.9	平均: 3							
	Plus												
	9090					%初始: 0 %							

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	平均:	5	10	15	20	25	35	45	55
对照例 BK	Union Plus 9090	20.1	A-1170	1.02	4.8	平均:	390	261	187	120	79	30		
对照例 BL	Union Plus 9090	20.1	A-1106	0.23	1	%初始:	72%	48%	35%	22%	15%	5%		
						平均:	3							
对照例 BM	Union Plus 9090	20	A-1106	0.62	3	%初始:	0%							
						平均:	10							
对照例 BN	SX863	20	无	0	0	%初始:	2%							
						平均:	7							
28	SX863	20	A-1100	0.21	1	%初始:	472	439	404	380	359	303	317	209
						平均:	86%	80%	74%	69%	65%	55%	58%	38%
29	SX863	20	A-1100	0.6	2.9	%初始:	544	540	527	517	503	475	449	438
						平均:	99%	98%	96%	94%	92%	87%	82%	80%
30	SX863	20.1	A-1100	1.04	4.9	%初始:	549	537	529	524	504	478	461	444
						平均:	98%	96%	95%	94%	90%	86%	83%	79%
31	SX863	20	A-1120	0.24	1.2	%初始:	548	540	539	532	516	499	481	472
						平均:	99%	97%	97%	96%	93%	90%	87%	85%
32	SX863	20	A-1120	0.63	3	%初始:	542	540	537	527	509	486	468	455
						平均:	99%	98%	98%	96%	93%	88%	85%	83%

表 1 (续): 家庭洗涤后的亮度

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (克)	硅烷	硅烷量 (克)	硅烷 百分数	5	10	15	20	25	35	45	55
33	SX863	20	A-1120	1.02	4.8	平均: 547 %初始: 99%	531	528	521	499	470	435	419
34	SX863	20.1	A-1130	0.21	1	平均: 506 %初始: 92%	491	404	365	318	256	188	135
35	SX863	20.1	A-1130	0.64	3.1	平均: 453 %初始: 82%	380	341	308	261	195	129	84
36	SX863	20.1	A-1130	1.05	5	平均: 392 %初始: 71%	331	312	281	251	191	147	114
37	SX863	20	A-1170	0.26	1.3	平均: 548 %初始: 99%	546	535	526	509	490	470	456
38	SX863	20	A-1170	0.64	3.1	平均: 551 %初始: 99%	537	532	520	501	481	451	442
39	SX863	20	A-1170	1	5	平均: 534 %初始: 98%	539	527	523	504	487	473	465

^a “5X874A”和“5X874B”乙烯基塑溶胶分别含有约3%和6%羧化乙烯基树脂。我们认为在滴定时氨基(碱)与酸性羧基反应。预计得到的是胺羧酸盐, 该盐(通常是水溶性的)不会使转移至基材的附饰物的耐洗性得到提高。

实施例 40-41 和对照例 BO-BQ

如上所述使用 50 克 “SX 864B” 乙烯基塑溶胶(购自 Plast-O-Meric SP, Inc.) 和 2.5 克 “A-1120” 氨基硅烷(购自 Osi Specialties, Inc.) 制备实施例 40 和 41 的附饰物。将该附饰物施用于轻质 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m^2) 和施用于重质 65/35 聚酯/棉混纺实用织物(210g/m^2)。在 Bowe P525 型干洗机(Bowe Passat Dry Cleaning and Laundry Machine Corp., Wichita Falls, TX) 中用约 90 % 的全氯乙烯(购自 Chemical Central, Dallas, TX)、小于约 10 % 的脱水山梨醇酐单油酸酯(购自 Sigma Chemical, St. Louis, MO) 和小于约 10 % 的水将得到的样品进行干洗。逆向反光亮度数据如表 2 所示, 它是样品干洗次数的函数。每一数据是五次独立测量的平均值。亮度保留值随干洗操作的次数而增大, 这是因为去除了有机可溶性残渣, 这些残渣通常堆积在光学透镜元件的表面。

对照例 BO、BP 和 BQ 说明根据美国专利 No. 5,344,705 (Olsen) 制得的附饰物。在每一对照例中, 将 50.0 克聚酯充替剂(商品名为 “NYLOBAG NB 381”)、7.50 克有机溶剂基阻滞剂(商品名为 “NYLOBAG NB RT”) 和 1.10 克异氰酸酯硬化剂(商品名为 “NYLOBAG NB 386”) (上述物品均购自 Sericol Group Limited, Westwood Road, Broadstairs, Kent CT10 2PA, UK) 的混合物搅拌至均匀, 然后通过每英寸 110T 目(每厘米 43T 目) 的印涂筛网印涂到上述蒸气涂覆片材的铝表面。印涂之后, 立即或在图象仍然潮湿时施用粉末状热熔转移粘合剂 571D(购自 3M Co. Personal Safety Products, St. Paul, MN) 的均匀层, 使大多数过量的未粘附于图象的粉末状转移粘合剂从片材上落下。得到的粉末状图象在室温下静置过夜干燥。从得到的牢固图象上刷去任何残留在无图象区域的粉末状转移粘合剂颗粒。将刚刚扫过的图象在 “TEXAIR” 30 型隧道式烘炉中加热, 鼓风恒温调节在 38°C , 红外板(infrared panel) 设置在 505°C , 总的停留时间设置约为 98 秒, 或者足以使粉末状转移粘合剂表面熔化的时间。当转移图象的温度回至室温时, 将其置于 Hix N-800 型热转移机中, 使图象面对 65/35 聚酯/棉织物(100g/m^2), 并在 2.8kg/cm^2 加热至 160°C 保持 18 秒。当该结构物的温度回至室温时, 从该结构物上去除载体。用 Speed Queen CD283 型干洗机(speed Queen, Ripon, WI) 用全氯乙烯对该样品进行干洗。所用的干洗条件较上面所用的干洗条件要缓和且磨损较少。干洗程序进行 10 次之后测定逆向反光亮度值。对于对照例 BO, 逆向反光亮度为 32; 对于对照例 BP 为 16; 而对于对照例 BQ 为 20。这些值是两次测定的平均值。然而, 这些结果仅以原始数据给出, 它们表明对附饰物进行干洗的结果是这些对照例的逆向反光亮度大大减小。

表 2: 干 洗 数 据

Bowe 干洗后的亮度(干洗操作次数)												
实施例	织物		0	1	2	3	4	5	10	15	20	25
40	65/35 聚酯/棉 (100g/m ²)	平均值	467	489	492	492	489	489	485	480	472	464
		初始%	100%	103%	104%	104%	103%	103%	102%	101%	100%	99%
41	65/35 聚酯/棉 (100g/m ²)	平均值	447	482	480	486	477	483	478	473	468	464
		初始%	100%	106%	105%	105%	105%	105%	104%	103%	102%	101%

实施例 42-43 及对照例 BR-BW

这些实施例说明根据美国专利 No. 4,102,562 (Harper 等人), 氨基硅烷增粘剂直接施用于光学透镜元件, 在氨基硅烷层上施有塑溶胶层, 不能提供要求的亮度保留程度。在这些试验中使用在上面实施例 1-39 中所述的载有铝金属(铝 VC)或者载有 Na₃AlF₆ (介电 VC) 的蒸气涂覆片材的薄片。

根据美国专利 No. 3,700,305 (Bingham) 和 4,763,985 (Bingham) 中所述的方法制备介电蒸气涂覆片材。简而言之, 在一面涂有低密度聚乙烯的纸卷的聚乙烯面覆盖一层折射率为 1.93 且直径为 45-70 微米的玻璃珠。通过将该纸卷加热至 138°C, 使这些玻璃珠嵌在聚乙烯中, 嵌深度约为其直径的 30-40%。纸卷的露出玻璃珠的一面用 Na₃AlF₆ (折射率为 1.35-1.39) 进行真空蒸气涂覆, 以形成第一层, 然后用 Bi₂O₃ (折射率约为 1.92) 进行真空涂覆, 形成第二层, 在 5,500 埃测得两层的光学厚度均约为光波长的四分之一。

对于对照例 BS、BT 和 BW, 将 2.6 克 “A-1120” 氨基硅烷溶解在 127 克 2-丙醇中形成的溶液均匀地喷洒在介电蒸气涂覆片材或铝蒸气涂覆片材上。将经硅烷处理的片材在 66°C 烘干两分钟。将仅含有 “SX864B” 乙烯基塑溶胶或 “SX864B” 乙烯基塑溶胶和 “A-1120” 氨基硅烷的乙烯基塑溶胶转移粘合剂组合物通过每英寸 110^T 目(每厘米 43^T 目) 的聚酯单丝印涂丝网印涂到经硅烷处理的片材以及未处理的蒸气涂覆片材上。在如上所述的 “TEXAIR” 30 型隧道式烘炉中将该样品加热至凝胶点, 停留时间为 37 秒。冷却至室温之后, 将图象层压于如上所述的 65/35 聚酯/棉混纺织物(100g/m²) 上。表 3 所示为根据两种蒸气涂覆片材对结构物的耐

洗性进行各种处理的影响。

为了测定从附饰物上去除层压于基材的载体所需的剥离力，制备相同的组合物并印涂在蒸气涂覆的片材上，图象为 $4 \times 25\text{cm}$ 矩形。如上所述层压于 65/35 聚酯/棉混纺织物之后，从结构物上割下 $2.5\text{cm} \times 25\text{cm}$ 的剥离测试条。用双面粘合带将该结构物的织物一面粘附于尺寸相同的铝板上。将其插入 Instron 1122 型仪器中的 90° 剥离力固定装置中，装上 2.0kg 测力传感器，并调节至 30cm/分钟。对每一实施例，记录五个不同的测试条在整个剥离过程中测得的平均剥离力，而对照例 BT 是四次测定的平均值。

表 3：耐洗性测定结果

实施例	蒸汽涂覆 基材	喷洒	转移粘合剂平均剥离力			亮度 (洗涤次数)											
			塑溶胶	硅烷	剥离情况	0	5	10	15	20	25	30	40	50			
对照例	介电	无	SX864B	无	60--光滑, 容易, 剥离干净	平均: 209	7	5									
BR	VC					%											
						初始: 100%	4%	2%									
实施例	介电	无	SX864B	A-1120	106--光滑, 干净, 容易留下边缘清晰	平均: 163	171	159	129	110	92	78	60	42			
42	VC		(47.6g)	(1.97)	的图像	%											
						初始: 100%	105%	97%	79%	68%	57%	48%	37%	26%			
对照例	介电	A-1120	SX864B	无	462--难剥离小面积 材料脱层。	平均: 143	89	49	24	12	20	12	9	7			
BS	VC					%											
						初始: 100%	62%	34%	17%	8%	14%	8%	6%	5%			
对照例	介电	A-1120	SX864B	A-1120	371--很难剥离大面 积图像脱层	平均: 191	176	150	104	82	61	49	42	34			
BT	VC		(47.6g)	(1.97)		%											
						初始: 100%	92%	79%	54%	43%	32%	26%	22%	18%			

表 3（续）：耐洗性测定结果

实施例	蒸汽涂覆	转移粘合剂平均剥离力			亮度（洗涤次数）										
		基材	喷洒	塑溶胶	硅烷	剥离情况	0	5	10	15	20	25	30	40	50
对照例 BU		铝	无	SX864B	无	36--很光滑,干净,很易剥离,留下均匀图像	平	544	51	28	15	9	5		
		VC				不均: 不干净的剥离	%	100%	9%	5%	3%	2%	1%		
实施例 43		铝	无	SX864B	A-1120	367--剥离很光滑,干净,易剥离	平	557	539	533	527	523	517	508	492
		VC			(1.97g)	留下边缘清晰的图像	不均: %初	100%	97%	96%	95%	94%	93%	91%	88%
对照例 BV		铝	A-1120	SX864B	无	1303--很难剥离需要大剥离力。	平	558	438	352	264	175	116	88	63
		VC				大部分图像留在衬料上没有转移	不均: %初	100%	79%	63%	47%	31%	21%	16%	11%
对照例 BW		铝	A-1120	SX864B	A-1120	1347--难剥离,不光滑。	平	585	538	521	494	475	464	441	391
		VC		(47.6g)	(1.97g)	留下大部分图像未转移,图像上有大龟裂	不均: %初	100%	92%	89%	84%	81%	79%	75%	67%

总而言之，对照例 BR 表明，当转移粘合剂组合物或蒸气涂覆片材中都没有使用氨基硅烷时观察到低的耐洗性差。实施例 42 使用未处理的含有本发明的含氨基硅烷转移粘合剂组合物的介电蒸气涂覆片材，耐洗性显著提高。对照例 BS 使用氨基硅烷和实施例 42 的乙烯基塑溶胶，但用美国专利 No. 4, 102, 562 (Harper 等人) 中所述的方法施用，其中介电蒸气涂覆片材先用氨基硅烷涂覆，然后用其中没有混入氨基硅烷的乙烯基塑溶胶涂覆。对照例 BS 与对照例 BR 相比，其保留亮度得到提高，但它明显劣于实施例 42。而且，对于对照例 BS，层压之后载体难以去除。它需要更大的力，且常常导致脱层和损坏附饰物。另外，虽然对照例 BT(包含在转移粘合层中与乙烯基塑溶胶混合的氨基硅烷以及在蒸气涂覆片材上的氨基硅烷层)与对照例 BS 相比，其保留亮度得到提高，但载体更难以除去。当用铝蒸气涂覆片材重复该试验时，得到同样的(但更明显的)结果。对于带有在蒸气涂覆片材上涂覆氨基硅烷和在转移粘合剂层中与塑溶胶混合的氨基硅烷的转移片，载体难以除去，造成图象转移不令人满意。

实施例 44-48 及对照例 BX

使用表 5 中所列的组分制备转移粘合剂组合物(对照例 BX 的制备与对照例 B0、BP、BQ 相同)。通过每英寸 110^T 目(每厘米 43^T 目)的印涂丝网将这些组合物印涂到实施例 1-39 所述的铝蒸气涂覆片材上，图象为 4cm×25cm 矩形，制得附饰物。如上所述用“TEXAIR”30 型隧道式烘炉将湿图象凝胶化，然后层压于 65/35 聚酯/棉布织物(100g/m²)上。在从这些结构物上剥离载体之前，从矩形上割下 2.5cm×25cm 的小片。从得到的小片上割出所需数量的测试片，每一测试片为 2.5cm×5.0cm。根据联邦试验方法标准 No. 191A, Method 5205 测定劲度。结果以所列的测定次数(n)的 60°偏转角的平均弯曲力矩表示。

表 5：劲度测定结果

实施例	塑溶胶	塑溶胶量 (g)	氨基硅烷 量(g)	力矩重量 (lb)	n	弯曲力矩 (max) N·m
44	SX874A	103	5.1	0.02	7	4.8×10 ⁻⁴
45	10210TF	89.6	4.48	0.02	7	7.1×10 ⁻⁴
46	SX874B	88.2	4.55	0.02	7	3.9×10 ⁻⁴
47	SX864B	177	7.38	0.005	7	4. ×3×10 ⁻⁴
48	SX863	80.0	4.00	0.005	7	2.8×10 ⁻⁴
对照例 BX				0.075	9	2.9×10 ⁻³

实施例 49-56 和对照例 BY-CD

这些实施例说明怎样制造在散射光照射下具有色彩并且逆向反光时是白色的着色附饰物。如实施例 42-43 所述制得介电蒸气涂覆的片材。

将根据要求的色彩选自表 6 的组分彻底混匀，以制备适量的用于印涂要求数量的图象的转移粘合剂组合物。各种着色的塑溶胶以“SX 864B”的商品名购自 Plast-O-Meric SP Inc。混匀后，加入适量的“A-1120”氨基硅烷，将得到的混合物再次搅拌至均匀。通过 110T 目/英寸(43T 目/cm)的聚酯单丝印涂丝网将所述混合物直接印涂在含有按上面方法制得的透明介电镜的载体的蒸气涂覆一面。印涂后，立即将介电镜面上具有图象的的支承片置于红外板设定在 594℃、强制空气热动开关设定在关闭位置并且传输带速度设定在使试样在烘炉中滞留总停留时间为 37 秒的 TEXAIR 30 型隧道烘炉中加热，使图象凝胶化。当转移片回复至室温后，将其以图象面朝要求的织物的方式放置于织物上，用 HixN-800 型热层压机在 174℃，2.8kg/cm²下将其整个地在 65/35 聚酯/棉(100/m²)上热层压 20 秒。热层压后，使结构物回复至室温，从结构物上除去支承片，留下附着在织物基材上的逆向反光图象。用上述实施例所述的方法对带有附饰物的织物进行洗涤。根据 ASTM E 810-93b 测定与家庭洗涤次数相关的逆向反光亮度。结果列于表 6。不含氨基硅烷的相同结构物的数据也列于表 6，用于说明氨基硅烷对耐洗性的影响。表 6 中的所有数据均为三次独立测量的平均值。

表 6：逆向反光亮度测定结果

实施例	SX864B 着色量	着色量	A-1120 量	A-1120 %	亮度 (洗涤次数)									
					0	5	10	15	20	30	40	50		
对照例	深红	34.2	0	0	平均:	202	5	3						
	黄	7.66			%	100%	2%	1%						
	深红	27.8	1.74	5.1	平均:	193	185	161	129	105	66	42	27	
对照例	黄	6.24			%	100%	96%	84%	67%	54%	34%	22%	14%	
	黄	28.6	0	0	平均:	208	5							
					%	100%	2%							
50	黄	21.3	1.1	5.2	平均:	190	184	176	147	122	79	52	32	
对照例	黑		0	0	%	100%	96%	92%	77%	64%	41%	27%	17%	
					平均:	204	5							
					%	100%	2%							
51	黑	23.2	1.2	5.2	平均:	193	172	153	127	103	65	40	27	
对照例	深蓝	29.7	0	0	%	100%	89%	79%	66%	53%	34%	21%	15%	
	黄				平均:	207	2%							
					%	100%								

表 6（续）：逆向反光亮度测定结果

实施例	SX864B 着色量	着色量	A-1120 量	A-1120 %	亮度（洗涤次数）										
					0	5	10	15	20	30	40	50			
52	深蓝 黄	23.4	1.48	5	平均： %	182 100%	174 95%	170 93%	144 79%	120 66%	78 43%	50 28%	35 19%		
		6.1													
53	深 黄	23.5	1.52	5.1	平均： %	183 100%	174 95%	171 93%	122 78%	124 68%	80 44%	54 30%	36 20%		
		6.1													
对照例	深蓝		0	0	平均： %	209 100%	6 3%								
54	深蓝	22.9	1.1	4.8	平均： %	192 100%	190 99%	178 93%	145 75%	117 61%	75 39%	46 24%	30 16%		
55	深	21.4	1.1	5.1	平均： %	184 100%	189 103%	186 101%	157 85%	128 70%	84 46%	54 29%	34 19%		
对照例	荧光黄		0	0	平均： %	207 100%	5 3%								
56	荧光黄	31.9	1.59	5	平均： %	190 100%	187 99%	187 99%	162 85%	142 75%	99 52%		49 26%		

实施例 57

向 44.7g “SX 864B” 乙烯基塑溶胶中加入 2.24g “A-1120” 氨基硅烷，并将形成的混合物搅拌至均匀。将所述混合物用刮刀涂覆在实施例 1-39 所述的基材的铝表面上。使刚涂覆的载体材料通过隧道烘炉使涂覆材料凝胶化。当涂覆的结
5 构物回复至室温后，将其以涂覆面朝织物基材的方式放置，用 Hix N-800 型层压机在约 174 °C，2.8kg/cm² 下将其全部层压约 20 秒。当层压的结构物回复至室温后，除去载体，留下无图象的逆向反光制品。

本文所引用的所有专利、专利文献和出版物的全部内容都在此引为参考，就如分开引用那样。在不偏离本发明精神和范围的情况下可对其进行各种变化和改
10 进。因此，应理解本发明不限于上面描述。本发明仅受所附权利要求及其等同要求的限制。还应理解在缺少任何本文未具体描述的要点的情况下也可适当地实施本发明。

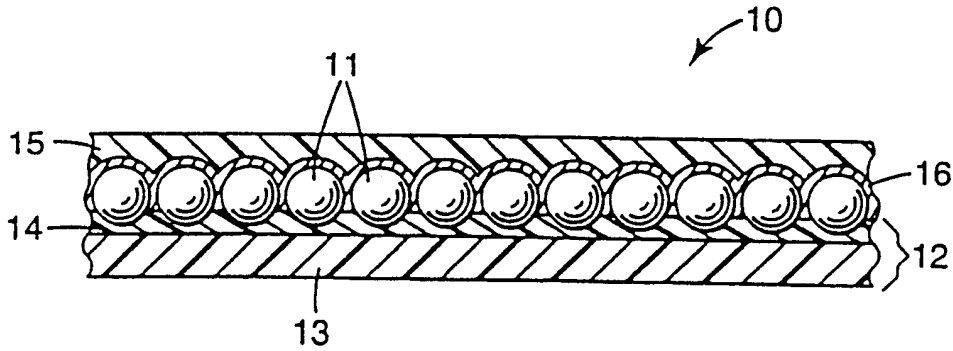


图 1

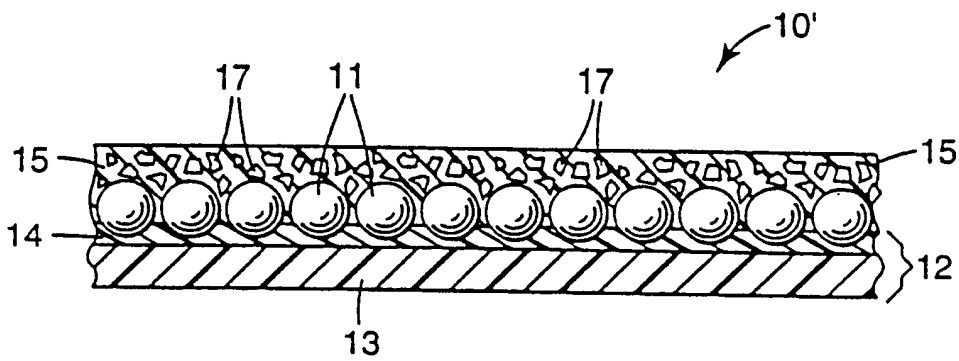


图 2

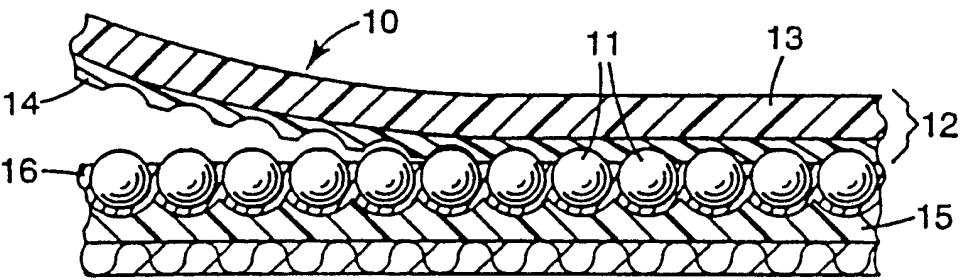


图 3

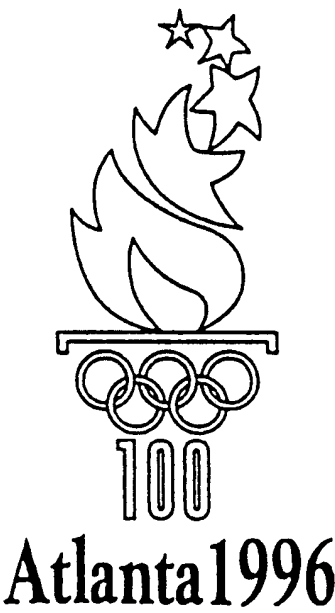


图 4