[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G02B 5/128

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192205.X

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1103055C

[22] 申请日 1995.2.9 [21] 申请号 95192205.X
[30] 优先权
[32] 1994. 3.23 [33] US [31] 08/216,404
[86] 国际申请 PCT/US95/01754 1995.2.9
[87] 国际公布 WO95/25970 英 1995.9.28
[85] 进入国家阶段日期 1996.9.23
[71] 专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72] 发明人 M·D·克兰德尔
A·L·格里格斯
P·M·乌洛夫松 T·L·麦肯齐
T·M·瓦切克
审查员 崔尚科

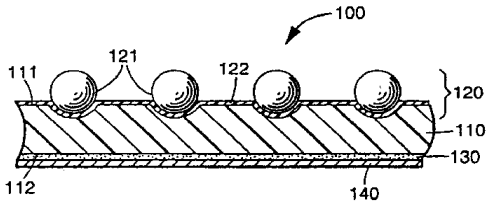
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称 反光制品及带有该反光制品的衣服制品

[57] 摘要

反光制品(100，200，300)包括单层反光元件(120，220，320)、粘合层(110，210，310)和含芳族双齿基团的化合物。 反光元件(120，220，320)被部分埋入粘合层(110，210，310)中，化合物与反光元件(120，220，320)化学结合，以使反光制品(100，200，300)具有非同寻常的耐洗涤性。



ISSN1008-4274

1. 一种反光制品(100, 200)，它包括：

具有第一和第二主表面的粘合层(110, 210)；

至少部分埋入粘合层第一主表面(111, 211)的单层光学元件(121, 221)；

至少分布在光学元件的埋入部分之下的反光金属(122, 222)；其特征在于该反光制品还包括：

至少具有含芳族双齿基团的第一结构部分的化合物，该化合物与反光金属化学结合。

2. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于该化合物以重量百分比0.1-10%与粘合层结合，该化合物与粘合层物理或化学结合。

3. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于芳族双齿基团的双齿部分是二羟基或羟基和芳族氮。

4. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于该化合物选自 8-羟基喹啉、1,2-二羟基苯、1,8-二羟基萘、它们的取代形式和将其与芳环结合成更大分子式的形式。

5. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于该化合物具有至少与粘合层物理结合的第二结构部分。

6. 如权利要求 5 所述的反光制品，其特征在于第二结构部分是提供该化合物与粘合层间物理结合的 C_5-C_{20} 脂族基团或 C_6-C_{20} 芳族基团或是提供该化合物与粘合层间的化学结合的基团。

7. 如权利要求 5 所述的反光制品，其特征在于第二结构部分提供该化合物和聚合物间的共价键，且该第二结构部分是被氨基、羟基、异氰酸基、环氧基、羧基、乙烯基、巯基或活性酰基取代的 C_1-C_8 亚烷基或 C_6-C_{20} 芳环。

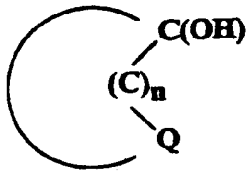
8. 如权利要求 5 所述的反光制品，其特征在于第二结构部分提供该化合物和聚合物间的共价键，且该第二结构部分是氨基、羟基、异氰酸基、环氧基、羧基、乙烯基、巯基或活性酰基。

9. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于该化合物包括 5-氨基-8-羟基喹啉。

10. 如权利要求 5 所述的反光制品，其特征在于该化合物选自具有第二结构部分的 8-羟基喹啉、具有第二结构部分的 1,2-二羟基苯、具有第二结构部分的 1,8-二羟基萘、它们的取代形式、将其与芳环结合成更大分子式的形式和邻苯二酚-甲醛酚醛清漆树脂。

11. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于光学元件是微球，反光金属含有单质铝，且铝是薄片形或连续涂层。

12. 如权利要求 1 所述的反光制品，其特征在于该化合物具有如下通式：



式中总分子式表示一个或多个取代或未取代的芳环，Q 是 COH 或 N，n 是 1 或 0，但当 Q 是 N 时， n 等于 1。

13. 一种衣服制品，它包括如权利要求 1 所述的反光制品，它还包括构成衣服制品外面部分的衬底，反光制品被固定在该衬底上。

反光制品及带有该反光制品的衣服制品

技术领域

本发明涉及：(i)反光制品；(ii)带有反光制品的衣服；(iii)用于反光制品的组合物；和(iv)制备反光制品的方法。

发明的背景

反光制品能够反射大部分来自光源的入射光。这种独特的能力使反光制品广泛用于衣服上。在汽车交通附近工作或锻炼的人员需要明显可见，以免被经过的汽车所撞倒。反光制品通过反射汽车前灯或其它光源的光而用于突出人员存在的目的。

反光制品一般包括一层光学元件、聚合物粘合层和镜面反射层。光学元件一般是部分埋在聚合物粘合层的透明微球，以使每个微球的大部分突出于聚合物粘合层。这些制品中的粘合层一般是聚丙烯酸酯、聚烯烃、酚醛固化树脂、带有活性氢的异氰酸酯聚合物如二组分聚氨酯或氨基塑料或胺固化羟基官能聚合物的弹性组合物。镜面反射层一般是铝或银，该反射层分布在透明微球的埋入部分的下方。照在反光制品前表面的光通过透明微球，被镜面反射层反射，然后被透明微球平行返回光源方向。

当用于衣服时，反光制品必须能耐洗涤条件。如果反光制品不耐洗，且反复洗涤后反光率大大降低，则衣服不能继续用于突出穿着者存在的安全功能。在反光制品领域中的研究人员一直在努力开发耐洗反光制品，以使得衣服多次穿着和洗涤后穿该反光衣服的人员仍能继续显著可见。

在美国专利 4,763,985(Bingham)中公开了一种可洗反光制品，该反光制品包括透明微球层、与每个微球光学连接的镜面反光层、和部分埋入微球的粘合层。所揭示的适用作粘合层的树脂包括聚氨酯、聚酯、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、丙烯酸酯树脂或它们的复合材料。镜面反射层由二层连接的介电材料构成。

在美国专利 5,200,262(Li)中，公开了可洗反光制品，它包括涂有金属的单层微球，所述的微球部分埋入部分突出于粘合层，该粘合层包括有氢官能度的柔性聚合物和一种或多种异氰酸酯官能的硅烷偶合剂。所揭示的具有氢官能度的柔性聚合物是聚氨酯为主体的交联柔性聚合物如异氰酸酯固化的聚合物或一或二组分聚氨酯和多元醇。该反光制品提供了良好的耐洗性：它能耐工业洗涤条件，该洗涤条件包括象 40-90℃(105-190)一样高的洗涤温度和 10-12.5 的 pH 值。

在美国专利 5,026,860(Buchan 等)中，披露了一些双齿螯合单体及其聚合物，但没有提示这些单体和聚合物可用于反光制品。

在美国专利 4,500,601 (Whitcomb)中披露了一种用于改善金属表面性能的螯合聚合物，但该专利没有启示该螯合聚合物可用于反光制品。

在美国专利 5,283,101(Li)中揭示了一种可洗反光制品，该反光制品含有由电子束固化聚合物和一般为一种或多种交联剂和硅烷偶合剂构成的粘合层。该电子束固化聚合物包括氯磺化聚乙烯、至少含约 70%(重量)聚乙烯的乙烯共聚物如乙烯/乙酸乙烯酯、乙烯/丙烯酸酯和乙烯/丙烯酸的共聚物、以及乙烯-丙烯-二烯共聚物。玻璃微球埋在固化的粘合层中，镜面反光金属层分布在微球的埋入部分上面。也已表明，该反光制品在工业洗涤条件下是耐洗的。

发明的概述

本发明提供一种新的改进的反光制品，简要地说，该反光制品包括化合物、单层光学元件、具有第一和第二主表面的粘合层及至少分布在光学元件下面的反光金属。光学元件至少部分埋入粘合层。粘合层可由聚合物构成，镜面反光金属的淀积层可以是：(a)在或至少在功能上邻接于光学元件埋入部分的涂层，(b)粘合层第一主表面上的涂层，该主表面包括光学元件下方的表面，或(c) 分散在粘合层中的颗粒状金属如薄片，使得至少一部分颗粒功能上邻接于光学元件，结果这部分颗粒能反射通过光学元件的光。

化合物具有有机或有机金属性质，且至少具有与镜面反光金属化学结合的第一结构部分。为了与镜面反光金属化学结合，化合物可按如下方式之一分布。它可被分布在接近于粘合层的第一主表面；它可与粘合层混合；或它既可与粘合层混合，又可被分布在接近于粘合层的第一主表面。上述几种方式中所述的接近关系是指化合物或被分布在镜面反光金属的顶部，或被分布在镜面反光金属的底部。

本发明可以使用二种结构形式的化合物。在第一种结构形式中，化合物仅有第一结构部分。第一结构部分可以是芳族双齿基团。该基团的双齿部分可以二羟基或羟基和芳族氮。在化合物上也可以有其它取代基。

在第二种结构形式中，化合物具有第一和第二结构部分。第一结构部分的功能和结构如上所述。第二结构部分的功能使该化合物能溶解在粘合层中或与粘合层共价结合。结构上，第二结构部分可以是非活性的烷基或芳基或活性基团如羟基、胺、异氰酸酯基、环氧基、羧基、乙烯基、巯基或活性酰基。优选的是，当第二结构部分是活性基团时，它还含有 C_0-C_8 亚烷基。

本发明也包括裁制成人们所穿的衣服制品。该衣服制品是反光制品和衬底的结合体。所述的衬底构成衣服的外面部分。该衬底可以是皮革织物、织物、塑料、网织品、网、泡沫材料、编织材料、针织材料或非织造材料。反光制品可用粘接法、缝合法、铆接法或任何其它适用的技术连接到衬底上。

本发明也提供一种包括聚合物、第二结构形式的化合物和镜面反光金属的组合物。该化合物的第二结构部分溶解于或共价结合于聚合物，而第一结构部分与该金属化学结合。

本发明也提供一种制造反光制品的方法。该方法包括形成单层反光元件、按任何次序包括同时在单层反光元件上形成粘合层及使化合物和反光元件的镜面

反光金属接触形成制品的步骤。

业已发现，本发明的反光制品和衣服在反复洗涤后具有令人惊奇的反光亮度保持性。可以认为，该有益的结果是通过提高反光元件的耐损耗性和反光元件的镜面反光金属的抗剥蚀性而达到的。因此，本发明的制品和衣服可以洗涤很多次，而仍保持所需的反光特性。

本发明制品和衣服的令人惊奇的反光亮度(retroreflective brightness)保持性是由本发明的组合物和方法提供的，且认为是对反光元件的镜面反光金属的物理和/或化学保护的结果。虽然未将其视为对本发明的限制，但认为化合物提供了这种保护。可以认为，该化合物与镜面反光金属配位，这样大大降低了对金属的化学和环境腐蚀．还认为，使用时化合物的第二结构部分通过建立与粘合层的连接而进一步有利保护。可以认为，金属的配位关系主要是通过在芳族双齿基团和金属间形成5或6元环的平面配合物而产生的。也认为，该连接关系主要是通过金属配位和增溶或共价键合于聚合物而产生的。

当第一和第二结构形式的化合物用作镜面反光金属顶部的保护涂层时，认为该化合物使暴露在粘合层第一表面上的镜面反光金属具有耐腐蚀性。该化合物起到暴露金属上隔离体的作用。当第二结构形式的化合物用于镜面反光金属的底部或与粘合层结合时，认为该化合物提供了镜面反光金属的耐腐蚀性，该化合物起到镜面反光金属和粘合层间的粘合连接作用。可以认为，当本发明的制品或衣服被洗涤时，化合物的这些作用至少部分增加了反光元件的耐损耗性和反光元件的反光金属的抗剥蚀性．

本发明的上述和其它优点被更详细地描述于本发明的附图和详细说明部分．这二部分中相同的附图标记代表相似的部件。然而，应理解，该附图和说明仅是解释性的，而不应被视为对本发明范围的不适当的限制．

附图的简要说明

图1是反光制品100的横截面图，它使用本发明第二结构形式的化合物。

图2是反光制品200的横截面图，它使用本发明第一结构形式的化合物。

图3A是制造本发明反光制品300的一种形式的示意图。

图3B是制造本发明反光制品300的另一种形式的示意图。

图4表示一种本发明的衣服制品。

发明的详细描述

在描述本发明优选实施方案过程中，为简洁起见使用专门的术语。然而本发明并不想受这些选择的专门术语的限制，每个选择的术语应理解为包括所有作用相似的技术等同物．

本发明的反光制品包括至少部分埋在聚合物粘合层的单层反光元件(光学元件

和镜面反光金属)和掺入粘合层和/或分布在接近粘合层表面的化合物。该化合物至少与反光元件的镜面反光金属化学结合，也可与粘合层物理或化学结合。就本发明的目的而言，关于化合物和镜面反光金属的术语"化学结合"是指化合物与金属相互作用，使得金属能耐被环境污染物质和化学物质的溶解或分解。就本发明的目的而言，关于化合物和粘合层的术语"物理结合"是指化合物经氢键结合、范德瓦耳斯力或亲油引力与粘合层的物质相互作用，使得该化合物与粘合层相互增溶。就本发明的目的而言，关于化合物和粘合层的术语"化学结合"是指该化合物与粘合层中的物质共价键合，使得化合物与粘合层键合在一起。

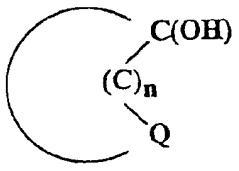
化合物、粘合层和镜面反光金属的可能配置包括：(a)化合物分散在粘合层中；(b)化合物集中在粘合层的第一表面或单独涂在粘合层和金属之间；(c)化合物直接涂在金属顶部，而金属直接覆盖在粘合层上；和(d)这些配置的组合，包括 a+b 、a+c 、 b+c 和 a+b+c 。

第一和第二结构形式的化合物是分别具有第一结构部分、和第一和第二结构部分的有机化合物或有机金属化合物。可以认为，几乎所有具有本文所述特征的芳族双齿基团的化合物都可用作本发明的化合物。

第一结构形式的化合物能与镜面反光金属化学结合。仅当化合物被涂在覆盖在粘合层上的镜面反光金属上时，才可使用这种形式的化合物。这种形式化合物的用量一般为 2.0×10^{-5}-1.0×10^{-3} 克/厘米^2(覆盖的表面)。涂层厚度一般小于 1 微米，但至少为单分子层。

第二结构形式的化合物既能与镜面反光金属化学结合，又能与粘合层物理或化学结合。这种形式的化合物可用于粘合层、化合物和镜面反光金属的所有配置。这种形式化合物的用量一般占粘合层中聚合物的 0.1-10 %(重量)。

化合物的第一结构部分包括认为能与镜面反光金属形成 5 或 6 元环的平面配合物的芳族双齿基团。该基团的双齿部分可以是双羟基或羟基和芳族含氮基。也可存在其它的官能团，但不是必需的。在一个优选的形式中，第一结构部分可具有如下的通式：



式中总分子式表示一个或多个取代或未取代的芳环， Q 是 COH 或 N， n 是 1 或 0，但当 Q 是 N 时， n 等于 1 。

选择化合物的第二结构部分，以具有与粘合层性质或与粘合层的活性基团相容的官能度。在这一方面，认为第二结构部分和粘合层能产生物理结合如增溶作用或化学结合如共价键合反应。就物理结合而言，第二结构部分优选是 C_5-C_{20} 脂族基团或 C_6-C_{20} 芳族基团。就共价键合而言，第二结构部分优选的是氨基、羟基、异氰酸酯基、环氧基、羧基、乙烯基、巯基或活性酰基，或是至少被这些基团之

一取代的 C_1-C_8 亚烷基或 C_6-C_{20} 芳基。

第一结构形式的化合物优选的是 8-羟基喹啉、 1,2-二羟基苯或 1,8-二羟基萘。所述化合物及其衍生物的取代形式也是优选的，在这种形式中芳环被结合成更大分子式或稠合成更大的环结构.其它的例子包括二羟基甲苯、硝基邻苯二酚、 2,3-二羟基吡啶、二羟基苯甲醛、 3,3',4,4'-四羟基二苯酮、 1,2-二羟基联苯和焦棓酚.

第二种形式的化合物优选的是邻苯二酚酚醛清漆树脂，或可以是具有第二结构部分的 8-羟基喹啉、具有第二结构部分的 1,2-二羟基苯、具有第二结构部分的 1,8-二羟基萘。在这些化合物中， 5-氨基-8-羟基喹啉是特别优选的。所述化合物及其衍生物的取代形式也是优选的，在这种形式中芳环被结合成更大分子式或稠合成更大的环结构.其它的例子包括 1,8,9-蒽三酚、 3,4-二羟苄基-2-羟基乙亚胺、3,4-二羟基咖啡酸和它的 2-羟基乙酯、去甲二氢愈创木酸、棓酸、单宁酸、棓酸正十二烷酯和醌茜素(1,2,5,8-四羟基蒽醌)。

粘合层一般是聚合物质。粘合层也可含其它添加剂如着色剂(如颜料和染料)、稳定剂(如热稳定剂和水解稳定剂)、抗氧剂、阻燃剂、流动改性剂(如表面活性剂)、粘度调节剂(如有机溶剂)、流变改性剂(如增稠剂)、聚结剂、增塑剂、增粘剂等.粘合层一般含约 70-100 %(重量)的聚合物质，其余为有效量的其它添加剂和上述这些情况下的化合物。

粘合剂的聚合物质可以是柔性聚合物，包括但不限于弹性体。就本发明的目的而言，弹性体定义为至少能伸长到原有长度的二倍且当放开时能大致回复到原有长度的聚合物，(该定义摘自 "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", R. J. Lewis Sr. Ed., 12th Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY(1993))。聚合物质最好包括交联或实际交联的弹性体。就本发明的目的而言，交联弹性体是指弹性体的聚合链化学交联成三维网络，该网络稳定而不能使分子流动。就本发明的目的而言，实际交联的弹性体是指弹性体的聚合链流动性由于链缠结和/或氢键而大大降低，结果增加了聚合物的内聚或内部强度。这种聚合物交联的例子包括碳-碳键形成如：链间乙烯基的自由基成键；偶合剂偶合或基团偶合如硫化或与偶合剂(如在异氰酸酯或环氧官能的聚合物情况下的二醇；在胺和醇官能聚合物情况下的二异氰酸酯或活性酯；及在羧酸或酸酐官能聚合物情况下的环氧化物和二醇)反应。这种实际交联的例子包括聚酰胺中发现的酰胺氢键键合或苯乙烯和丙烯腈嵌段共聚物中发现的结晶和无定形区域相互作用。

可用于粘合层中的聚合物的示意性例子包括：聚烯烃；聚酯；聚氨酯；聚环氧化物；天然和合成橡胶.交联聚合物的例子包括用可交联基团如环氧基、烯基、异氰酸酯基、醇基、氨基或醛基取代的上述聚合物的例子.与聚合物官能团反应的多官能团单体和低聚物也可用作交联剂.交联剂的例子可参见美国专利 5,283,101，该专利参考引用于本申请.

粘合层的厚度一般约为 50-250 微米(2-10 密耳)，为 75-200 微米(3-8 密耳)则更佳。应理解也可使用厚度超出该范围的粘合层。然而，如果粘合层太薄，它就不会给反光元件提供足够的支承作用，该元件可能脱落。

被粘合层固定的是反光元件。它包括能使光线平行(collimate)的光学元件，所述的光学元件与反光金属相结合可以反射入射光。光学元件可以是球形透明微球，且在它的埋入部分或接近于埋入部分处具有镜面反光金属。这种镜面反光金属配置的例子包括光学元件上的金属涂层、光学元件下粘合层上的金属涂层、和粘合层内至少部分邻近于光学元件的金属薄片分散体或金属层(如金属膜)，这样这部分会反射通过光学元件的光。这种反光元件一般能在宽的入射角范围提供令人满意的反光亮度值；该入射角即光线照到反光片上的角度、有时称为“弯曲度”的一种性质。

当透明微球用作光学元件时，微球优选是基本上球形的，以产生最均匀有效的反射。微球优选是基本上透明的，以使微球的吸光量减少到最低程度，且使被本发明制品反射的光量最多。微球一般是基本上无色的，但也可以是有色的，以产生特殊效果。

透明微球可以由具有反光所需光学性质和物理性质的玻璃或合成树脂制成。因为玻璃微球比合成树脂制成的微球硬度更高且寿命更长，所以玻璃微球一般是优选的。

用于本发明的微球的平均直径一般为 30-200 微米。由于衍射作用，小于 30 微米的微球会产生较小的反光。而大于 200 微米的微球会使制品产生不合需要的粗糙质地或降低制品的柔性。用于本发明的微球的折射率一般在约为 1.7-2.0 范围内。

各种金属可用作镜面反光金属。这些金属包括铝、银、铬、镍、镁等。该金属可以是用真空淀积法、蒸汽涂层法或化学淀积法产生的连续金属涂层，或可以是金属薄片。应理解，就铝而言至少部分但不是所有的金属可能是金属氧化物和/或氢氧化物形式的。因为铝和银金属能提供最高的反光亮度，所以它们是优选的。金属层应厚得足以反射，一般至少约为 500 埃。虽然银涂层的反射色可以比铝涂层更亮，但铝蒸汽涂层常是优选的，因为当暴露于环境时银涂层恶化程度可能更大。

本发明反光制品的具体实施方案表示在图 1 和图 2 中。

图 1 表示本发明的反光制品 100 。在该反光制品中化合物被掺入到粘合层中。反光制品 100 包括粘合层 110 和部分埋入的单层反光元件 120 。包括微球 121 和镜面反光金属 122 的反光元件 120 分布在粘合层 110 的第一主表面 111 上。化合物分散在整个粘合层 110 中。可以认为，在第一主表面处化合物将镜面反光金属 122 连接到粘合层 110 上。分布在粘合层 110 的第二主表面 112 上的是任选的粘合剂层 130 和覆盖在粘合剂层 130 的暴露表面上的任选脱膜衬垫 140 .

图 2 表示本发明的反光制品 200。在该反光制品中化合物是涂在镜面反光金属 222 上面的涂层 230。反光制品 200 包括粘合层 210，部分埋入的单层反光元件 220。反光元件 220 包括微球 221 和镜面反光金属 222。镜面反光金属 222 可以涂在粘合层 210 的第一主表面 211 上。化合物涂层覆盖在镜面反光金属 222 上，以形成反光制品 200 的顶面涂层 230。

本发明的反光制品一般按连续制造技术制造，该技术包括逐步构成各层。更具体地说，这些步骤包括形成单层反光元件和形成作为该单层覆盖层的粘合层。图 3A 和 3B 表示本发明反光制品 300 制备方法的示意图。如图 3A 所示，通过将透明微球 321 瀑落在载体层 323 上而形成单层反光元件。该载体层 323 固定按要求的临时排列的微球 321。微球 321 最好尽可能紧密排列，理想的是按最紧密的六角形排列，以得到非常好的反光亮度。微球 321 可用任何方便的涂布方法如印刷法、筛分法、瀑落法(cascading)或热轧法进行排列。例如，微球 321 可部分埋入载体层中，该载体层是由纸片 325 上的加热软化聚合物衬料 324 构成。用于聚合物衬料 324 的一些聚合物例子包括聚氯乙烯、聚砜、聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯)、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

冷却时，聚合物衬料 324 固定按要求排列的微球 321。然后将镜面反光金属 326 涂在带有微球 321 的载体层 323 上，使微球 321 的暴露部分和暴露的载体层涂上镜面反光金属层 322。这种技术有利于按基本上均匀的反光方向排列反光元件 320。另外，通过涂布镜面反光金属层 326 前控制微球 321 埋入载体 323 的深度，可部分地控制反光元件 320 的尺寸(如被镜面反光金属 322 覆盖的微球 321 的表面部分所示)。

正如图 3A 进一步所示，形成镜面反光金属层 322 以后，将一层预粘合剂组合物 340(prebinder composition)涂在镜面反光金属层 322 上，形成粘合层 310。为形成粘合层 310 中含有化合物的反光制品，预粘合剂组合物 340 至少由聚合物质和第二结构形式的化合物。

预粘合剂组合物 340 和粘合层 310 可以含有高达 10 %，最好为 0.1-5 % 的化合物，以预粘合剂组合物 340 或粘合层 310 中固体重量为基准。预粘合剂组合物 340 和粘合层 310 中的聚合物质的用量可高达 99.9 %(重量)，最好为 70-99.5 %(重量)，以预粘合剂组合物 340 或粘合层 310 中固体重量为基准。为形成预粘合剂组合物，将化合物与聚合物质和任选的溶剂混合。任选的有机溶剂可以是非质子极性挥发性有机溶剂。例子包括氯仿、四氢呋喃、甲乙酮、甲苯、氯化乙烯和二氯甲烷。这些预粘合剂组合物可含有 10-75 %(重量)的固体，余量为溶剂。

将预粘合剂组合物 340 转化成粘合层 310，所用的条件(如在图 3A 所示的炉 390 中加热)使聚合物质硬化、凝固、交联或其它方式转化，并使化合物溶解于聚合物质或与聚合物质共价键合及与金属层 322 化学结合。预粘合剂组合物 340 可用如下一种或多种技术转化成粘合层 310：热凝固技术、自由基引发技术、缩合

技术、加成技术和其它键合/配位技术。转化预粘合剂组合物 340 和剥离载体层 323 后，就完成了反光制品 300 的制备。

用化合物作为涂层覆盖物制备本发明制品的一般方法与上述方法相似。如图 3B 所示，在粘合层 310(不含化合物)上形成单层微球 321 和镜面反光金属 322，及剥离载体层 323 后，将粘合层 310 的第一主表面 311 与含第一结构形式化合物的溶液 360 接触。例如可用喷涂法、刷涂法、涂布法或已知的可用另一种材料覆盖固体表面的其它物理方法将溶解于挥发性有机溶剂中的第一结构形式的化合物涂在粘合层上。该步骤使化合物与暴露在粘合层第一表面上的任何镜面反光金属相接触。在这种情况下，化合物在位于镜面反光金属层 322 和环境间的所得反光制品 300'上形成保护阻隔层 370，该阻隔层优选是膜。

就所有形式的本发明制品而言，可将任选的衬底(未标出)如网状物、织带(webbing)、织物或其它加强材料加在粘合层 310 的第二侧面 312 上，所用的方法是物理连接、用热熔粘合剂或压敏粘合剂粘接或当粘合层硬化或凝固时通过将柔性衬底掺入预粘合剂组合物中而使其嵌入粘合层中。也就所有形式的本发明制品而言，可将任选的粘合剂层(未标出)涂在粘合层 310 的第二侧面 312 上。粘合剂可用本技术领域中已知的方法涂布。用于该目的的粘合剂组合物一般是已知的，且包括热熔粘合剂、压敏粘合剂或可固化粘合剂。可剥离的脱膜衬垫可放置在粘合剂上，直至该制品被粘接到衬底上。

图 4 表示衣服的一个实施例，即带有反光制品 401 的安全马甲。虽然选用安全马甲进行演示，但本发明的衣服基本上可以是任何可穿着的及在其外表面带有反光制品的可洗制品。带有本发明反光制品的衣服制品的其它例子包括衬衫、运动衫、茄克衫、外套、裤子、鞋子、袜子、手套、皮带、帽子、套装、整体衣服、袋、背包、头盔等。

仅选择如下的实施例进一步说明本发明的特点、优点和其它细节。然而应该清楚地知道，虽然这些实施例用于这个目的，但所有的具体成分和用量及其它条件和细节不应被视为是对本发明范围的不适当的限制。

实施例

如果没有另作说明，使用如下的测试方法。

反光亮度试验

按美国防卫性公告 T987,003 所述的方法，反光亮度是用反光亮度计在约为 0.2° 的发散角和约为-4° 的入射角处测量的。定时测量每个试样中心部位的反光亮度。所得结果表示为初始反光亮度的百分数。

工业洗涤试验

制品的可洗涤性可用如下方法评价：在30015M4G型Milnor System 7洗衣机(Pellerin Milnor Corp.)中用下列洗涤剂按程序7(用于洗涤严重污染的有色织物)将一片使用本发明制品的织物洗涤指定的循环次数。每个循环约为1小时。洗衣机装有足够片数(约80)的织物(约为45厘米×75厘米)，以达到28磅负载(包括1-4片缝有或粘接有尺寸约为5×15厘米的几个(一般约为5个)本发明反光制品的织物)。洗衣机使用约68升(18加仑)温度为74℃(166℉)的水。除非另有说明，所用的洗涤剂是30克FACTOR™洗涤剂(购自Diversey Fabrilife Chemicals, Inc., Cincinnati, Ohio，它含有焦磷酸四钠、壬基苯氧基聚氧乙烯乙醇、碳酸钠和二氧化硅)和60克ORTHOSIL™(购自Elf Atochem North America, Philadelphia, Pennsylvania的pH助洗剂，据称含有40％(重量)NaOH和60％(重量)的偏硅酸钠)。定期测量每个试样中间部位的反光亮度。结果表示为指定洗涤周期数后试样保持的初始反光亮度的百分数。

制备

如下的制备为实施例1、2、3、4、5和6提供原料。

制备1

5-氨基-8-羟基喹啉的制备

5-氨基-8-羟基喹啉是通过还原8-羟基-5-硝基喹啉(购自Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin)制备的。在500毫升帕尔瓶中加入25克(0.131摩尔)的8-羟基-5-硝基喹啉后，加入250毫升冰醋酸和1克的10％钯炭。再在该瓶中充入3×10^5Pa(3个大气压)的氢气。将充有氢气的瓶连接到帕尔摇动型氢化装置上(购自Parr Instrument Co., Moline, Illinois)，并将该瓶和内容物摇动到理论吸收完全为止(约5-6小时)。氢气的理论吸收证实了硝基还原成氨基。帕尔反应器中的原来压力为0.61Mpa(88 psi)。0.24 MPa的压降表明已发生了氢气的理论吸收。将反应物过滤，用旋转蒸发器将液体浓缩成黑紫色焦油。为从5-氨基-8-羟基喹啉中除去过量的乙酸，将焦油分散在铝盘的底部。将铝盘和内容物在真空烘箱中加热约16小时，直到内容物(5-氨基-8-羟基喹啉)干燥为止。

制备2

邻苯二酚/甲醛酚醛清漆树脂的制备

将440.0克(4.0摩尔)邻苯二酚(购自James River Corp., Camas, Washington)和162克37％(2.0摩尔)甲醛水溶液加入装有桨式搅拌器、温度计、水冷却的冷凝器和加热套的1升三颈圆底烧瓶中。向烧瓶中加入400毫升去离子水后，开始搅拌。将混合物加热到50℃、75℃、85℃、最后加热到回流温度(约100℃)，各温度间隔时间为15分钟。继续回流二小时后，将溶液冷却到约60℃。加入4克(0.044

摩尔)草酸，并在 30 分钟内将温度升高到回流温度。再继续回流二小时。然后施加 50 毫米汞柱的真空。将压力逐渐降低至低于或等于 0.8 毫米汞柱，并将混合物的温度升高至 150-160 ℃。混合物在此温度和真空度下保持 30 分钟。解除真空并停止加热。将内容物倒在铝盘中并让其冷却到室温。冷却后，将形成的淡红色固体破碎成小块并储存在不透气的容器中。产量约为 450 克。傅里叶变换红外光谱表明在 3375 cm^{-1} 处特定的酚羟基和在 1515 、 1282 、 1258 和 1190cm^{-1} 处的其它特征谱带。

制备 3

5-羟甲基-8-羟基喹啉

在一个装有机械搅拌器、温度计、 HCl 导入管和通入碱阱的导出管的 1 升三颈圆底烧瓶中搅拌 101.5 克(0.7 摩尔)8-羟基喹啉(购自 Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisconsin)和 250 毫升(9.75 摩尔)浓盐酸。温热到 35 ℃时产生琥珀色溶液。向溶液中加入 250 毫升(3.3 摩尔)甲醛水溶液。这次加入不改变溶液的颜色和温度。用水和冰浴使溶液冷却到 20 ℃，向该溶液中鼓泡通入 HCl 气体 5.5 小时。温度逐渐升高至 32 ℃。 4.5 小时后开始产生黄色沉淀。将该混合物放置过夜后，进行过滤，沉淀用乙醚洗涤。将该沉淀放在装有 KOH 和 $CaCl_2$ 的真空烘箱中于 49 ℃(120 ℉)干燥过夜。干燥后得到亮黄色固体、 5-氯甲基-8 羟基喹啉盐酸盐(141.7 克，产率为 88 %)。

在带磁力搅拌器的 500 毫升 Ehrlenmeyer 烧瓶中搅拌 23 克(0.1 摩尔)5-氯甲基-8-羟基喹啉盐酸盐和 200 毫升水，得到亮黄色溶液。慢慢加入 0.7 克浓(0.2 摩尔)NH_4OH 。溶液的颜色变成琥珀色。当 pH 接近中性时，颜色消失并产生沉淀。过滤沉淀，用水洗涤，并在 105 ℃的烘箱中干燥。干燥后，得到 15.2 克(产率 87 %)的产物。

速度为 1 ℃/分的差示扫描量热法表明熔点为 134 ℃(文献值为 138-9 ℃)。用 75 毫升甲苯将粗产物重结晶。得到 10.0 克浅黄色固体，熔点为 138-9 ℃(用速度为 2 ℃/分的差示扫描量热法测量)。

实施例 1

将平均直径为 40-90 微米的玻璃微球部分埋入涂有聚乙烯的纸质载体卷材(web)中，并将铝镜面反光层涂在微球的暴露部分，产生反光元件。

按如下组分配制预粘合剂组合物。

用量(重量份)	组分
100.0	粘合材料-50 %(固体重量)VITEL™3550(线型饱和聚酯，购自 Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio)的甲乙酮/甲苯(重量比为 1 · 1)溶液

2.9	粘合材料-MONDUR™ CB75，75 %(固体重量)以甲苯二异氰酸酯加成物为主体的芳族聚异氰酸酯的乙酸乙酯溶液(购自 Miles, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania)
10.0	化合物- 5-氨基-8-羟基喹啉的环已酮溶液(10 %(重量))
0.2	催化剂- 二月桂酸二丁基锡

预粘合剂组合物按如下方法制备：先将化合物加入到 VITEL™3550 聚合物溶液中，并用手工混合。然后加入 MONDUR™CB75 粘合剂溶液，再加入催化剂。

当预粘合剂组合物充分混合时，用开槽棒涂布器(notch bar coater)将其涂布在反光元件上，湿层厚度为约 200 微米(8 密耳)，在约 66 ℃(150 ℉)干燥 5 分钟，然后在 110 ℃(230 ℉)再干燥 5 分钟。在第一层上面再涂一层相同的组合物，湿层厚度为 200 微米(8 密耳)，用作粘合剂层。

然后将所得的反光制品湿层压在聚酯织物 (S-551-060，购自 Milliken & Company, Spartanburg, South Carolina; 3.11 盎司/码^{2}聚酯织物)。将该结构物干燥，在 66 ℃(150 ℉)固化 5 分钟，再在 110 ℃(230 ℉)固化 10 分钟。让该结构物在环境条件下继续固化 2 星期后，剥离涂有聚乙烯的纸，露出玻璃珠，得到反光制品。

实施例 2

除用 5 重量份 5-氨基-8-羟基喹啉溶液外，按实施例 1 的步骤和使用实施例 1 的原料制备反光制品。所得反光制品湿层压在实施例 1 所述的聚酯织物上。

测试

按上述反光亮度测试方法进行测量，实施例 1 和 2 制品的初始反光亮度分别为 518 和 528 新烛光/米^2/勒克司(cpl)。

按上述洗涤方法洗涤实施例 1 和 2 制品所得的工业耐洗性结果列于表 1：

表 1

保持的百分反光亮度

洗涤循环次数	实施例 1(%)	实施例 2(%)
0	100.0	100.0
1	85.5	99.6
2	71.4	90.5
5	47.7	50.0
7	38.2	4.0

表 1 中的数据表明，在工业洗涤条件下洗涤后本发明的反光制品具有良好的

反光亮度保持性。

实施例 3

按实施例 1 所述的方法制备单层反光元件。预粘合剂组合物按如下组分配制。

用量(重量份)	组分
72.0	粘合材料-50 %(固体重量)VITEL™3550(末端为羟基的线型芳族聚酯，购自 Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio)的甲乙酮/甲苯(重量比为 1： 1)溶液
2.60	交联粘合材料-MONDUR™ CB75， 75 %(固体重量)甲苯二异氰酸酯加成物为主体的芳族聚异氰酸酯的乙酸乙酯溶液(购自 Miles, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania)
7.52	化合物- 邻苯二酚/甲醛酚醛清漆树脂的甲乙酮溶液(10 %(重量))
0.14	催化剂-二月桂酸二丁基锡

用开槽棒涂布器将该预粘合剂组合物涂布在反光元件上，湿层厚度为约 200 微米(8 密耳)，在约 66 ℃(150 ℉)干燥 5 分钟，然后在 110 ℃(230 ℉)再干燥 5 分钟。然后再涂一层相同的组合物，湿层厚度为 200 微米(8 密耳)，用作粘合剂层。

然后将所得的反光制品湿层压在实施例 1 所用的聚酯织物上。将该反光制品干燥，在 66 ℃(150 ℉)固化 5 分钟，然后再在 110 ℃(230 ℉)固化 10 分钟。让该结构物在环境条件下继续固化 2 星期后，剥离涂有聚乙烯的纸，露出玻璃珠，得到反光制品。

实施例 4

除用如下组分配制预粘合剂组合物外，用实施例 3 的步骤和原料制备反光制品。

用量(重量份)	组分
100.0	粘合材料-50 %(固体重量)VITEL™3550(线型饱和聚酯，购自 Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio)的甲乙酮/甲苯(重量比为 1： 1)溶液
3.0	粘合材料-MONDUR™ CB75， 75 %(固体重量)以甲苯二异氰酸酯加成物为主体的芳族聚异氰酸酯的乙酸乙酯溶液(购自 Miles, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania)
5.4	化合物- 邻苯二酚/甲醛酚醛清漆树脂的甲乙酮溶液(10 %(重量))
0.2	催化剂-二月桂酸二丁基锡

测试

按上述反光亮度测试方法进行测量，实施例 3 和 4 反光制品的初始反光亮度分别为 546 和 536 新烛光/米 ^{2}/勒克司。

按上述洗涤方法洗涤实施例 3 和 4 制品所得的工业耐洗性结果列于表 2：

表 2

保持的百分反光亮度

洗涤循环次数	实施例 1	实施例 2
0	100.0	100.0
1	99.3	98.3
5	63.2	49.4
8	28.6	16.6

表 2 中的数据表明，洗涤后本发明的反光制品具有良好的反光亮度保持性。

实施例 5

按实施例 1 所述的方法制备单层反光元件．预粘合剂组合物按如下组分配制。

用量(重量份)	组分
100.0	粘合材料-50 %(固体重量)VITEL™3550(线型饱和聚酯，购自 Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio)的甲乙酮/甲苯(重量比为 1： 1)溶液
2.9	粘合材料-MONDUR™ CB75， 75 %(固体重量)以甲苯二异氰酸酯加成物为主体的芳族聚异氰酸酯的乙酸乙酯溶液(购自 Miles, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania)
20.0	化合物- 5-羟甲基-8-羟基喹啉在环己酮中的溶液(5 %(重量))
0.2	催化剂-二月桂酸二丁基锡

用开槽棒涂布器将该预粘合剂组合物涂布在反光元件上，湿层厚度为约 200 微米(8 密耳)，在约 66 ℃(150 ℉)干燥 5 分钟，然后在 110 ℃(230 ℉)再干燥 5 分钟．然后再涂一层相同的组合物，湿层厚度为 200 微米(8 密耳)，用作粘合剂层。

然后将所得的反光制品湿层压在实施例 1 所用的聚酯织物上．将该反光制品干燥，在 66 ℃(150 ℉)固化 5 分钟，再在 110 ℃(230 ℉)固化 10 分钟．让该结构物在环境条件下继续固化 2 星期后，剥离涂有聚乙烯的纸，露出玻璃珠，得到反光制品。

实施例 6

除用 10 重量份的 5-羟甲基-8-羟基喹啉溶液以外，用实施例 5 的方法和原料制备反光材料。

测试

按上述反光亮度测试方法进行测量，实施例 5 和 6 制品的初始反光亮度分别为 567 和 545 新烛光/米^2/勒克司.

按上述洗涤方法洗涤实施例 5 和 6 制品所得的工业耐洗性结果列于表 3：

表 3

保持的百分反光亮度

洗涤循环次数	实施例 5	实施例 6
0	100.0	100.0
2	95.3	87.5
3	82.6	76.1
4	72.7	57.1
5	55.3	34.9
6	47.2	14.5
7	39.0	3.5
10	19.7	0.2

表 3 中的数据表明，洗涤后本发明的反光制品具有良好的反光亮度保留性。

实施例 7

为制备实施例 7，用溶解于甲乙酮的 10 % 邻苯二酚/甲醛酚醛清漆树脂溶液涂布在 3M Scotchlite™8910 反光织物(购自 3M 公司， St. Paul, Minnesota)，并让其在室温下干燥过夜。

家庭洗涤试验

这些实施例的家庭洗涤性(home washablity)按如下方法进行评价：洗涤足够片数的实施例 1 所述的织物(4 磅重，包括一片已贴上实施例 7 制备的反光织物的织物)。将织物片在 Maytag 洗衣机中用 40.0 克美国纺织化学师及配色剂协会(AATCC)洗涤剂洗涤指定的循环次数，洗衣机的设定如下：“常规”操作、设定“10”、重负载、普通织物和热水洗涤(110 ℉、43 ℃)、冷漂洗水循环。定时测量每个试样中间部位的反光亮度。指定洗涤循环次数后的结果以保持的初始反光亮度的百分数表示。实施例 7 的反光材料的初始反光亮度为 564 新烛光/米^2/勒克司。所得的家庭洗涤性结果列于表 4 中。

表 4

保持的百分反光亮度

洗涤循环次数	实施例 7(%)
0	100.0
1	94.0
2	99.5
3	100.9
4	100.9
5	99.1
6	98.0
7	97.5
8	97.2
9	96.5
10	95.9
15	87.6
20	79.1
25	73.8
30	70.4
35	66.1
40	60.6
45	59.8
50	56.6

表 4 中的数据表明，在家庭洗涤条件下洗涤后本发明的反光制品具有良好的反光亮度保持性。

只要不偏离本发明的构思和范围，本发明可以作各种改进和变化．因此，可以认为，本发明不受上述内容的限制，而受本权利要求书所述内容及其任何等价物的限制。也可以认为，在本申请具体公开全部要素的情况下，也可适当地实施本发明。

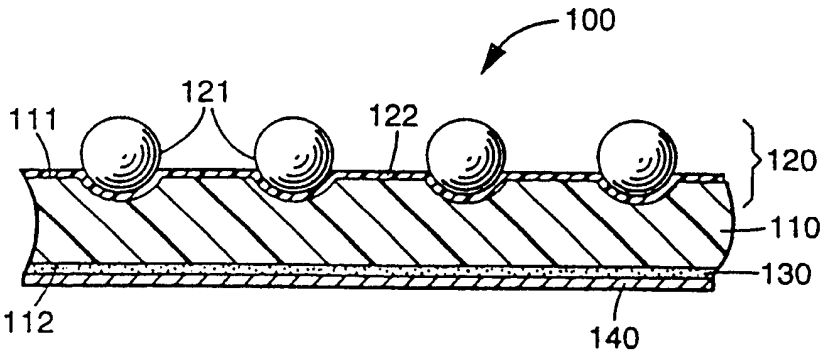

100
121
111
122
120
110
130
112
140

图 1

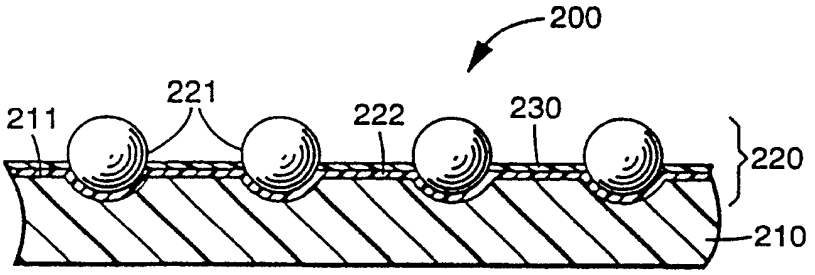

200
221
211
222
230
220
210

图 2

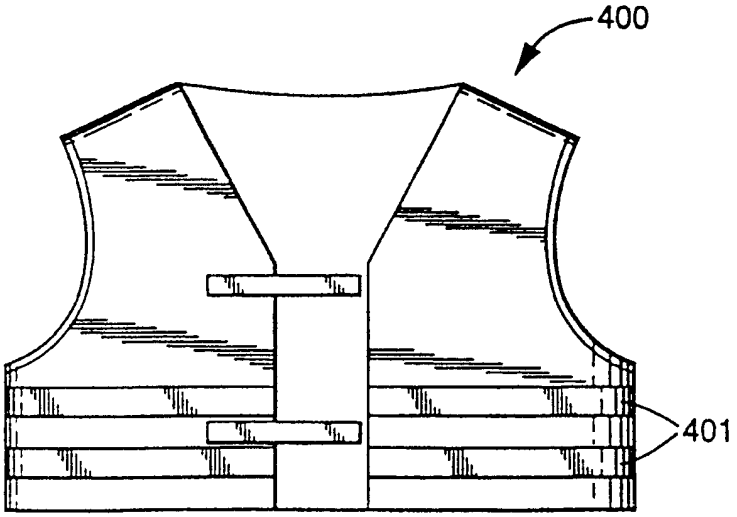

400
401

图 4

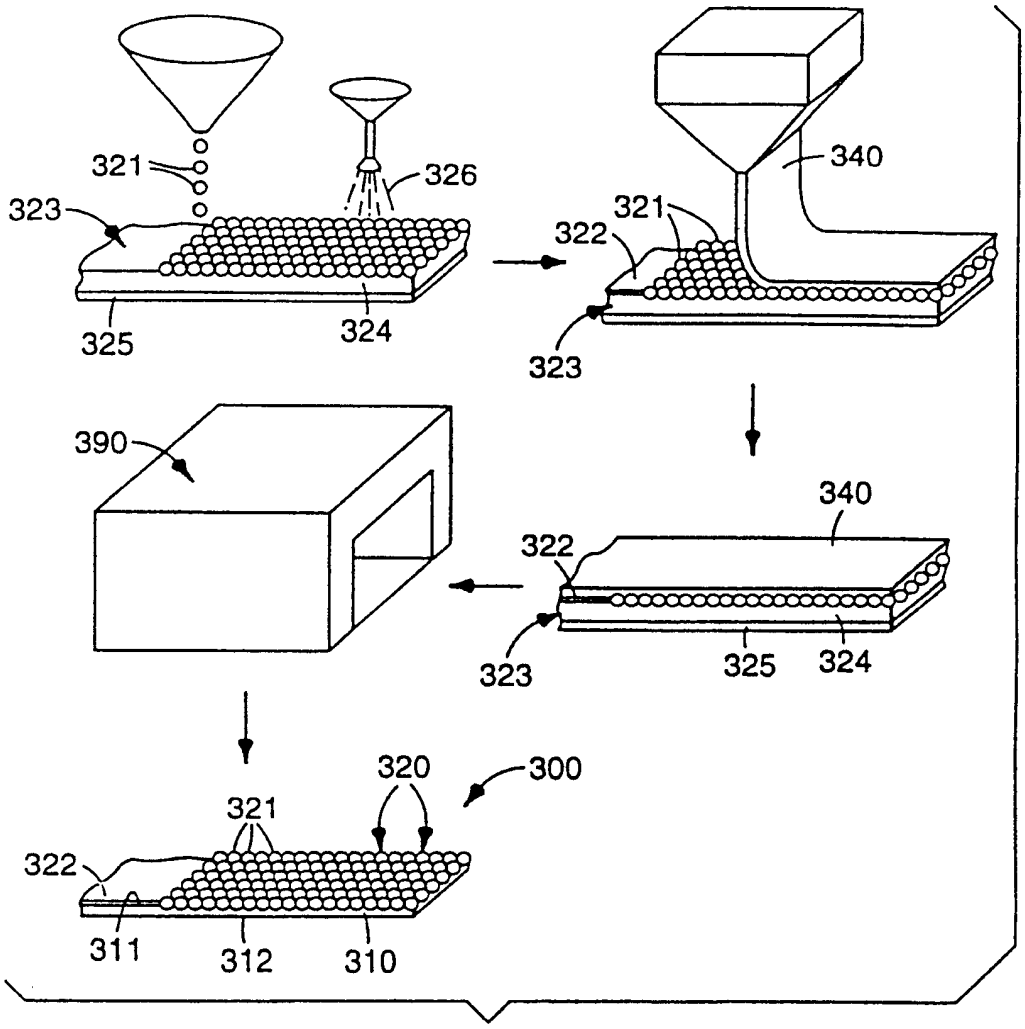

321
326
323
325
324
340
321
322
323
390
340
322
323
325
324
320
300
321
322
311
312
310

图 3A

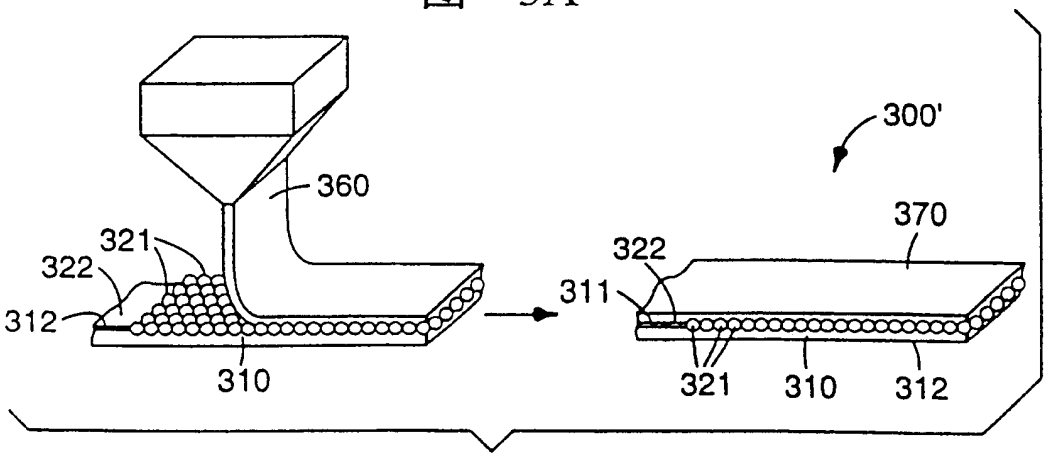

360
321
322
312
310
300'
370
322
311
321
310
312

图 3B