

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196838.9

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1083037C

[22] 申请日 1996.8.5 [24] 颁证日 2002.4.17

[21] 申请号 96196838.9

[30] 优先权

[32] 1995.9.15 [33] US [31] 08/528,727

[86] 国际申请 PCT/US96/12722 1996.8.5

[87] 国际公布 WO97/10378 英 1997.3.20

[85] 进入国家阶段日期 1998.3.9

[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

US4102562 1978.7.25 _

WO9207990 1992.5.14 _

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

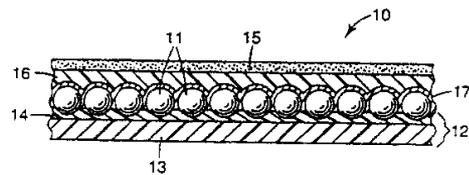
代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 逆向反光的转移片和贴花饰物

[57] 摘要

本发明涉及逆向反光的转移片和由此产生的图像，即贴花饰物。逆向反光贴花饰物包括：部分包埋在粘合剂树脂层中并从粘合剂树脂层前表面突出的光学透镜元件层，和排布在粘合剂树脂层后表面上的，包含乙烯基塑料溶胶的转移粘合剂层。制备粘合剂树脂层时所用的成分中包括异氰酸酯官能性的硬化剂和选自下组的树脂：聚酯树脂和聚氨酯树脂。



ISSN 1008-4274

权利要求书

- 1.一种逆向反光贴花饰物，其特征在于，它包括：
 - (a)部分包埋在粘合剂树脂层中并从粘合剂树脂层前表面突出的光学透镜元件层，其中粘合剂树脂层是用包括异氰酸酯官能性的硬化剂和选自下组的树脂的成分所制备的：聚酯树脂和聚氨酯树脂；和
 - (b)排布在粘合剂树脂层后表面上的，包括乙烯基塑料溶胶的转移粘合剂层。
- 2.如权利要求 1 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，粘合剂树脂层是用聚酯树脂和含有亚己基二异氰酸酯的硬化剂制备的。
- 10 3.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，该乙烯基塑料溶胶是用氯乙烯单体制备的乙烯基树脂。
- 4.如权利要求 3 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，乙烯基树脂包括用选自下组的单体制备的共聚物：氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基醚、和它们的混合物。
- 15 5.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，在光学透镜元件的包埋于粘合剂树脂层中的表面上，涂有镜面反射材料。
- 6.如权利要求 5 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，镜面反射材料包括介电质反射镜。
- 7.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，该粘合剂树脂层
- 20 含有着色剂，是透明的，而且该转移粘合剂层含有着色剂。
- 8.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，还含有遍布在粘合剂树脂层中的反光小薄片，而且粘合剂树脂层还含有着色剂。
- 9.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，它被施用于纤维基材。
- 25 10.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，当在约 168 °C 和约 2.8kg/cm²压力和 20 秒时间的条件下被层压于 65/35 的聚酯/棉混纺织物(100 克/平方米)时，它在家庭洗涤条件下洗涤 5 次之后能够保留至少约 90%最初逆向反光性。
- 11.如权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物，其特征在于，粘合树脂层以
- 30 成像方式排布于光学透镜元件上，而且以与粘合剂层图案套准的以成像方式将转移粘合层排布于粘合树脂层上。
- 12.一种衣物，其特征在于，它含有权利要求 1 或 2 所述的逆向反光贴花饰物。

13.一种制备逆向反光贴花饰物的成套组件，其特征在于，包括：

(a) 基片材料，它包含：

- (i)一载体，该载体包括耐热背衬和涂覆在背衬上的热可软化材料层；和
- (ii)部分包埋在热可软化材料中并从热可软化材料突出的光学透镜元件层；

5 (b)用于制备粘合剂树脂组合物的成分，它包含：

- (i)异氰酸酯官能性的硬化剂；和
- (ii)选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂；

其中该粘合剂树脂组合物适合以成像方式在基片材料上印刷；和

(c)适用于以成像方式印刷的、含有乙烯基塑料溶胶的转移粘合剂组合物。

10 14.如权利要求 13 所述的成套组件，其特征在于，粘合剂树脂组合物含有聚酯树脂和含亚己基二异氰酸酯的硬化剂，而乙烯基塑料溶胶是用氯乙烯单体制备的乙烯基树脂。

逆向反光的转移片和贴花饰物

5 本发明涉及逆向反光的转移片和用它产生的图像影像，即贴花饰物 (appliques)。

随着在衣服例如 T 恤衫或茄克衫上，应用装饰贴花饰物的逐渐流行，一直希望能有可使这种贴花饰物逆向反光的办法。逆向反光贴花饰物能将大部分入射光线沿产生光的方向反射回去。在夜间穿着的户外衣服上，这种逆向反光贴花饰物
10 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。

逆向反光贴花饰物通常包括一光学透镜元件层、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，它们被部分包埋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伸出。镜面反射层位于包埋在聚合物粘合
15 剂层中的透明微球部分之上，通常包括铝、银或介电质反射镜。照射到逆向反光贴花饰物前表面上的光线，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，从而沿着光源方向返回。

已经知道或提出了几种方法来制备这种逆向反光贴花饰物。一种方法是将一层玻璃微球施用于所印图案上；但是这种层状的产品是非弹性的，因而不整合于
20 (conformable) 衣物。另一种方法是将图案用丝网印刷法印在衣服上，然后当图案还是湿的时候，将微球倾落(cascading)在图案上；但是这一种方法比较凌乱，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个球面被涂成镜面的玻璃微球粒混入油墨中，并将其印刷到衣服上；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。

除了具有整合性或悬垂性从而可用于衣服之外，逆向反光贴花饰物还应能够承受洗涤条件。可洗涤的逆向反光贴花饰物的例子，公开于美国专利 No. 4,763,985(Bingham)、5,200,262(Li)、和 5,283,101(Li)。但是这些贴花饰物并不是以成像方式(imagewise)印成的贴花饰物，而且它们也不是用粘度或挥发性适合成像印刷尤其是丝网印刷的组合物制成的。此外，具有多彩图案的逆向反光贴花饰
25 物是特别受欢迎的。在美国专利 No. 4,102,562(Harper 等人)、和 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贴

花饰物的例子。多彩的、整合的和可折叠的而且在多次洗涤后逆向反光亮度丧失程度极小的逆向反光贴花饰物，是极为需要的。

Olsen 的美国专利 No. 5,344,705 和 PCT 申请 No. WO92 / 07990 中，揭示了一种逆向反光转移片材料，其包括：基片；部分包埋在该基片中的热软化层中的透明微球粒连续层；以成像方式印刷在微球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；直接印刷在微球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；以及以成像方式印刷的双组分补充树脂 (extender resin)，该补充树脂含有聚氨酯或聚酯和聚氨酯硬化剂。在补充树脂硬化之前，将粉末状的热熔粘合剂施涂于湿图像上。通过加热，该粉末状的热熔粘合剂必须融入补充树脂中。在图像干燥之后，将粉末状的热熔粘合剂从非成像区域上去除。该转移片的用法是，将其置于基件上，其中转移层面对基件，将转移层粘于基件，然后将基片和热软化层剥离掉。

所形成的转移贴花具有良好的家庭耐洗性；但是图像一般无弹性且僵硬。这种特性导致具有贴花饰物的织物被洗涤或折叠时，会发生开裂。在穿着和洗涤过程中，这些裂纹会成为图像和亮度进一步恶化的腐蚀部位和磨损部位。如果用这些方法制造的贴花饰物被用于被拉伸的基础织物上，那么图像会裂开或开裂，形成与被拉伸的织物一起移动的破碎图像块。当让织物恢复到不受力的位置时，这些图像块并不会完全合拢形成无裂纹的图像。在图像块之间的裂纹继续暴露着，并且成为洗涤腐蚀和磨损的发源部位。

美国专利 No. 4,102,562(Harper 等人)公开了比 Olsen 的贴花饰物更柔软、更柔韧的贴花饰物；但是，它们的洗涤性不好。Harper 等人的转移片包括：一基片；部分包埋在基片中的热软化层中透明微球的连续层；沉积在微球的暴露表面上的镜面反射层(典型地为介电质反射镜)；和以成像方式印刷在微球层上的图案、乙烯基塑料溶胶油墨的厚转移层(通常为着色层)。在涂覆乙烯基塑料溶胶油墨之前，在微球上涂覆一层含有硅烷的粘合促进层。该粘合促进层包含缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷(glycidoxypropyltrimethoxysilane)或聚氨酯和对聚氨酯有活性的硅烷。尽管 Harper 等人揭示，他们认为硅烷提供了乙烯基塑料溶胶油墨和玻璃珠之间的化学键，但是因为微球在仅洗涤数次之后就会脱落，所以该贴花饰物不能保持其逆向反光性。事实上，Harper 等人揭示，在仅洗涤 5 次之后，在样品衣服上的贴花饰物就损失了 60%逆向反光性。

因此，所需要的是比常规的逆向反光贴花饰物和转移片更柔软、更耐用和更便于制造的逆向反光贴花饰物，以便将这种贴花饰物应用于基材如衣物上。

本发明提供了一种逆向反光贴花饰物，它包括：部分包埋在粘合树脂层中并从粘合树脂层前表面中突出的光学透镜元件层；其中该粘合树脂层是用含有异氰酸酯官能性的硬化剂、和选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂成分所制成的；和转移粘合层，它包括排布在粘合树脂层后表面上的乙烯基塑料溶胶。为了赋予逆向反光性，光学透镜元件可在其包埋于粘合树脂层的表面上涂有镜面反射材料。或者，将反射小薄片(flake)分布在粘合树脂层中。本发明的逆向反光贴花饰物特别有利，因为在约 168 °C 和约 2.8kg/cm² 压力下 20 秒的条件被层压于 65/35 的聚酯/棉花混纺织物(100 克/平方米)并且在家庭洗涤条件下洗涤 5 次之后，它能够保留至少约 50%其最初的逆向反光性，或者在约 168 °C 和约 2.8kg/cm² 压力下 20 秒的条件被层压于 65/35 的聚酯/棉花混纺织物(100 克/平方米)并且在家庭洗涤条件下洗涤 30 次之后，它能够保留其至少约 40%最初的逆向反光性。

本发明还提供一种逆向反光贴花饰物转移片，它包括：上述的逆向反光贴花饰物和一载体，该载体包括热可软化的材料层；其中在逆向反光贴花饰物中的光学透镜元件层被部分包埋在热可软化的材料中。较佳地，粘合树脂层以成像方式将图案沉积于光学透镜元件上，而且以与粘合剂层图像套准(register)的成像方式将转移粘合层排布于粘合树脂层上。

本发明还提供了一种制备逆向反光贴花饰物的成套组件(kit)，它包括：

(a) 基片材料，它包含：

- (i) 一载体，该载体包括耐热背衬和涂覆在背衬上的热可软化材料层；和
- (ii) 部分包埋在热可软化材料中并从热可软化材料突出的光学透镜元件层；

(b) 用于制备粘合剂树脂组合物的成分，它包含：

- (i) 异氰酸酯官能性的硬化剂；和
- (ii) 选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂；

其中该粘合剂树脂组合物适合于以成像方式印刷在基片材料上；和

- (c) 适用于以成像方式印刷(imagewise printing)的、含有乙烯基塑料溶胶的转移粘合剂组合物。

成套组件的基片材料可以是蒸气涂覆的片材，它包括：一载体，该载体包括耐热背衬和涂覆在背衬上的热可软化材料层；部分包埋在热可软化材料中并从热可软化材料突出的光学透镜元件层；和涂覆在从热可软化材料中突出的光学透镜元件表面上的镜面反射材料。或者，成套组件可含有与粘合剂树脂组合物或转移粘合剂组合物一起混合的反射小薄片。

还提供了一种制备逆向反光贴花饰物的方法，该方法包括：

(a) 提供一基片材料，它包含：

- (i) 一载体，该载体包括耐热背衬和涂覆在背衬上的热可软化材料层；和
- (ii) 部分包埋在热可软化材料中并从热可软化材料突出的光学透镜元件层；

5 (b) 将粘合剂树脂组合物以成像方式印刷在基片材料上，其中该粘合剂树脂组合物是用含有下列组份的成分制备的：

- (i) 异氰酸酯官能性的硬化剂；和
- (ii) 选自聚酯树脂和聚氨酯树脂的树脂；

(c) 与粘合剂树脂组合物形成的图像套准，将含有乙烯基塑料溶胶的转移粘合剂组合物以成像方式印于逆向反光贴花饰物的转移片上。

10 图 1 是通过本发明的逆向反光转移片的一部分的放大剖视图，其中该转移片具有一含塑料溶胶的转移粘合剂层和一粘合剂树脂层；

图 2 是通过图 1 所示的逆向反光转移片的另一种例子的一部分的放大剖视图；

15 图 3 以剖视图形式，显示了层压于基材之后，将载体从图 1 所示的转移片上去除的情况。

图 4 是根据本发明转移到基材上的阐述性标志的俯视图。

20 本发明提供了逆向反光贴花饰物、带有逆向反光贴花饰物的转移片、具有转移后的贴花饰物的制品如衣物、制备贴花饰物的成套组件、制备逆向反光转移片的方法、以及将贴花饰物施用于基材的方法。本发明的贴花饰物与常规贴花饰物相比，在耐用性、柔韧性、拉伸性和可应用的基材类型等方面有显著的进步。特别优选的本发明例子是：(a) 能够再现复杂的图像而不需昂贵和复杂的“除莠”操作(即不必将不是成像区域部分的成像材料除去)；(b) 非常耐家庭洗涤条件，测量表明在多次洗涤之后仍保留大部分最初的逆向反光亮度；和(c) 非常柔软和柔韧，从而使转移后的贴花饰物与织物本身的悬垂性(drape)和柔韧性相近或相同。

25 本发明的逆向反光贴花饰物包括：宜涂有镜面反射材料的光学透镜元件(如玻璃微球)层，和含有乙烯基塑料溶胶的转移粘合剂。如本文所用的，塑料溶胶包括分散在相容的增塑剂中的极细的树脂颗粒如聚氯乙烯颗粒。它通常不含有有机溶剂。如上下文中所用的，“相容的”指树脂颗粒可与增塑剂在分子水平上共存，从而使树脂颗粒与增塑剂相互形成稳定的缔合关系。典型地，这意味着在升高的
30 温度下，树脂颗粒能够基本上溶解于增塑剂中。较佳地，树脂颗粒的溶解度参数 δ (它是实验确定的特性(即 $[(L-RT)/(M/D)]^{1/2}$ ，其中 L 是气化潜热，R 是气体常数，T 是绝对温度，M 是分子量，以及 D 是密度))为增塑剂溶解度参数的约 2 个

单位(MPa^{1/2})之内。对于溶解度参数的进一步论述，可参见 J.A. Brydson,《塑料材料》(Plastics Materials), 第 5 版, Butterworths, London, p75-84 和 125-126(1989)。

5 在用于本发明的塑料溶胶中，树脂颗粒一般其粒径为约 0.5-150 微米。如果树脂颗粒的粒径为约 0.5-2 微米，那么它通常被认为是“分散型”树脂。如果树脂颗粒的粒径为约 10-150 微米，那么它通常被认为是“补充型”树脂。典型的组合物包括约 60-100 份分散型树脂、约 0-40 份补充型树脂和约 30-100 份增塑剂。典型地，塑料溶胶为糊剂形式，当因树脂颗粒被增塑剂溶剂化而导致其被加热时，它会凝胶化。

10 一般，因为塑料溶胶为糊剂形式，所以对于以厚涂层形式施用特别有利，尽管它们始终适合用于印刷。此外，它们还可以以不含有机溶剂的形式被印刷，并且在短时间加热的情况下凝胶化。这种凝胶状态由颗粒部分溶解于增塑剂中以及颗粒的部分聚结(coalescence)所造成，从而形成非常软弱的图像，该图像一般是干得可以触摸并且能够承受轻轻的摩擦而不会被弄污。一旦处于凝胶状态，那么在层压过程中进一步施加热会导致凝胶化的塑料溶胶暂时软化和流动和/或透过
15 基材如织物。在该过程中，颗粒被增塑剂进一步溶解，并且一旦冷却它们就融合成硬而坚实的图像。

大量不同的乙烯基塑料溶胶，可用作本发明逆向反光贴花饰物和转移片中的转移粘合剂。可以使用均聚物树脂塑料溶胶和共聚物树脂塑料溶胶。均聚物树脂是用单一的单体单元如氯乙烯聚合而成的颗粒，而共聚物树脂是用单体混合物聚
20 合而成的颗粒。一种优选的树脂类型是用氯乙烯单体制备而得的树脂。也可使用用氯乙烯与选自下组的单体所形成的共聚物：乙酸乙烯酯、马来酸酐、马来酸、马来酸酯、乙烯基醚、丙烯酸、丙烯酸酯、及其混合物。含羧基的单体单元的共聚物会更牢固地粘合于玻璃和金属表面；但是它们也难以操作，因为它们非常粘。因此，它们不能轻易地以成像方式印刷，因而对于用于本发明而言是较差的
25 乙烯基塑料溶胶。此外，与用均聚物塑料溶胶制得的贴花饰物相比，使用含羧基的单体单元的共聚物而获得的其耐洗涤性方面的改善程度远小于本发明所实现的改善程度。因此，优选的乙烯基树脂种类是用选自下组的单体制备的：氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯基醚及它们的混合物。一种特别优选的乙烯基树脂是用氯乙烯和选自下组的单体制备的：乙酸乙烯酯、乙烯基醚及它们的混合物。

30 适用于乙烯基塑料溶胶(可用作本发明的转移粘合剂)中的大量不同的增塑剂，包括非挥发性有机液体。可与乙烯基树脂颗粒相容的增塑剂的典型种类包括(但并不限于)：对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯和邻苯二甲酸酯，它们的非限定性

例子包括邻苯二甲酸丁基苄基酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、和邻苯二甲酸二(十三烷基)酯；己二酸酯，其非限定性例子包括己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、和与直链的 C₆-C₁₀ 醇形成的己二酸酯；壬二酸酯，其非限定性例子包括壬二酸二辛酯和壬二酸二异辛酯；癸二酸酯，其非限定性例子包括癸二酸二辛酯；偏苯三酸酯，其非限定性例子包括偏苯三酸三辛酯和偏苯三酸三异壬酯；通过用乙二醇对二元酸进行酯化而得到的、分子量为约 1,000-10,000 的聚合物型增塑剂；磷酸酯，其非限定性例子包括磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯基二苯基酯和磷酸辛基二苯基酯；以及环氧化物，其非限定性例子包括环氧化的豆油。这些材料可以单独使用或组合使用，而且通常是可购得的。例如，邻苯二甲酸二异壬酯可从 Exxon Chemical Co., Houston, TX 以商品名“JAYFLEX DINP”购得；己二酸二(2-乙基己基)酯可从 Aristech Chemical Co., Pittsburgh, PA 以商品名“PX-238”购得；偏苯三酸三辛酯可从 Aristech Chemical Co., 以商品名“PX-338”购得；磷酸三甲苯酯可从 FMC Corporation, Philadelphia, PA, 以商品名“KRONITEX TCP”购得；而环氧化的豆油可从 Aristech Chemical Co., 以商品名“PX-800”购得。

如上所述，可以通过将至少一种乙烯基树脂与至少一种相容的增塑剂混合，而制得合适的乙烯基塑料溶胶。尽管本发明人并不希望局限于任一特定的理论，但是增塑剂易于软化乙烯基树脂并降低其加工温度。因此，乙烯基塑料溶胶通常可在低至约 150 °C 的温度下融合，这对于使用本发明的贴花饰物是有利的。合适的塑料溶胶也可从市场上购得。

塑料溶胶还可含有添加剂，如热稳定剂、填料、着色剂、挥发性稀释剂等。热稳定剂，如可从 Synthetic Products Company, Cleveland, OH 以商品名“S-1861”和“1528”获得 Ba-Cd-Zn 稳定剂，有助于防止因加工中受热而造成的聚合物降解。如果使用热稳定剂，其用量通常为约 0.5-5 重量份，按 100 份乙烯基树脂计。在塑料溶胶配方中可加入表面活性剂，如从 Byk-Chemie, USA, Wallingford, CT 以商品名“BYK 3105”和“BYK4010”获得的种类，以便调节粘度并且有助于在一段时间内保持所需粘度的稳定。如果使用表面活性剂，其用量通常为约 0.1-3 重量份，按 100 份乙烯基树脂计。可以加入着色剂，即染料或颜料，以便赋予不透明性、颜色或耐候性，比如可从 Penn color Co., Doylestown, PA 以商品名“81Y312”、“81S284”和“81R278”购得的种类。如果使用着色剂，其用量通常为约 0.5-5 重量份，按 100 份乙烯基树脂计。填料，如白垩、粘

土、氧化硅等，也可存在于塑料溶胶配方中，以便降低成本、提高粘度、或调节导电、粘着或磨损性能。如果使用填料，其用量通常为约 50 重量份之内，按 100 份乙烯基树脂计。还可以含有粉末状或液态的增粘剂，以改善图像层对基底的粘合性。它们可以是热熔融粉末型，如聚酰胺或聚酯热熔融粘合剂。或者它们是液态树脂型如异氰酸酯树脂、环氧树脂或蜜胺。如果使用粉末状或液态的增粘剂，其用量通常为约 0.5-5 重量份，按 100 份乙烯基树脂计。这些类型添加剂中的每一种都对塑料溶胶的具体用途提供某种好处。

市售的乙烯基塑料溶胶例子包括：Union Ink Company, Inc., Ridgefield, N.J. 以商品名“PLUS 9090”出售的；Flexible Products company, Kennesaw, GA 的以商品名“TRANSFLEX 10210TF”出售的品种；Plast-O-Meric SP, Inc., Sussex, WI. 的以商品名“SX 864A”、“SX 864B”、“SX 864C”、“SX 864D”、“SX 874A”、“SX 874B”、和“SX 863”出售的种类。所有这些都含有均匀分散在增塑剂如邻苯二甲酸酯中的乙烯基颗粒。尽管这些乙烯基塑料溶胶是无色的，但也可购得类似的含有着色剂的种类。

一般，塑料溶胶尤其是乙烯基塑料溶胶对玻璃、金属、金属氧化物或氢氧化物、或者介电金属配合物的粘合性并不好。因此，在逆向反光贴花饰物中将乙烯基塑料溶胶直接用在涂覆的玻璃微球上，常常会导致耐洗涤性差。本发明提供了一种方法，它涉及使用双组分树脂系统的粘合剂层，该双组分树脂系统是用包括聚酯树脂或聚氨酯树脂以及异氰酸酯官能性的硬化剂(常被简称为“异氰酸酯”硬化剂)的成分制备的。该异氰酸酯官能性的硬化剂通过使树脂交联而改善了树脂系统的性能。如果异氰酸酯官能性的硬化剂被排除在粘合剂树脂组合物之外，那么形成的图像就不具有令人满意的强度和耐久性。图像一般会因温和的摩擦而被破坏，而且在家庭洗涤几次之后便会很快地丧失其逆向反光亮度。下面详细描述用于粘合剂树脂层的双组分树脂系统。

已发现，逆向反光贴花饰物和具有它们的衣物在重复洗涤之后，表现出令人吃惊的对逆向反光亮度的保留程度。该有利结果，是通过将乙烯基塑料溶胶粘合于光学透镜元件上，使逆向反光元件的耐丢失性提高而获得的。因此，具有本发明的逆向反光贴花饰物的制品可以比以往清洗更多次数，而且可能并仍然保持所需的逆向反光性能。

当在约 168 °C 和约 2.8kg/cm² 压力下 20 秒的条件被层压于 65/35 的聚酯/棉花混纺织物(100 克/平方米)时，本发明的逆向反光贴花饰物在家庭洗涤条件下洗涤 5 次之后能够保留至少约 50%，较佳地至少约 75%，更佳地至少约 90%的最初逆向

反光性。类似地，当在约 168 °C 和约 2.8kg/cm² 压力下 20 秒的条件被层压于 65/35 的聚酯/棉花混纺织物(100 克/平方米)时，本发明的逆向反光贴花饰物在家庭洗涤条件下洗涤 30 次之后，能够保留至少约 40%，较佳地至少约 50%的最初逆向反光性。如本文所用，“最初的逆向反光性”指在洗涤之前层压贴花饰物的逆向反光性。如本文所用，“家庭洗涤条件”指在实施例章节中所描述的程序。简而言之，这包括在 Maytag LS7804 型全自动洗衣机(“常规”织物(设定为 10)；“大”量；和“热/冷”温度，其中最初水温为约 43 °C)中对每个样品连续洗涤 5 个循环，每个循环中加入 40 克标准洗涤剂。在每 5 个洗涤/漂洗循环之后，每个试样在 Maytag LS7804 型干衣机中滚筒干燥，直至全部衣物被干燥(温度为 60 °C，“常规”织物)，然后关闭热源并在 5-10 分钟的冷却时期内滚动。

本发明的贴花饰物还表现出显著的柔韧性和拉伸性。例如，当进行下面实施例章节中所述的柔韧性测试时，与用相同粘合剂树脂但用粉末状热熔融转移粘合剂相比，本发明的贴花饰物表现出大得多的与水平形成的偏转角(至少为约 3 倍大)。此外，当进行下面实施例章节中所述的拉伸测试时，与用相同粘合剂树脂但用粉末状热熔融转移粘合剂相比，本发明的贴花饰物在检测到裂纹、针孔等之前表现出大得多的拉伸性。一般，在观察到裂纹、针孔等之前，可拉伸本发明的贴花饰物使其尺寸增加至少 100%。

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' 都包括：以微球 11 形式排布(disperse)在载体 12 上的光学透镜元件层，载体 12 包括耐热背衬 13 和热软化层 14。微球 11 被部分地和可释放地(releasably)包埋在热软化层 14 中。因此，具有热软化层 14 和微球 11 的背衬 13 被称为“基片材料”。在具有微球 11 的基片材料的一侧上，是含有塑料溶胶的转移粘合剂层 15。沉积在转移粘合剂层 15 和微球 11 之间的是粘合剂树脂层 16。粘合剂树脂层 16 改善了转移粘合剂层 15 中材料对微球 11 的粘合性。

这种逆向反光转移片的使用是这样的：将其置于基材上(将粘合剂层面对基材而放置)，通过加热而将转移粘合剂层粘于基材，然后将背衬和热软化层剥离掉。这样便留下了层压于基材上的逆向反光贴花饰物。它包括部分包埋并从粘合剂树脂层的前表面(“前”指贴花饰物背对基材的一面)突出的光学透镜层，以及位于粘合剂树脂层的后表面上的转移粘合剂层。

背衬 13 宜用暴露于 210 °C 以内温度时不熔融或基本上不降解的材料制成。合适的耐热材料例子包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和克拉夫特(Kraft)纸(牛皮纸)。一

5 般，当微球上涂覆铝层时使用聚对苯二甲酸乙二醇酯，而当微球上涂覆介电物质时使用牛皮纸，尽管对于光学透镜元件上两种涂层可以使用它们中的任一种背衬材料。热软化层 14 是牢固和不发粘的，从而在粘贴贴花饰物过程中可以将光学透镜元件轻易地与它分开。较佳地，它是用在至少约 95 °C 的温度下会软化的材料制成的。合适的热可软化材料的例子包括：蜡、(聚)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。

10 术语“光学透镜元件”指能够改变光线方向的独立的元件，与镜面反射材料组合时，可使一部分入射光线被逆向反射。光学透镜元件宜用基本上透明的材料制成，以便使逆向反射的入射光线量最大。如本文所用，“透明”指能够让光线透射。较佳地，光学透镜元件是用能够透射可见光谱(约 400-700 纳米波长)中入射光线的至少约 80%强度的材料制成。更佳地，光学透镜元件是用能够透射可见光谱中光线的至少约 90%强度的材料制成。光学透镜元件一般用玻璃制成，尽管也可以使用非玻璃质的陶瓷组合物或合成树脂。玻璃和陶瓷光学透镜元件是优选的，因为它们更硬而且更耐用。一般，光学透镜元件基本上是无色的，但是如果需要它们可以带有色彩或颜色。

20 光学透镜元件可以是微球，它们的形状宜大体为球形以便基本上一致而有效地逆向反射。一般适用于本发明的微球其直径为约 30-200 微米，较佳地约 60-100 微米，而且更佳地为约 40-90 微米。直径小于 30 微米的微球易造成低水平的逆向反光，而大于约 200 微米的微球会导致不良的织物质地和/或柔韧性。较佳地，微球的尺寸应基本上是均匀的，即直径差为约 25%之内。较佳地，这些微球的折射率为约 1.7-2.0。可用于本发明的微球例子公开于例如美国专利 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)中。

25 参见图 1 和 2，微球 11 以紧密靠近的方式被填塞。较佳地，它们尽可能紧密地以最紧密的六角形排列方式填塞，以实现高逆向反光亮度。它们通常以热法被包埋在热可软化的层 14 中，深度为其直径的约 25-50%，较佳地为约 40-50%。这可以用各种方法实现，例如将载体 12 和微球层 11 通过设定于例如约 95-135 °C 的隧道式窑(oven)。

30 本发明的贴花饰物的逆向反光性能是以两种通用方法中一种提供的。参见图 1，一种这样的方法涉及使用涂覆在微球 11 上的镜面反射材料(如镜面反射金属或介电质反射镜)层 17。此处，具有热可软化层 14 以及带镜面反射材料层 17 的微球 11 的背衬 13 被称为“蒸气涂覆片材”。在该例子中，镜面反射材料仅涂覆

在微球从热可软化层上突出的表面上。因此，当贴花饰物被粘贴在基材上时，微球的后表面(包埋在粘合剂树脂层中的表面)就涂有镜面反射材料。

参见图 2，另一种方法涉及使用分布在粘合剂树脂层 16 中的逆向反光小薄片(flake)18。此外，或者作为另一种选择(尽管这是较不佳的)，可以将逆向反光小薄片分布在转移粘合剂层中。这样，在这些例子的任何一种情况下，微球没有涂覆镜面反射材料，而且其上涂覆(或以成像方式印)有粘合剂树脂和转移粘合剂的基片材料不含有任何镜面反射材料。相反，镜面反射材料与粘合剂树脂相混合，例如在施涂于基片材料之前进行混合。但是应理解，逆向反光小薄片可以与涂有介电质层的光学透镜元件一起使用。

10 参见图 1，可使用各种不同的金属来提供镜面反射层 17。其中包括元素形式的铝、银、铬、金、镍、镁等，以及它们的混合物。在某些例子中(比如对于铝)，其中至少一部分金属可以是金属氧化物和/或氢氧化物的形式。铝和银是优选的用于逆向反光层的金属，因为它们会提供最高的逆向反光亮度。更优选的是铝，因为当粘附于玻璃光学元件时，它一般会提供更佳的耐洗涤性。金属涂层可用真空或化学沉积法或无电镀法形成。金属层应足够厚以便反射入射光线。典型地，
15 反射金属层厚约 50-150 纳米。

作为反射金属层的替代，或者除了反射金属层之外，可以将介电质反射镜(dielectric mirror)用作镜面反射材料。介电质反射镜可与已知的介电质反射镜相类似，比如在美国专利 No. 3,700,305(Bingham)和 4,763,985(Bingham)中公开的种类。这样的镜典型地包括多个由至少 2 种不同介电质材料构成的层。当使用介电质反光镜时，光学透镜元件一般具有一折射率 n_2 ，并且在其上排布有一层或多层折射率为 n_1 的透明材料，透明材料层的另一面与一层或多层折射率为 n_3 的材料接触，其中 n_2 和 n_3 都有比 n_1 大或小至少 0.1，更佳地至少 0.3 的折射率。透明材料层一般的光学厚度对应于约 380-1000 纳米波长范围内约 1/4 光波长的奇数倍
25 (1,3,5,7...)。因此，或者 $n_2 > n_1 < n_3$ 或 $n_2 < n_1 > n_3$ ，而且在透明层两侧的材料折射率可以是都高于或都低于 n_1 。当 n_1 同时高于 n_2 和 n_3 时， n_1 更佳地为约 1.7-4.9，而 n_2 和 n_3 更佳地为 1.2-1.7。相反，当 n_1 同时低于 n_2 和 n_3 时， n_1 更佳地为约 1.2-1.7，而 n_2 和 n_3 更佳地为 1.7-4.9。介电质反射镜宜包含具有更迭的折射率序列的一排毗邻的材料排列(array)，其中至少一个为层状形式。在一个优选例子中，
30 毗邻的材料排列有 2-7 层，更佳地为 3-5 层，并与透镜元件相邻。介电质反射镜可提供非常好的逆向反光性，尽管它一般并没有反射金属层那样有效，除非使用大量数目的层。此外，介电质反射镜比反射金属层更易被洗涤掉。

有许多化合物可用于提供具有所需折射率的透明材料，其中有：高折射率材料如 CdS、CeO₂、CsI、GaAs、Ge、InAs、InP、InSb、ZrO₂、Bi₂O₃、ZnSe、ZnS、WO₃、PbS、PbSe、PbTe、RbI、Si、Ta₂O₅、Te、TiO₂；低折射率材料如 Al₂O₃、AlF₃、CaF₂、CeF₃、LiF、MgF₂、Na₃AlF₆、ThOF₂、全氟丙烯和 1,1-二氟乙烯的弹性共聚物等。其他材料在 Thin Film Phenomena, K.L. Chopra, 第 750 页, McGraw-Hill Book Company, New York, NY(1969)中有描述。一种优选介电质反射镜含有接续的冰晶石(Na₃AlF₆)和硫化锌层。

另一种制备本发明逆向反光贴花饰物的方法包括使用分布在粘合剂树脂层中的反射小薄片，这在下面有更详细的描述。参见图 2，反射小薄片 18 显示位于粘合剂树脂层 16(没有按尺寸表示)中。反射小薄片宜为金属小薄片，如铝、青铜或金小薄片，或者是似珍珠质的颜料颗粒，如在美国专利 No. 3,758,192(Bingham)中所公开的珠光颜料。反射小薄片的尺寸极小。因为反射小薄片比微球小得多，所以它们通常能适从于微球表面。较佳地，反射小薄片是椭圆形的而不是正方形的。合适的铝小薄片可从 A. Van Lerberghe, Elleboogstraat 7,8500 Kortrijk, Belgium, 以商品名“MIRAL”获得。多种其他的铝糊剂和粉末是相当合适的，包括例如可从 Silberline Manufacturing Co., Inc., Tamaqua, PA 以商品名“SUPER FINE P”和“ETERNABRITE 601-1”，以及从 Obron Atlantic, Painesville, Ohio 以商品名“CHROMAL X”、“PCR 212”、“PCA 501”获得的种类。

参见图 1，从热可软化层 14 上突出的微球表面有粘合剂树脂层 16 和位于其上面的转移粘合剂层 15，从而构成一逆向反光贴花饰物。如上所述，转移粘合剂层含有乙烯基塑料溶胶。转移粘合剂层 15 具有足够的厚度，以便粘合于微球和粘合于基底而不使贴花饰物变硬。因此，厚度可以随着微球直径和基底的类型而变化。例如，欲在将设计图案转移至织物基底时使用片材 10，那么在转移粘合剂层 15 时应有足够的材料可以渗透到织物中从而将转移的粘合剂附着在织物上。典型地，转移粘合剂层 15 的厚度为约 1-250 微米，较佳地为 50-150 微米。

如果逆向反光贴花饰物是特定图像的形式，那么粘合剂树脂层和转移粘合剂层一般是通过以成像方式“印刷”(如丝网印刷)粘合剂组合物而形成的。因此，仅有一部分光学透镜元件层会被粘合剂树脂层和转移粘合剂层所覆盖。术语“印刷”或“印制”意味着包括各种不同的具体成像方式：用手或机械进行涂覆，或常见的机械或电子方法，包括喷涂、印刷、平版印刷、筛网印刷、手工印花或其它合适的涂覆方法。粘合剂组合物被印刷在具有或不具有反射层的粘合剂树脂层上，该粘合剂树脂层改善了粘合剂组合物与光学元件的粘合性。

参见图 1 和 2，如果乙烯基塑料溶胶转移粘合剂被直接涂在光学透镜元件，或涂在光学透镜元件上的镜面反射层上，而且贴花饰物被层压于织物上，那么一旦洗涤织物(通常洗涤 10 次)则贴花饰物的逆向反光亮度就显著下降。典型地，在用实施例章节中所述的程序洗涤 10 次之后，保留的亮度小于约 25%最初亮度。

5 这是因为塑料溶胶不能很好地粘合于介电质材料中所用的玻璃、金属、金属氧化物或氢氧化物、或金属复合物(一个例外情况是羧基化的乙烯基塑料溶胶；但是，它们一般太粘而不能用于以成像方式印刷的操作)。然而，当塑料溶胶被涂覆在用聚酯或聚氨酯以及异氰酸酯官能性的硬化剂制备的粘合剂树脂上时，就大大改善了家庭耐洗性。

10 粘合剂树脂 16 具有适合以成像方式涂覆的粘度，而且可很好地适从于微球。在丝网印刷领域中它常被称为“油墨”(ink)、“补充剂基质”、“清料”(clear)或“混合清料”，通常被用于扩展较昂贵的有色油墨的使用。此处所用的粘合剂树脂是双组分树脂组合物，它是用包括聚酯树脂或聚氨酯树脂和异氰酸酯官能性的硬化剂的成分制备的。尽管它被称为“双组份”树脂，但是它可含有其他组份
15 如缓凝剂、稀释剂和有机溶剂。

合适的聚酯树脂包括(但并不限于)：用苯二甲酸异构体；2,2-二甲基-1,3-丙二醇；1,6-己二醇,和三羟甲基丙烷制备的、重均分子量为 30,000 的聚酯。这是特别有利的，因为它们可很好地粘合于微球表面。合适的聚酯例子有：从 Sericol Group Limited, Westwood Road, Broadstairs, Kent CT10 2PA, UK，以商品名
20 “NYLOBAG”或“NYLOTEX”获得。合适的双组份氨基甲酸酯树脂可从 Naz-Dar/KC,Lenexa, KS 以 No. 223900 获得。

合适的异氰酸酯官能性的硬化剂包括(但并不限于)：甲苯二异氰酸酯、亚甲基二(苯基二异氰酸酯)、亚己基 1,6-二异氰酸酯和亚己基二异氰酸酯。一种合适的异氰酸酯官能性的硬化剂可从 Sericol Group Limited, Westwood Road, Broadstairs,
25 Kent CT10 2PA, 英国，以商品名“NB386”(亚己基二异氰酸酯)获得，或者从 Naz-Dar/KC,Lenexa, KS 以“NB 70”获得。用于粘合剂树脂组合物的硬化剂数量一般由所需的贴花饰物性质确定，这可由本领域技术人员轻易地确定。对于通用目的，可以使用粘合剂树脂组合物总重量约 2-5 重量%(wt%)的硬化剂。提高硬化剂的水平会导致更硬的贴花饰物，从而与那些具有低浓度硬化剂的贴花饰物相比，
30 会更易发生开裂和柔韧性更低。然而，如果使用低于约 2 重量%的硬化剂，形成的贴花饰物会没有足够的粘合力来承受摩擦和洗涤。

粘合剂树脂组合物一般含有一种或多种有机溶剂，如石脑油、萘、2-丁氧基

乙醇等，例如它可与例如聚酯或聚氨酯树脂一起提供。取决于图像或气候的要求，粘合剂树脂还可含有合适的缓凝剂和/或稀释剂。稀释剂一般被用于延缓挥发性粘合剂树脂组份的蒸发。这对于在炎热的气候下进行丝网印刷是特别需要的。典型地，缓凝剂是这样的有机溶剂，它不与粘合剂树脂组合物的各组份反应并且沸点高于粘合剂树脂中已有的溶剂。合适的缓凝剂是轻芳香石脑油(石油)。稀释剂一般被用于调节粘合剂树脂组合物的粘度。典型地，稀释剂是不与组合物的各组份反应的有机溶剂。一种合适的稀释剂是乙二醇一丁基醚乙酸酯。印刷领域的技术人员通常可轻易地确定在粘合剂树脂组合物中所需的缓凝剂和/或稀释剂的数量。

5 10 转移粘合剂组合物和粘合剂树脂组合物通常以反图像方式印刷在光学透镜元件层上，该光学透镜元件层从载体上的热可软化材料层上突出，从而当贴花饰物被转移至基材上时形成正图像。使用双步骤的印刷过程，其中转移粘合剂组合物被套准地印刷在粘合剂树脂组合物形成的图像上。“套准”指图像基本上正好重迭使得它们基本上相互对齐。

15 具体地，在这样的双步骤过程中，在将粘合剂树脂印刷在光学透镜元件上之后，应干燥约 2 小时，较佳地至少约 12 小时，更佳地至少约 24 小时。在此期间，异氰酸酯官能性的硬化剂与树脂交联而溶剂发生蒸发。随后，将转移粘合剂组合物印刷在粘合剂树脂组合物形成的图案上，接着干燥，这通常是在窑中，较佳地是在隧道式窑中进行，使得构成图像的整体厚度的膜温度升到至少约 80-120 °C。典型地，这需约 10-20 秒。形成的干材料是“凝胶”状态，并且具有足够的内部凝聚力从而可以进行操作而不会有损坏。但是，这仅仅是朝其最终的融合状态进行了一部分，最终的融合状态是在将贴花饰物粘于基材时形成的。在将贴花饰物层压于基材时，使用约 150-190 °C 的温度约 5-30 秒。

25 例如用本发明的转移片而贴于衣物的贴花饰物，较常规的逆向反光贴花饰物有改进，因为更易制造，更具柔韧性和拉伸性，而且表现出更佳的耐洗涤性。例如，使用塑料溶胶转移粘合剂可消除使用笨重而麻烦的粉末转移粘合剂，这类粘合剂难以控制，难以收拾干净而且对操作者的身体而言可能是刺激剂。不使用粉末状转移粘合剂，还避免了在印刷之后对非成像区域的多余粉末进行刷除的工艺步骤，而且还消除了在刚刚上去的转移物上对留在成像区域的粉末转移粘合剂进行熔融的工艺步骤。

30 着色剂，如颜料和染料，可以被包含在转移粘合剂层、粘合剂树脂层或两者中。当使用介电质蒸气涂覆的片材时，在转移粘合剂层中的着色剂是优选的；而

当使用小薄片作为镜面反射材料时，优选的是在粘合剂树脂层中的着色剂。然而，当着色剂位于转移粘合剂层时，粘合剂树脂层一般是透明的。可以进行各种不同的更动，尤其对于多色彩的贴花饰物。本领域的技术人员知道，可仅用一层此处所述的塑料溶胶转移粘合剂层便可制备各种不同的多彩贴花饰物。例如，可用此处所述的塑料溶胶转移粘合剂来制备美国专利 No.5,344,705(Olsen)中所述的多层贴花饰物。如果需要，可通过逐次印刷(一般是以成像方式进行的丝网印刷)和在粘合剂层上干燥各种有色粘合剂组合物，而形成转移粘合剂层。换言之，转移粘合剂层 15(图 1 和 2)可包括多种不同颜色，一种颜色对应于多彩图案中的一种颜色，并严格按套准方式与粘合剂层形成的相应图像部分对齐。或者，它可在一层中含有多种不同颜色，这些颜色混合在一起形成“混杂”色，每块图像着色区域是由一独立印刷和凝胶化的粘合剂组合物形成的。这样便可不印刷 2 层具有不同颜色的重迭层，就可做到“混杂”色。

其他添加剂，如填料、热稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、流动调节剂、增塑剂、和弹性体，也可加入到粘合转移层和/或粘合剂树脂层中。这些添加剂的选择，由多种工艺和耐久性因素确定；然而，耐洗涤性是特别重要的因素。

本发明的贴花饰物可通过热和压力而转移至织物或其他基材上。贴花饰物可贴于各种织物上，如棉织物、聚酯织物、棉/聚酯混纺织物、含有“LYCRA”纤维的织物、以及耐火织物如“PBI/KEVLAR”和“NOMEX”织物。本发明的贴花饰物还可贴于乙烯基树脂表面和其他类似塑料的材料上，例如卡车侧面、污泥挡板和防护衣服上。它们可直接贴于衣物上，或者例如先转移至纤维基材上，然后按需要将该织物缝在衣物上。

在典型的应用中，放置好转移片使图像面对选定的基材并与之接触，然后将它们置于热层压设备中。典型的层压条件是：温度约 150-190 °C，压力约 0.7-4.2kg/cm²，时间约 5-30 秒。之后，让结构物冷却至室温，然后将载体材料从贴花饰物上去除，如图 3 所示。

尽管本发明的逆向反光片最好包括以成像方式印成的贴花饰物，但是它也可以是在上面没有具体图像的卷材(roll goods)的形式。可用刮刀式涂布机或其他涂覆装置将用于以成像方式形成逆向反光图像的同样的组份，涂覆在载体上，以形成逆向反光卷材。

本发明还提供了一种用于制备本发明逆向反光贴花饰物转移片的成套组件。典型的成套组件包括：基片材料(如具有背衬和热可软化材料的载体，其中光学透镜元件被包埋在热可软化材料中)、粘合剂树脂组合物(如异氰酸酯官能性的硬化

剂和聚酯，它们被装在分开的容器中，使得它们能在施用于基片材料之前被立刻混合)、以及转移粘合剂组合物(如氯乙烯塑料溶胶)。贴花饰物的逆向反光性能可以用光学透镜元件上的涂层形式提供，或者以单独容器中的反光小薄片(与粘合剂树脂组合物或转移粘合剂组合物混合)形式提供。

5

实施例

逆向反光亮度测试

用标准化测试法 ASTM E 810-93b(1993)测量逆向反光系数 R_A ，以坎德拉/勒克司/平方米(cd/lux/m^2)表示。在 ASTM E 810-93b 中使用的人射角为 -4° ，观察角是 0.2° 。

10

耐家庭洗涤性测试

对在上面有层压试样的织物进行一系列的家庭洗涤测试，其中每个试样进行表中所示次数的洗涤循环。每个试样在 Maytag LS7804 型全自动洗衣机中连续洗涤 5 个循环，其中设定为：“常规”织物(设定于 10)；“大”量；和“热/冷”温度。洗衣机被连于一温控水源，该水源提供的最初水温为约 43°C 。每个循环中使用 40 克标准洗涤剂，该洗涤剂是从 American Association of Textile Chemists and Colorists(AATCC) Technical Center, P.O. Box 12215, Research Triangle, North Carolina 27709 获得。在每 5 个洗涤/漂洗循环之后，每个试样在 Maytag LS7804 型干衣机中滚筒干燥，直至全部被干燥，其中使用下列设定：温度为 60°C ，和“常规”织物。每个试样在关闭热源下于干燥器中冷滚动 5-10 分钟。在每个干燥循环之后，按照 ASTM E 810-93b 测试每个试样的逆向反光性能。

15

20

柔韧性

这些测量是在直立的长方体的角上进行的，该角由两个垂直的平面和第三个水平平面构成，这三个平面相互垂直。将测角器和单刃刀片固定在长方体的 2 个相互垂直并在长方体的角处接触的竖立面上。单刃刀片被固定在一个竖立表面上，使其锋利的窄边缘与长方体水平面的边缘平行，而刀片的一角与长方体的角接触。测角器被这样固定在另一竖立表面上：定位标记的交叉点在水平面的边缘上，而 90° 度标记从水平面上延伸出来并与之共平面。刀片的锋利边向上的目的是以直线形式支承测试物品并尽可能与固定刀片的竖立面共平面。测角器的目的是测量水平面与未支承的测试物品之间的角度。

30

5 为了进行测量，从测试物品的一端开始，按仔细量好的距离，沿狭窄部分(与长部分垂直的方向上)划出引导线(guide line)，从而制备出具有所需大小的矩形测试物品。这些引导线的目的是让长度一致的测试物品从测试固定装置的水平表面上伸出，不受支承。让测试物品在室温条件下于测试固定装置的水平面上放置 5 分钟，然后在不将其从表面上拿起的情况下，放置测试物品使其长尺寸部分与水平面的边缘平行和重合，使得所需的引导线直接位于刀片的锋利边缘上。将适当的重物置于留在水平面上的测试物品部分上，重物应放置成使其边缘与引导标记线重合。在这样的位置下，已知长度的矩形测试物品被水平面所支持并被重物固定住，而另一部分已知长度的测试物品从水平面上伸出，不受支承。让测试物品 10 在该位置上保持 5 分钟。然后读取由测试固定装置的水平面，通过作为顶点的刀片锋利边缘，与测试物品与测角器外周相交的端点之间所构成的角度。该角度被作为测试物品柔韧性的测量值，角度越大，贴花饰物的柔韧性越好。

实施例 1-10 和对比实施例 A-L

15 为了制备本发明的贴花饰物，使用蒸气涂覆的片材，该片材由聚酯膜背衬构成，上面涂有低密度聚乙烯热可软化层，其中包埋的微球被包埋至其直径的约 30-40%。微球上涂有铝金属。该材料可从 3M Co. Personal Safety Products Division, St. Paul, MN，以商品名“SCOTCHLITE”反射图膜而购得。

20 对于每个实施例，搅拌聚酯补充剂基质(可以商品名“NYLOBAG NB-381”获得)、异氰酸酯硬化剂(可以商品名“NYLOBAG NB-386”获得)、和有机溶剂基缓凝剂(可以商品名“NYLOBAG NB-RT”获得)(比例为约 100 份对 2.2 份对 15 份)的混合物，直至获得滑润、均一的糊剂，其中这 3 种组份都可从 Sericol Group Limited, Westwood Road, Broadstairs, Kent CT10 2PA, UK 获得。形成的糊剂，通过 110-305T 目/英寸(40-120 T 目/厘米)的、具有所需反转移图像的丝网，并使用 25 中等(60-65 肖氏 A 硬度计)刮浆刀和小的接触断开(off contact)距离而印刷在上述的蒸气涂覆的片材上。

30 印制过的蒸气涂覆片材再用乙烯基塑料溶胶可丝网印刷的转移粘合剂(购买后使用)，通过 83-230 T 目/英寸(36-120T 目/厘米)丝网而准确地套准印刷相同的图像。塑料溶胶的商品名和来源列出于下表 1 中。用“TEXAIR”30 型连续式带式窑(可从 Screen Printing Equipment Co., Chicago, IL 购得)，将形成的图像加热至凝胶化点，该窑操作时将强制气流的温度设定于低于室温，从而使加热的强制气流被关闭，红外线设定点为 594 °C，而带速则设定于使在整段窑体内的停留时

间为 30-40 秒。

通过将印刷好的图像和织物置于 Hix N-800 型热层压机(可从 Hix Corp.,
Pittsburg, KS 获得), 并设定在约 168 °C 和约 20 秒的条件下操作, 从而将逆向反
光贴花饰物转移至纺织的 65/35 的聚酯/棉混纺织物基材(100 克/平方米)上。将热
5 层压机中的空气进料管中的空气压设定为 2.8kg/cm², 这也表示压板上的压强。
当结构物被完全冷却至室温之后, 从纤维基材上去除脱模衬里(release liner)。

使用的代表性的乙烯基型塑料溶胶转移粘合剂列于表 1, 并附有相应的耐家
庭洗涤性数据。实施例 1 中, 使用从 Union Ink Company, Inc., Ridgefield, NJ 以商
品名“PLUS 9090”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 3 小时老的聚酯基粘合剂
10 树脂图像上; 而对比实施例 C 使用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直接施涂于蒸气涂
覆的转移片上。实施例 2 使用可从 Flexible Products Company, Chicago, IL 以商
品名“TRANSFLEX 10210TF”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 32 小时老的聚
酯基粘合剂树脂图像上; 而对比实施例 D 使用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直接施
涂于蒸气涂覆的转移片上。实施例 3 使用可从 Advance Process Supply Company,
15 Chicago, IL 以商品名“PLAX 885”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 6 小时老
的聚酯基粘合剂树脂图像上; 而对比实施例 E 使用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直
接施涂于蒸气涂覆的转移片上。实施例 4 使用可从 Plast-O-Meric SP Inc., Sussex,
WI 以商品名“D-2161”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 30 小时老的聚酯基
粘合剂树脂图像上; 而对比实施例 F 使用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直接施涂于
20 蒸气涂覆的转移片上。实施例 5 使用可从 Plast-O-Meric SP Inc.以商品名“SX
863”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 24 小时老的聚酯基粘合剂树脂图像上;
而对比实施例 G 使用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直接施涂于蒸气涂覆的转移片
上。实施例 6 使用可从 Plast-O-Meric SP Inc.以商品名“SX 864A”获得的乙烯基
塑料溶胶, 并印制在 24 小时老的聚酯基粘合剂树脂图像上; 而对比实施例 H 使
25 用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直接施涂于蒸气涂覆的转移片上。实施例 7 使用可
从 Plast-O-Meric SP Inc.以商品名“SX 864B”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在
24 小时老的聚酯基粘合剂树脂图像上; 而对比实施例 I 使用相同的乙烯基塑料溶
胶, 但直接施涂于蒸气涂覆的转移片上。实施例 8 使用可从 Plast-O-Meric SP Inc.
以商品名“SX 864C”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 24 小时老的聚酯基粘
30 合剂树脂图像上; 而对比实施例 J 使用相同的乙烯基塑料溶胶, 但直接施涂于蒸
气涂覆的转移片上。实施例 9 使用可从 Plast-O-Meric SP Inc.以商品名“SX
864D”获得的乙烯基塑料溶胶, 并印制在 24 小时老的聚酯基粘合剂树脂图像上;

而对比实施例 K 使用相同的乙烯基塑料溶胶，但直接施涂于蒸气涂覆的转移片上。实施例 10 使用可从 Plast-O-Meric SP Inc.以商品名“SX 864E”获得的乙烯基塑料溶胶，并印制在 44 小时老的聚酯基粘合剂树脂图像上；而对比实施例 L 使用相同的乙烯基塑料溶胶，但直接施涂于蒸气涂覆的转移片上。

5 对比实施例 A 代表了根据美国专利 No. 5,344,705(Olsen)讲述的内容制备的贴花饰物。

10 搅拌 50.0 克聚酯补充剂基质(可以商品名“NYLOBAG NB-381”获得)、7.50 克有机溶剂基缓凝剂(可以商品名“NYLOBAG NB RT”获得)和 1.10 克异氰酸酯硬化剂(可以商品名“NYLOBAG NB 386”获得)的混合物直至混合均匀(所有这 3 种组份都可从 Sericol Group Limited, Westwood Road, Broadstairs, Kent CT10 2PA, UK 获得)，然后通过 110T 目/英寸(43 T 目/厘米)印刷丝网而印刷在上述的蒸气涂覆的片材的铝表面上。在印刷一结束后，当图像还潮湿时，施涂一层均匀的粉末状热熔融转移粘合剂“571D”(可从 3M Co. Personal Safety Products, St. Paul, MN 获得)，然后让大多数多余的、没有粘附于图像的粉末状转移粘合剂从片材上掉
15 下。形成的带粉末的图像在室温下干燥过夜。对形成的膜图像进行刷除处理，以去除余下的位于非成像区域的粉末转移粘合剂颗粒。刚刷好的图像在“TEXAIR”30 型隧道窑中加热，同时该窑的强制气流的温度继电器被设定于 38℃，红外线翼片设定于 505℃，且总停留时间为约 98 秒或足够使粉末转移粘合剂表面熔融的时间。当转移图像降回至室温时，将其置于 Hix N-800 型热层
20 压机，要使图像面对 65/35 的聚酯/棉织物(100 克/平方米)，然后加热至 160℃并在 2.8kg/cm²维持 18 秒。当结构物被冷却至室温之后，从结构物上去除衬里。按上述方法对这些试样进行洗涤，并如上所述测量逆向反光亮度。

用于对比实施例 B 的数据取自美国专利 No. 4,102,562(Harper 等人)，其中包括一层排布在微球和乙烯基塑料溶胶层之间的聚氨酯和促进粘合的硅烷构成的
25 底漆层。在该文献中所公开的洗涤条件与测试本发明所用的条件之间有些小差别，这和所用的洗衣机型号和洗涤剂有关。Harper 等人报道，洗涤是在“MAYTAG 自动洗衣机中，用热水和 TIDE 洗涤剂”进行的。MAYTAG 的型号不知道，尽管已知这是一种比本发明中所用的洗衣机更早的一种机型。Harper 等人和本发明的洗涤方案基本上类似，因此是具有可比性的。Harper 等人所用的
30 层压条件(对比实施例 B)和应用本发明贴花饰物时所用的层压条件之间的差别很小。Harper 等人使用的层压机设定分别为 175℃ 30 秒和 205℃ 10 秒，并且贴于棉和棉/聚酯混纺织物。本发明的贴花饰物是用 Hix N-800 型热层压机，在约 168

℃层压约 20 秒而贴于 65/35 聚酯/棉混纺织物(100 克/平方米); 然而, 当本发明的层压温度上升到约 170-205 ℃ 的温度范围时, 用测定保留的最初亮度而求得的耐家庭洗涤性是有所提高的(数据未给出).

5 表 1 中的数据是在一定次数的洗涤之后, 保留下来的亮度百分比。在表中的每个条目都基于一次测量, 除了实施例 2、3 和 4 之外(它们是 3 次测试的平均值)。

表 1 保留的亮度

实施例	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
对比例 A	100	98	97	87	83	75	71	64	56	51	45			
对比例 B	100	40		30		25		20	16					
1	100	100	91	83	77	73	68	61	56	51	44			
对比例 C	100	9a												
2	100	100	94		89		81	76	68					
对比例 D	100	56	22		6		2							
3	100	104	102		99		95	93	90					
对比例 E	100	10	4											
4	100	99	96		90		84		77	71				
对比例 F	100	17 ^b												
5	100	108	102		95		89	90	84	81	76	74	71	70
对比例 G	100	10 ^c												
6	100	103	99		91		84	84	78	73	66	65	60	57
对比例 H	100	3 ^c												
7	100	102	98		82		81	81	73	69	62	60	57	54
对比例 I	100	3 ^c												
8	100	105	100		89		82	78	68	63	56	55	56	52
对比例 J	100	36	8											
9	100	103	94		81		75	72	66	62	55	51	49	45
对比例 K	100	15 ^a												
10	100		90		83		76	69	65	60	59	56		
对比例 L	100	1 ^c												

^a 在仅家庭洗涤一次之后保留的最初亮度数量。

^b 在仅家庭洗涤两次之后保留的最初亮度数量。

^c 在家庭洗涤 5 次后未测得。

实施例 11 和对比实施例 A

显示逆向反光贴花饰物的刚度或柔韧性的数据列于表 2。实施例 11 的制备是通过：搅拌 65.8 克聚酯补充剂基质(可以商品名“NYLOBAG NB-381”获得)、2.9 克有机溶剂基缓凝剂(可以商品名“NYLOBAG NB RT”获得)和 1.4 克异氰酸酯硬化剂(可以商品名“NYLOBAG NB 386”获得)(所有这 3 种组份都可从 Sericol Group Limited, Westwood Road, Broadstairs, Kent CT10 2PA, UK 获得)。搅拌该混合物直至均匀, 然后通过 156T 目/英寸(61 T 目/厘米)印刷丝网而印刷在上述的蒸气涂覆的片材的铝表面上。形成的图像在室温下放置 4 天。将乙烯基塑料溶胶(可从 Plast-O-Meric SP, Inc.以商品名“SX 864B”获得), 通过 125 T 目/英寸(49T 目/厘米)印刷丝网而准确地套准印刷在同一图像上。形成的转移贴花饰物如实施例 1-10 和对比例 A-L 中那样进行凝胶化, 并如实施例 1-10 和对比例 A-L 中那样被层压于 65/25 聚酯/棉混纺织物上。

根据上述的柔韧性测试程序, 测试尺寸为 0.4 厘米 × 7.5 厘米以及 1.0 厘米 × 6.0 厘米的对比例 A 和实施例 11 的测试条带。未支承的测试条与水平线的偏转角度(以角的度数表示)列于表 2。未支承的测试条与水平线的偏转角被定义为材料柔韧性的测量值。对于每种未支承长度, 偏转角度越大, 则材料更柔韧且刚度更小。这些数据显示, 与常规贴花饰物相比, 本发明材料的刚度更小, 柔韧性更高。

表 2：柔韧性

测试物品尺寸(cm)	未支承的伸出部分 (cm)	对比例 A (偏转角的度数)	实施例 11 (偏转角的度数)
0.4 × 7.5	1.0	0	0
0.4 × 7.5	2.0	0	1
0.4 × 7.5	3.0	1	4
0.4 × 7.5	4.0	2	12
0.4 × 7.5	5.0	7	24
0.4 × 7.5	6.0	14	43
0.4 × 7.5	7.0	22	--
1.0 × 6.0	1.0	0	0
1.0 × 6.0	2.0	0	2
1.0 × 6.0	3.0	1	11
1.0 × 6.0	4.0	3	23
1.0 × 6.0	5.0	5	40

显示实施例 11 和对比例 A 的拉伸性的数据列于表 3。制备用于标准测试中的，具有图 4 所示标识语的贴花饰物，并将其贴于中等重量的 LYCRA 织物上。在测试物品放松状态下，测量图像的若干块的长度(它们代表了商业上各种类型的图像)。在距测试图像两端约 5 厘米处抓住物品，然后沿抓取轴拉伸。当图像形成

5 裂纹时，该裂纹完全穿过图像从而将图像分成 2 个或多个分离的块或岛形块，就停止拉伸，然后在仍处于拉伸状态下再测量测试图像的长度。在出现完全裂纹之前图像可被拉伸的长度被当作物品拉伸性的测量值。应注意，在任一例子中，本

10 发明的物品都没有穿过图像的完全裂开。而是在图像中形成了针眼(pinhole)，通过针眼可看见背衬织物。当拉伸回复到放松状态时，对比例仍留有裂纹，而本发

明物品的针眼则闭合，重新形成连续的图像。还应注意，0.4 厘米 × 8 厘米棒状

图案(bar feature)被置于标识语中，因此，其拉伸轴与其他 3 个例子中的拉伸轴是垂直的。这些数据还以在观察到针眼、裂纹等时，图案尺寸增加的百分比来表示。这可用下式确定： $[(\text{裂纹出现时的尺寸}-\text{放松时的尺寸})/\text{放松时的尺寸}] \times 100$ 。这表明，本发明的转移物通常能够在两个方向上同等地被拉伸。

15

表 3： 拉伸性

标识图案	实施例	放松时尺寸 (cm)	裂纹出现时 尺寸(cm)	尺寸增加 (%)	备注
5 点星	实施例 11	2.0	5.3	165	仅针眼
5 点星	对比例 A	2.0	2.5	25	在点底部有裂纹
0.4 × 8cm 的棒， 垂直于其他	实施例 11	8.0	17.7	121	仅针眼
0.4 × 8cm 的棒， 垂直于其他	对比例 A	7.6	8.5	11	形成两个 完全裂纹
在数字“100” 中的数字“1”	实施例 11	3.0	8.5	183	仅针眼
在数字“100” 中的数字“1”	对比例 A	3.0	4.8	38	两个完全裂纹， 一个部分裂纹
在数字“1996” 中的数字“6”	实施例 11	2.5	7	180	仅针眼
在数字“1996” 中的数字“6”	对比例 A	2.5	3.2	28	在尾部 有一完全裂纹

在本文中提及的所有专利、专利文件和出版物的全部公开内容，被引用作为

参考，就象被各自引用一样。在本发明的精神和范围之内，可对本发明进行各种改动和修改。因此，应理解，本发明并不局限于上述内容，而应由下面的权利要求中的限定条件或其等价形式所限定。还应理解，本发明可在缺少此处具体公开的要素(element)下被适当地实施。

说明书附图

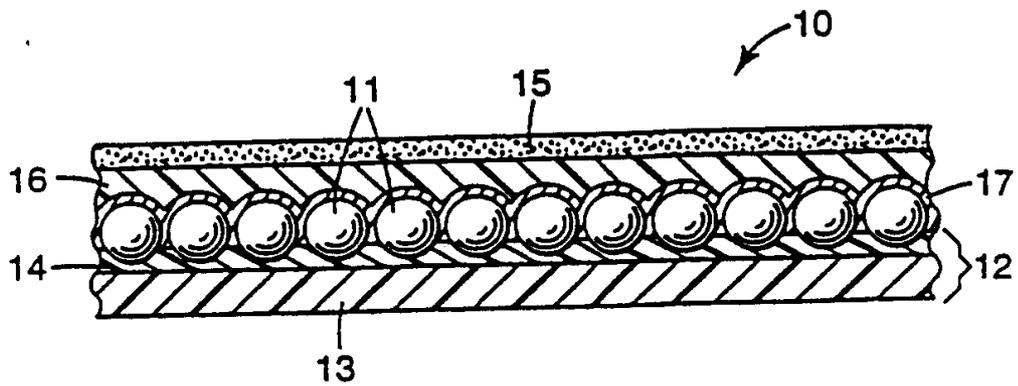


图 1

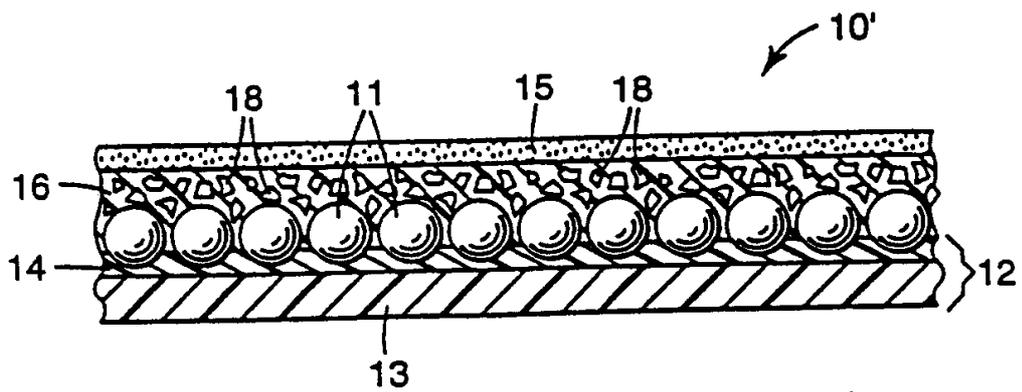


图 2

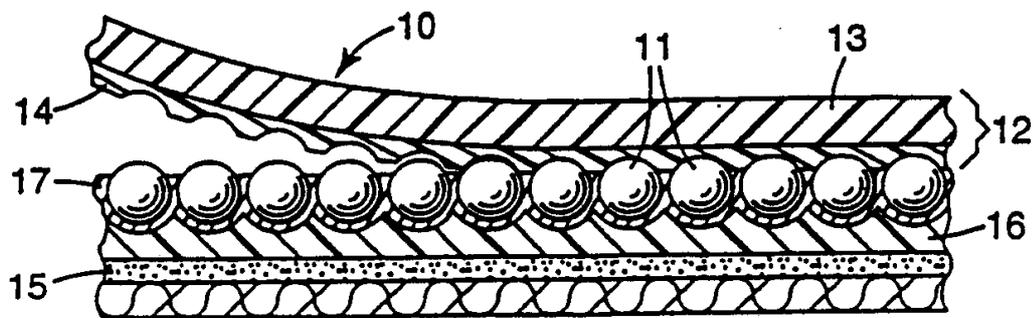


图 3

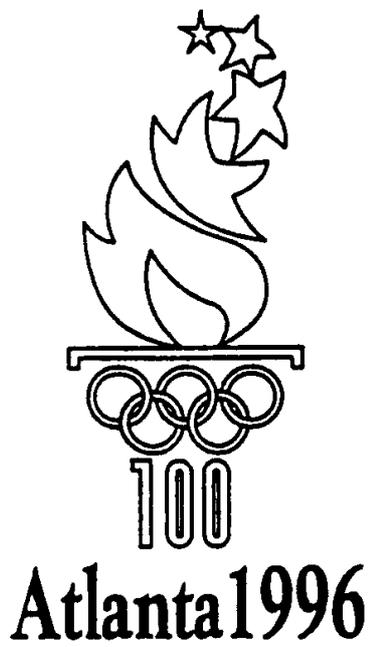


图 4