

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02B 5/128

B29D 11/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03818568.7

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688903A

[22] 申请日 2003.6.10 [21] 申请号 03818568.7

[30] 优先权

[32] 2002.8.2 [33] US [31] 10/210,924

[86] 国际申请 PCT/US2003/018321 2003.6.10

[87] 国际公布 WO2004/013665 英 2004.2.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.2

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 J·L·范德伯格

S·M·科朗德特 M·D·卡伦斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

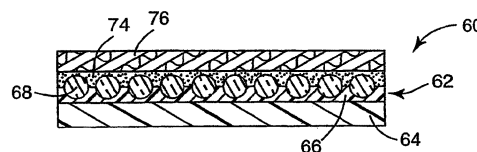
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称 具有改进的小珠载片的颗粒转印膜

[57] 摘要

公开了一种将光学小珠转移到基材上的转印膜。所述转印膜通常包含光学小珠(68)，保留所述光学小珠的临时小珠载片层(62)以及将所述光学小珠永久粘附在基材上的任选粘合剂层(74)。所述临时小珠载片层包含载片背衬(64)以及在高温施涂到基材上的过程中临时固定所述小珠的耐热载片涂层(66)。形成所述载片涂层，使其开始时软化以保留所述小珠，但然后硬化或热固化(如通过交联)，防止载片涂层在将小珠转移到基材上的过程中软化。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种临时颗粒载片薄膜，所述载片薄膜包括：
临时载片背衬；
5 置于临时载片背衬上的临时载片组合物；
部分陷入临时载片组合物中的颗粒；
其特征在于，所述临时载片组合物包含热固性组合物。
2. 权利要求 1 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述临时载片组合物包含交联的材料。
- 10 3. 一种临时颗粒载片薄膜，所述载片薄膜包括：
临时载片背衬；
置于临时载片背衬上的临时载片组合物；
部分陷入临时载片组合物中的颗粒；
其特征在于，所述临时载片组合物包含交联的热塑性聚合物。
- 15 4. 权利要求 3 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述临时载片组合物包含热固性组合物。
5. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述临时载片组合物通过将热塑性组合物置于在电子束源下来形成。
6. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述临时载片组合物包含交联的聚烯烃。
- 20 7. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述临时载片组合物包含交联的聚乙烯。
8. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述颗粒包括逆向反射光学小珠。
- 25 9. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，所述载片薄膜还包含将颗粒永久粘附到基材上的热塑性粘合剂层，其特征在于，将所述粘合剂层定位，使所述颗粒在临时载片组合物和粘合剂之间。
10. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，所述载片薄膜还包含金属层，所述金属层位于粘合剂层和颗粒之间。
- 30 11. 权利要求 1 或 3 所述的临时颗粒载片薄膜，其特征在于，所述颗粒包括光学

小珠。

12. 一种颗粒转印膜，它用于将小珠转移到基材上，所述转印膜包括：

光学小珠；

5 用于将光学小珠永久粘附到基材上的粘合剂层，所述粘合剂层的软化温度为 90-205℃；

保留所述小珠的临时载片层，所述临时载片层包含软化温度大于 210℃的交联的聚烯烃；

其特征在于，所述临时载片层在将小珠永久粘附到基材上时释放所述小珠。

13. 权利要求 12 所述的颗粒转印膜，其特征在于，所述粘合剂层包含热熔粘合
10 剂。

14. 权利要求 12 所述的颗粒转印膜，其特征在于，所述交联的聚烯烃包括交联的聚乙烯。

15. 权利要求 12 所述的颗粒转印膜，所述转印膜还包含置于粘合剂层和临时载片层之间的聚合物小珠粘结层，所述小珠粘结层用于永久固定所述光学小珠。

16. 权利要求 15 所述的颗粒转印膜，其特征在于，所述小珠粘结层选自酚醛树脂、丁腈橡胶或它们的组合。

17. 权利要求 16 所述的颗粒转印膜，所述转印膜还包含光学小珠上的金属镀层，所述金属镀层位于光学小珠和小珠粘结层之间。

18. 一种制造颗粒转印膜的方法，所述方法包括：
20 提供背衬薄膜；

将热塑性组合物施加到背衬薄膜上；

将颗粒材料掺入热塑性层中；

交联所述热塑性组合物，形成热固性组合物。

19. 权利要求 18 所述的方法，所述方法还包括在交联所述热塑性组合物之前将
25 金属镀层施加到颗粒材料上。

20. 权利要求 19 所述的方法，所述方法还包括在将颗粒材料掺入热塑性组合物中之后，将小珠粘结组合物加到转印膜上。

21. 权利要求 18 所述的方法，所述方法还包括在交联所述热塑性组合物之后将粘合剂加到颗粒转印膜上。

30 22. 权利要求 21 所述的方法，其特征在于，所述粘合剂包含热塑性组合物。

具有改进的小珠载片的颗粒转印膜

5 发明领域

本发明涉及用于将颗粒转移到基材上的转印膜。更具体的是，本发明涉及用于将透明小珠或其它颗粒层转移到基材如织物上的转印膜，并涉及制造和使用所述转印膜的方法。本发明尤其可用于其中的透明小珠层形成图案的逆向反射转印膜。

10

背景

逆向反射片常用于提高如路牌、路面标线、车辆和衣服等各种物品的夜间醒目性。许多逆向反射片使用玻璃小珠作为片中的逆向反射元件。使用热挤压机将所述小珠转移到最终物品上，上述热压机使用热活化粘合剂粘附小珠。所述粘合剂和小珠可以传送到多层薄膜中，所述多层薄膜包含小珠、粘合剂层、任选的覆盖粘合剂的剥离衬垫以及在置于基材上之前固定小珠的临时小珠载片。在一些实施方式中，也可以使用其它层，如用于将小珠粘结在一起并与粘合剂粘合的粘结小珠的层、以及在小珠底部用于提高反射性的铝质反射层。

美国专利 No. 3172942 (Berg) 公开了制造这种片的一种方法。所述方法开始时是将未反射处理的玻璃小珠粘附到临时小珠载片上。所述临时小珠载片可以是纸张或具有热塑性聚合物(通常为聚乙烯)涂层的聚合物片(能被热软化)。在加热时，玻璃小珠部分陷入所述软化的聚合物中。之后，所述载片冷却，保留所述小珠，直到它们安装在基材上。在随后加工步骤之后，所述临时的小珠载片从层压片上剥离，露出所述小珠。

可以图像或标记如字母或标识的图案施加所述片和成形物品上的小珠。当小珠施加到衣服上时，图案尤其常见。形成这种图案的一种方法就是开始于具有一层沿临时小珠载片散布并用粘合剂层覆盖的均匀小珠的逆向反射片。使用具有小刀的绘图仪从片上适切(kiss cut)图案。也可以使用激光切割或冲模适切。进行上述切割，使切口穿透粘合剂层和小珠，但是不穿透临时小珠载片。然后，除去废料(常称为“无用物”)，在临时载片上仅留下所需小珠和粘合剂的图案。所

除去的无用物包含小珠和粘合剂，以及其它层如粘合剂剥离衬垫。所述临时小珠载片因没有被绘图仪切割，通常能保持其原来的大小和形状，并且保持小珠的图案。

5 将形成的图案粘附到基材如衣服或织物上可以通过如下步骤完成。首先，将所述图案置于基材上的所需位置，使所述热活化粘合剂面向基材，所述临时小珠载片面向外。其次，使用加热的压机活化所述粘合剂，并将所述层压在一起。冷却之后，除去所述临时的小珠载片，留下粘附到基材上的逆向反射标记上。

10 在这些常规片的切割和层压工艺过程中存在两个问题。第一，用绘图仪切割所述层的动作会导致转印膜和临时小珠载片过早分离，使得在之后的施加步骤中很难操作。第二，临时小珠载片中所用的热塑性涂层可以部分熔融，并在层压步骤中转移到基材上，使得临时小珠载片难以或不可能完全除去，并且在所需回归逆向反射图案周围区域中留下不可接受的残留物。因此，要求进行改进，以消除这些问题。

15 简述

本申请公开了用于将颗粒转移到基材上的转印膜。在某些实施方式中，所述颗粒包括小珠。在这种实施方式中，所述转印膜至少包含如下材料或层：小珠和保留所述小珠的临时小珠载片。所述临时小珠载片通常包含耐热载片涂层，在施涂到基材的过程中临时固定所述小珠。形成所述载片涂层，使它开始时软化，以20 临时保留所述小珠，但然后硬化或热固化(通过交联)，防止所述载片涂层在将小珠转移到基材上的过程中熔化。这种载片涂层粘附到载片背衬上，如纸张或塑料薄膜。

在大多数实施方式中，所述转印膜也包括施涂到小珠上的反射涂层、将小珠固定到基材上的粘合剂、以将小珠相互固定或固定到粘合剂上的小珠粘结层。合25 适的反射涂层包括金属镀层，如铝。合适的小珠粘结涂层包括例如酚醛树脂和腈-丁腈橡胶(NBR)。

在某些实施方式中，临时载片层的载片涂层由可以辐射使之成为热固性的热塑性材料形成。例如，所述热固性载片涂层可以通过将热塑性材料置于电子束源下来形成。如上所述，所述载片涂层在制造过程中较好是热塑性，使小珠临时固30 定到其上，但是它之后变成热固性，使任何暴露的载片涂层在将小珠施加到基材上的过程中不会粘附到基材上。

如本文所述,术语“热固性”是指在高温下,尤其是将小珠或其它颗粒转移到基材上的施加温度下,不会明显软化的组合物。明显的软化认为是例如充分软化,使所述组合物在将小珠转移到基材上的过程中容易显著地转移到基材上。因此,在正常施加温度下容易显著地转移到基材上的材料不能认为是“热固性”的。

- 5 有用的热固性材料通常由原来是热塑性的材料形成,这意味着它们可以在高温下重复软化,但是通过本文所述的交联反应变成热固性。

而且,最好所述小珠和载片涂层形成足够强的粘结,使形成图案的过程不会意外导致小珠层从临时小珠载片上意外脱落。当使用自动绘图切割器时,这种问题会变得尤其明显,因此,这一点在自动高生产率设备中很重要。

- 10 所述粘合剂层用于永久地将小珠粘附到基材上,如织物上。所述粘合剂层可以是例如热塑性粘合剂组合物。所述粘合剂组合物随不同应用而变化,但是通常它应选择成使其容易粘附到所需基材上,形成小珠与基材(或小珠粘结层)的耐久粘结。合适的粘合剂包括例如聚酯型热塑性聚氨酯。

- 15 本发明结构所用的小珠通常是光学玻璃小珠、通常是逆向反射光学小珠。所述小珠可以是各种大小和形状,但是通常是球形,直径约为 60-120 微米。也可以使用非光学小珠或其它颗粒材料。

而且还公开了制造颗粒转印膜的方法。一种方法包括提供会受热软化,掺入颗粒材料如光学小珠的热塑性层,然后交联形成具有高软化或降解温度的热固性层。因此,所述热塑性材料会因交联而成为热固性材料。

- 20 以上概述并不是限制性的,也不是用于说明本发明各所述实施方式或各实施过程的。本发明寻求排他性的权利,它由所附权利要求书的所有范围来限定,即使权利要求可能会进行修改。

附图

- 25 本发明参考以下附图进行更全面的说明,附图中相同编号表示相同的元件:

图 1 是转印膜的部分截面图,所述转印膜包括粘合剂层、具有反射涂层的小珠层、小珠粘结层、可剥离的粘合剂衬垫以及临时的小珠载片;

图 2 是图 1 所示转印膜的部分截面图,图示除去了粘合剂层、粘合剂衬垫、小珠粘结层、反射层和小珠层的部分;

- 30 图 3 是图 2 所示转印膜的部分截面图,图示旋转 180° 并之后除去了可剥离的粘合剂衬垫的薄膜;

图 4 是图 3 所示转印膜的部分截面图，图示热转移到基材上之后的薄膜；

图 5 是图 4 所示转印膜的部分截面图，图示热转移到基材上并除去临时小珠载片之后的薄膜；

图 6 是转印膜的部分截面图，转印膜包括粘合剂层、小珠层、可剥离的粘合剂衬垫和临时小珠载片；

图 7 是图 6 所示转印膜的部分截面图，图示除去粘合剂层、粘合剂衬垫和小珠层的部分；

图 8 是图 7 所示转印膜的部分截面图，图示旋转 180° 的薄膜；

图 9 是图 8 所示转印膜的部分截面图，图示除去可剥离的粘合剂衬垫并热转移到基材之后的薄膜；

图 10 是图 9 所示转印膜的部分截面图，图示热转移到基材上并除去临时小珠载片之后的薄膜；

图 11 是说明是说明层压受到不同剂量电子束辐射的薄膜之前临时小珠载片的剥离力的图；

图 12 是说明在制造薄膜的不同阶段中层压置于电子束下的薄膜之前临时小珠载片的剥离力的图；

图 13 是说明在各种电子束辐射剂量和各种层压温度下，除去已经受到电子束辐射的层压临时小珠载片的作用力的图。

应理解，附图中举例所示及本文详细说明的具体情况不是用来将本发明限制在本文的具体实施方式。而是，本发明包括所有落在所附权利要求书范围内的修改、等价物和替换物。

详细述说

本文所述的转印膜(包括可以和各种机械切割器如绘图切割器和冲模切割器一起使用的转印膜)较好用于将小珠或其它颗粒转移到基材上，不会在最终基材上留下任何不想要的载片涂层残留物。所述转印膜通常包含以下材料或层：光学小珠、粘合剂层以及具有保留光学小珠的热固性涂层的临时小珠载片。在许多实施方式中，所述转印膜也包括施涂到小珠上的反射涂层以及将所述小珠相互固定或粘结到粘合剂上的小珠粘结层。

在制得所述转印薄膜之后，所述临时小珠载片保留所述小珠，直到它们施加到基材上。因此，所述临时小珠载片被认为是临时的，在以功能方式带有小珠的

最终成品或基材如具有反射图案的衣服制品中通常是不存在的。虽然认为是“临时的”，但是会观察到所述临时小珠载片可以保留所述小珠很长时间，如在使用前载片和小珠的运输和仓库储存过程中。因此，所述小珠可以临时保留数周，数月或数年，但是最终这种临时的小珠载片部分在将小珠施加到最终基材或表面上的过程中或之后除去。

在一些实施方式中，所述小珠掺入热塑性载片涂层中，然后电子束(E-束)辐射将载片涂层从热塑性转化成热固性材料。因此，当在热转移过程中置于高温下时，所述载片涂层不再容易软化和流动。而且，当所述小珠在软化所述粘合剂所需高温下转移时，这种E-束载片涂层不会过分转移到基材上。

所述转印膜可以用于在基材上制得逆向反射小珠的图案。可以使用刀勾画出小珠和粘合剂中的图案，且不切穿所述临时小珠载片，由此在小珠中形成图案，如已知为适切的方法。在适切之后，除去临时小珠载片上不是所需最终转移部分的小珠和粘合剂区域(无用物)。留下粘合剂覆盖的小珠图案以及暴露的载片涂层的单独部分。

若本文所述转印膜切割形成图案，则所述转印膜通常可以避免可能出现的分层现象。当小珠和周围涂层(如反射铝质镀层)对载片涂层的粘合力太低时，在绘图切割过程中会出现分层。分层通常出现在刀穿过薄膜的地方。通过提高小珠和临时小珠载片之间的转印膜剥离力，本文所述的转印膜可以降低刀拖曳产生的缺陷，由此更适于使用绘图切割器。在本文中，所述剥离力是将临时小珠载片和小珠层分离所需的作用力。虽然并不希望受理论束缚，但是认为这种改进至少部分来自通过电子束辐射来氧化所述载片涂层的表面，由此提高小珠或其反射涂层对载片涂层的粘合性，但是所述粘合性不会太强，以致不能将临时小珠载片除去。

现在，更详细说明新的有用转印膜的构造和制造方法，以及所述薄膜各组件的具体方面。

A. 一般构造

在图1中显示了颗粒转印膜的部分截面。颗粒转印膜20包括具有载片背衬24和载片涂层26的临时小珠载片22。颗粒转印膜20也包含一层颗粒，如小珠28、小珠28上的反射涂层30以及小珠粘结层32。小珠粘结层32将小珠粘结在一起，还提供粘结粘合剂层34的表面。通常，临时剥离衬垫36定位在粘合剂层34上。

图 1 所示的颗粒转印膜 20 显示了一种通常传递给消费者的薄膜。所述消费者随后通过除去部分小珠 28、反射涂层 30、小珠粘结层 32、粘合剂层 34 和剥离衬垫 36 来形成小珠图案。图 2 显示了除去部分所述层的薄膜 20。仅部分 38、40 保持完好。所述除去的材料通常称为无用物，留下部分空白区域 46。如图 2 所示，
5 称为“无用物”的材料是已经除去而形成区域 46 的那些材料。应注意到，通常不会除去大多数或所有的载片涂层 26 和载片背衬 2，虽然在一些实施中它们会被除去。将临时小珠载片 22 的载片涂层 26 和载片背衬 24 留下原位的好处在于它们能将薄膜 20 剩余的部分 38、40 保留在原位，并相互适当地定向。若在切割衬垫、小珠和小珠粘结层的过程中完全除去载片涂层 26 和载片背衬 24，则所述薄膜会
10 失去完整性，且难以进行正确定位。

为了说明起见，显示了无用物区域 46 和非无用物区域 38 和 40 之间的边缘 42 和 44。载片涂层 26 和小珠层 28 之间的粘结在这种边缘处较好足够强，防止小珠层 28 在切割和除去无用物的过程中移动和扭歪。

图 2 也显示了临时载片涂层 26 的暴露部分 50。这种暴露部分 50 在施加过程中可能和基材接触，因此，这一部分的载片涂层 26 大大得益于热固化，由此避免意外粘合和/或转移到基材上。
15

图 3、4 和 5 显示相对图 1 和 2 所示薄膜旋转 180° 的薄膜。这种取向是用于显示除去无用物区域和剥离衬垫 36 之后的加工步骤。图 3 显示了已经除去任选剥离衬垫 36 之后的转印膜 20。图 3 也显示了暴露的粘合剂 34 和载片涂层 26，以及
20 载片背衬 24。

图 4 和 5 显示了接着如何将小珠转移到基材 52 上，通过将转印膜 20 平铺在基材 52 上，使载片背衬 24 向上来实现。加热载片背衬 24，活化粘合剂 34，并将小珠层的剩余部分 28 粘附到基材 52 上。所述载片涂层 26 是热固性的，基本上不会软化，并且在这一过程中不会粘附到暴露的区域 50 中的基材 52 上。这种载片
25 涂层 26 的热固性特性降低或消除了下载片涂层 26 的残留物。

虽然小珠层 28 和载片涂层 26 很好地粘结，但是一旦粘合剂 34 和基材 52 粘结，载片涂层 26 容易分离，这是因为小珠 28 更容易粘结到小珠粘结层 32 上，而不是载片涂层 26 上，图 5 显示除去临时小珠载片 22 之后层压到基材 52 上的转印膜 20 中还留下了什么，上述除去通常是在将转印膜和基材部分冷却之后剥离所述
30 临时小珠载片 22。

图 6-10 显示了另一种颗粒转印膜 60，但是它没有图 1-5 所示实施方式中的

小珠粘结层或反射涂层。图 6 显示所述转印膜 60 具有临时小珠载片 62, 该载片包含两个部分: 在载片背衬 64 上的 E-束辐射过的载片涂层 66。小珠 68 掺入载片涂层 66 中(在进行 E-束辐射之前), 粘合剂 74 和任选的剥离衬垫 76 置于小珠 68 上。

- 5 在图 7 中, 已经除去部分薄膜 60, 形成包含载片涂层 66 的暴露表面 90 的除去区域 86。如所述的, 所述载片涂层是热固性的, 因此, 在光学小珠转移过程中, 这种暴露的表面 90 基本上不会转移到基材上。图 8 和 9 显示了旋转并定位在其粘结的基材 92 上的薄膜 60。图 10 显示包含小珠 68 的基材 92, 所述小珠在除去临时小珠载片 62(尤其是除去载片涂层 66 和载片背衬 64)之后通过粘合剂 74 固定就位。

除了本文所述的层, 在本发明的范围内可以任选添加各种其它层。

B. 临时小珠载片

- 所述临时小珠载片通常由两层制得: 为任意合适材料如纸张或聚酯的载片背衬, 以及开始时为热塑性但是在掺入光学小珠或其它颗粒之后改变成为热固性的载片涂层。因此, 在各种实施方式中, 所述载片涂层通常是热固性材料, 或者基本上由热固性材料或主要由热固性材料组成。透明的聚酯薄膜是所需的背衬, 其合适有三个原因: 第一, 它比纸张更抗撕裂, 这在除去临时小珠载片时, 在热转移之后很重要。当除去所述临时小珠载体时, 所述聚酯的抗撕裂性为除去所述临时小珠载片时一均匀且快速的运作创造条件, 使热转移条件如时间、温度和压力提供有有更宽的加工范围。第二, 聚酯载片的半透明性质可以使薄膜更加精确地定位在基材上, 容易观察基材上转印膜的对准情况。第三, 聚酯薄膜的软化点基本上高于载片涂层的软化点, 这样就能确保在软化载片涂层所需的温度下所述临时小珠载片保持其完整性。

- 25 所述载片涂层材料可以是任意合适的热塑性聚合物, 它可以交联形成热固性材料, 并且可以任何合适厚度涂布。已知在辐射时会交联的聚合物包括聚乙烯和其它聚烯烃, 聚丙烯酸酯类及其衍生物和聚苯乙烯。在一些实施方式中, 所述载片涂层是厚度约为 1 密耳(25 微米)的聚乙烯。通常, 所述载片涂层材料开始时加热软化, 但是之后进行改变, 使得加热软化不那么明显了, 如转变为热固性的。
- 30 而且, 在载片涂层对载片背衬应有足够的粘合性。若做不到这一点的话, 当除去所述临时小珠载片时, 这两层会分离, 使载片涂层留在转印膜的表面上。

C. 粘合剂层

所述粘合剂层通常可以是任意热塑性组合物，它和所述逆向反射转印膜要施加的基材相容，并且也和小珠粘结层和/或小珠/反射涂层相容(若使用的话)相容。

- 5 合适的粘合剂层包括聚酯型热塑性聚氨酯树脂。所述粘合剂可以各种方式施加，包括各种涂布或层压方法。例如，一种施加方法是将所述树脂溶解在环己酮和甲基乙基酮中。然后使用辊筒来进行涂布，制得干重约为 30 克/平方米或约 25 微米厚的涂层。另一种施加所述粘合剂层的方法是将聚酯型热塑性聚氨酯树脂的干薄膜加热层压到小珠粘结层上。通常，所述粘合剂的熔融温度低于 205℃，更好是
- 10 约为 90-205℃。所述载片在高于这一粘合剂温度(通常高于 210℃)下熔融。

D. 小珠

- 本发明可以使用各种小珠，包括光学和非光学玻璃小珠和其它小颗粒材料，不论是球形、非球面的或非球形的。其平均大小通常大于 40 微米且小于 120 微米，
- 15 但是也可以使用上述范围以外的尺寸。逆向反射转印膜中所用的玻璃小珠的折射指数通常约为 1.9，直径为中值尺寸约为 60 微米。在所需的应用中，也可以使用其它材料、大小和折射指数。这些变化通常不会明显影响热转移。

E. 其它层

- 20 在许多实施方式中，所述转印膜还包括其它层和材料，如施加到小珠上的反射涂层、将小珠和反射涂层相互固定以及固定到粘合剂中的小珠粘结层。所述施加到小珠上的反射涂层明显提高了其反射性。合适的反射涂层包括金属镀层，如溅射的铝和其它金属。也可以加入片状(珠光)反射层或明亮镜子(介电叠片)。所述小珠粘结层和反射涂层将小珠相互固定，还提供用于粘合剂的基材。所述小珠
- 25 粘结层应选择成使其牢固地将小珠(包括镀金属的小珠)固定，并使其粘结到粘合剂上，并且在高温下不会降解。所述小珠粘结层可以是例如酚醛树脂和丁腈橡胶。

本发明可以使用本领域已知的各种其它材料和方法，包括美国 No. 3, 172, 942 Berg)中所述的那些材料的方法。

30 F. 制造颗粒转印膜的方法

在本文中还公开了制造颗粒转印膜的方法。可以使用各种方法，尤其是将小

珠粘结到热塑性载片涂层上，然后将载片涂层转化成热固性或基本上热固性的材料的方法。所述热固性载片涂层有利于在高温下将小珠施加到基材上，而不会将载片涂层转移到基材上。

5 在一个实施方式中，载片背衬材料(如聚酯或纸张)涂有热塑性层，如一层聚乙烯，形成临时小珠载片。常规的涂布方法可以用于形成这种具有背衬材料和热塑性涂层的临时小珠载片。然后，将透明的玻璃小珠涂布到临时小珠载片上，并陷入所述载片涂层中。这种涂布和掺入的目的是制得一种紧密填充的单层小珠。

可使临时小珠载片在热的罐子上经过，使载片背衬和热的罐子接触，由此加热所述临时小珠载片，完成涂布小珠的过程。将热的罐子加热至足以使热塑性载片涂层变粘的温度。在一些实施方式中，临时小珠载片的温度升至 75℃。然后，
10 将透明小珠施加到粘性载体载片涂层上。载体载片底面上的载体载片涂层的粘性使载体载片薄膜可以粘着单层玻璃小珠。然后，加热所述具有单层玻璃小珠的临时小珠载片。所述临时小珠载片和玻璃小珠通常加热至可以软化载涂层片并使小珠陷入其中的温度。时间和温度可以变化，用于控制小珠陷入载片涂层中的深度。
15 小珠在高温的载片薄膜上保持的时间越长，通常其陷入载片涂层中就越深。类似地，使载体载片涂层软化增加的高温会使小珠陷入到载体载片涂层中较深。

通过小珠陷入载片涂层中的量可以控制最终产品的半亮度角(Half brightness angle)。陷入得越深，会使半亮度角增大，较浅则会使之降低。应小心不要使小珠过多陷入，这会导致难以除去临时小珠载片。在达到合适陷入程度
20 (约小珠直径的一半)，使所述具有玻璃小珠的临时小珠载片在室温下冷却，以使载体载片涂层固化，并防止小珠移动。

然后，将半球反射涂层任选地施加到临时小珠载体载片的小珠侧上。这可以用会反射光的任意合适的材料实现，如银、铝或珠光颜料。例如，可以通过蒸汽沉积施加铝。所述铝覆盖小珠暴露的表面以及小珠之间区域中的载片涂层。接着，
25 使所述薄膜(常常是卷材)受到辐射，以使热塑性载片涂层交联，并将其转化成热固性材料。使用高能电子的电子束辐射是进行这一步骤的一种方法。电子束可以提高小珠和临时小珠载片的粘合性，这样可实施适切而小珠和粘合剂不会从临时小珠载体载片剥落，也不会出现因自身折叠或撕裂而产生的缺陷。交联的其它方法包括高能辐射，如 γ -或 x-射线，过氧化物交联或者硅烷交联。

30 在一些实施方式中，所述交联步骤在施加反射涂层之后进行。若在施加小珠之前进行电子束辐射，所述载体载片涂层将不会粘着小珠，也不会使小珠陷入其

中，这是因为那时它已经是热固性的，而不是热塑性的。若在将小珠施加到临时小珠载片之后但在施加反射涂层之前进行电子束辐射，则在热层压最终产品之后除去临时小珠载片所需的剥离力明显增大，如图 12 所示。在施加小珠粘结层或粘合剂层之后较好不进行显著量的电子束辐射，这是因为电子束辐射过程会使这些层降解，并且不一定会穿透载体载片涂层而具有所需的效果。

通过改变暴露时间、电压和电流可以控制电子束辐射的量，该量称为剂量，以拉德或兆拉德(Mrad)计。图 11 显示，相比未进行电子束处理，电子束处理使分离临时小珠载片和转印膜所需的剥离力增大。当剂量进一步增大时，从转印膜上除去临时载片的作用力降低。

图 13 显示了剂量和除去织物基材上的临时小珠载体载片所需的剥离力之间的关系。这是当具有完整临时小珠载体载片的適切并除去无用物的转印膜热层压到基材上时遇到的情形。然后，在热层压步骤过程中所述临时小珠载片的暴露区域可以粘结到基材上。通常，载片涂层的软化点(若它还没交联的话)低于粘合剂层的活化温度。但是，一旦所述层热固化，它就不会明显软化，这样不会粘附到基材上，或者在適切和除去无用物的转印膜的暴露区域中的基材上留下残留物。

然后，任选施加小珠粘结层。所述小珠粘结层的功能是在使用过程中将涂布的小珠(或其它颗粒)牢固地固定就位。通常应获得足够的粘合性，以耐受洗涤、干洗、磨损等。所述小珠粘结层由一种混合物组成，所述混合物包含丁腈橡胶、酚醛树脂、硬脂酸和增塑剂或者其它材料。为了涂布这些组分，可以使用溶剂如甲基异丁基酮和甲苯来制备溶液。

接着，使用各种常规方法将粘合剂层施加到小珠粘结层上。所述粘合剂通常是任意的热塑性材料，它和其上施加回归逆向反射转印膜的基材相容。合适的粘合剂层包括聚酯型热塑性聚氨酯树脂。

也可以加入临时粘合剂剥离衬垫。通常，剥离衬垫和粘合剂层之间的粘合性应小于临时小珠载片涂层和逆向反射转印膜的小珠表面之间的粘合性。否则，除去剥离衬垫以尝试会将小珠层和临时小珠载片分离。为了限制剥离衬垫和粘合剂之间的粘合性，所述衬垫应使是低表面能的材料，如聚乙烯。

G. 实施例

由以下实施例说明其它实施方式。这些实施例所用的具体材料和量以及其它条件和细节不应认为是一种限制，而是用于说明的目的。除非另有说明，所有份

均以重量计。

进行试验，测量绘图切割转印膜急用中两个相关特性：(1)层压前分离临时小珠载片和转印膜剩余部分所需的剥离力；(2)直接层压之后分离临时小珠载片和基材所需的剥离力。所述第一特性对绘图切割之后高效除去无用物很重要。若在应用过程中此时的剥离力太高，除去无用物很慢且不充分，这是因为很难除去废料。若在应用过程中此时剥离力太低，则在绘图切割过程中小珠会过早地和临时小珠载片分离。所述第二特性(除去层压到基材上的临时小珠载片)对降低或消除载片涂层转移到基材上来说很重要。这种转移会导致在转移的图像或标记周围的区域中有残留物，这从美观的角度来说是难以接受的。而且，这种转移难以除去基材上的临时小珠载片。

所述材料用装有 2000g 的测力传感器的 Instron 5565 作用力测量系统(从 Instron Corporation(Canton, Massachusetts) 购得)，滚柱轴承剥离(roller bearing)背面无磨擦夹具以及 2.5cm 宽的双面胶带卷进行试验。足以粘附到铝和，试验样品上的其它双面胶带也是可以接受的。此外，使用铝板和 HIX 层压机 N-800 型(购自 HIX Corporation(Pittsburgh, Kansas))。

按照以下试验步骤测量所述第一特性，在将转印膜层压到基材上之前从剩余转印膜上除去临时小珠载片所需的剥离力：在制得所述片之后至少 12 小时测量所述剥离力，这是因为剥离力在以下制造之后的最初几小时内会显著变化，但是然后会稳定。所述 Instron 系统使用 2000g 测力传感器校准。将所述剥离衬垫从薄膜上除去，并从所述片上切下 2.5cm×18cm 的样品。通过沿长度方向将 2.5cm 宽的双面胶带施加到 5cm×23cm 铝板的中央，由此制备所述铝板。使用稳定的压力，用橡胶辊辊压所述胶带。从双面胶带上除去所述衬垫，并将 2.5cm×18cm 的样品薄膜施加到双面胶带上，使临时小珠载片面朝上。施加所述样品，并使之从侧到另一侧完全覆盖所述双面胶带。所述样品也可以在稳定压力下使用橡胶辊进行辊压。从样品上剥离约 5cm 的临时小珠载片，确保样品在临时小珠载片和剩余转印膜之间分离。然后，将铝板/样品置于滚柱轴承剥离背面无磨擦夹具中，使样品朝上。所述部分剥离的临时小珠载片置于 Instron 的上夹具中。使用 30cm/分钟的十字头速度，整个样品所述临时小珠载片。确定所述图形的三个最高峰，不计所述试验的第一和最后 0.6cm。计算所述三个峰的平均值，并记录这一平均值。对于图 11 所示的数据，各数据点是所测三个样品的平均值，对于图 12 中所示的数据，各数据点是所测两个样品的平均值。

也测量所述第二特性，除去层压到基材上的临时小珠载片所需的剥离力。在层压到基材之后立即或不久就测量这种剥离力。所述 Instron 5565 系统使用 2000g 测力传感器校准。所述剥离衬垫从颗粒转印膜上除去，并将试品切成 2.5cm×18cm 的片。然后，从剩余的转印膜上除去临时小珠载片，并分离。使用 HIX 压机，将 2.5cm×18cm 的临时小珠载片样品层压到 Excellarate 织物(选择作为织物基材样品)上，所述载片涂层面向基材。所述 Excellarate 织物是 65%的聚酯和 35%的棉的混纺物，重量为 105g/m²，白色的，其经纱计数约为 115，纬纱计数约为 76。这种材料可以从 Springs Industries(Rock Hill, South Carolina)购得。用于层压的条件是线性压力 2.1kg/cm²，时间为 20 秒，各样品的温度各不相同，为 104-210 °C。使用剪刀或其它合适的切割器件可以修整 2.5cm×18cm 临时小珠载片周围的织物。通过沿长度方向将 2.5cm 宽的双面胶带施加到 5cm×23cm 铝板的中央，由此制备所述铝板。使用稳定的压力，用橡胶辊辊压所述胶带。

从双面胶带上除去所述衬垫，并将 2.5cm×18cm 的样品施加到双面胶带上，使临时小珠载片面朝上。施加所述样品，并使从一侧到另一侧完全覆盖所述双面胶带。所述样品也可以在稳定压力下使用橡胶辊进行辊压。从样品上剥离约 5cm 的临时小珠载片，确保样品在临时小珠载体载片和织物之间分离。然后，将铝板/样品置于滚柱轴承剥离背面无磨擦夹具中，使样品朝上。使用 30cm/分钟的十字头速度，整个样品的所述临时小珠载片。确定所述图形的三个最高峰，不计所述试验的第一和最后 0.6cm。计算所述三个峰的平均值，并记录这一平均值。图 13 所示的数据是所测三个样品的平均值。当剥离力更高时，必须将双面胶带改为，具有更大干粘性并且当剥离所述临时小珠载片时可以将织物固定就位的任何其它合适的双面胶带。

实施例 1

本一实施例用于确定提供有利性质所需的大致电子束剂量。

所述临时小珠载体载片由涂布聚乙烯(25 微米)的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(95 微米)组成。将平均直径为 60 微米且折射指数为 1.9 的小珠施加到临时小珠载片上，之后施加厚度约为 90nm 的铝层。然后，电子束辐射所述薄膜，所述电子束首先经过所述小珠，而不是 PET。将小珠粘结层(包含丁腈橡胶、酚醛树脂、硬脂酸和增塑剂)涂布到镀铝的小珠和临时载体载片上，每平方米约为 34g。将所述小珠粘涂层结薄膜干燥并固化，开始在约 60°C 下，之后在 6 分钟内升至约 166

℃。

所述粘合剂是聚酯类热塑性聚氨酯树脂,每平方米涂布约 31g,并进行干燥(开始在约 71℃下,之后在 6.5 分钟内升至约 118℃)。将树脂溶解在环己酮和甲基乙基酮中来施涂所述粘合剂。然后,使用辊涂器进行涂布,制得干重约为 31g/平方米或者厚度约为 25 微米的涂层。

在线速度为 27 米/分钟下使用剂量计测量所述电子束剂量。从该值计算其它线速度下的剂量。电子束条件为 175kV、140mA;通过改变线速度来改变薄膜受到辐射的时间,由此改变剂量。图 11 显示分离小珠和临时小珠载片所需的剥离力如何随电子束的剂量而变化。当线速度降低时,剂量增大。在 16.2 兆拉德下得到可接受的结果,但是在 27 兆拉德下的结果优良。在 27 兆拉德下,线速度约为 9.1 米/分钟。当线速度为 6.1 米/分钟(对应剂量约为 40 兆拉德)时,所施加的剂量会导致 PET 载片背衬破裂。这些结果说明电子束辐射剂量的上限和载体载片背衬的拉伸强度以及它受到辐射如何改变有关。基于所述结果,结论是在本说明性实施例的条件下,优选的剂量约为 27 兆拉德。还观察到,相比不使用电子束的样品,当使用电子束辐射的样品时,绘图切割不会出现任何问题,这样就可以证实在适切过程中剥离力较高是有利的。

实施例 2

本实施例用于确定在将铝蒸气镀层施加到小珠上之前或之后是否应进行电子束辐射。图 12 显示在将反射涂层施加到小珠上之后进行电子束辐射与在将玻璃小珠涂布到临时小珠载片上之后但在涂布反射涂层之前进行电子束辐射的区别。如实施例 1 所述使用相同的方法和材料。本实施例中在 18 兆拉德(12 米/分钟,175kV 和 108mA)剂量下进行电子束辐射。这一试验的结果表明在所述试验条件下,较好在将铝蒸气镀层施加到小珠上之后进行电子束辐射。

剥离力小于 118g/cm 通常可以被消费者接受,但是剥离力大于 118g/cm 会开始出现问题,大于 197g/cm 通常是不能接受的。当和不使用电子束的样品比较时,在涂布反射涂层之后进行电子束辐射步骤时剥离力稍稍增大是本发明的一个好处。它有助于提高转印膜的适切性,避免隆起、折叠和撕裂。当在小珠镀膜操作之后但在蒸气涂布之前进行辐射步骤时的极高剥离力显示在这一步骤进行电子束辐射是不大合乎需要的。

实施例 3

如图 13 所示, 本实施例证实电子束辐射对层压到基材上的暴露载片的粘合性的影响。如实施例 1 所示使用相同的方法和材料。使用热挤压机将样品层压到 65% 的聚酯、35%棉的织物上。所述热压机设定为 $2.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力和 20 秒层压时间。然后改变温度。如所示的, 电子束辐射剂量较高会降低从基材上除去层压的暴露的临时小珠载片所需的作用力。进行电子束辐射的材料的剥离力比未进行电子束辐射的材料少 1-2 数量级。这种剥离力在合适层压温度的大范围内也是很一致, 这是本发明的优势。

在不偏离本发明精神或基本特征的前提下, 本发明包括其它具体的形式。在所有方面, 所述实施方式被认为仅是说明性的, 决不是限制性的。因此, 本发明的范围由所附权利要求书说明, 而不是由以上说明表明。

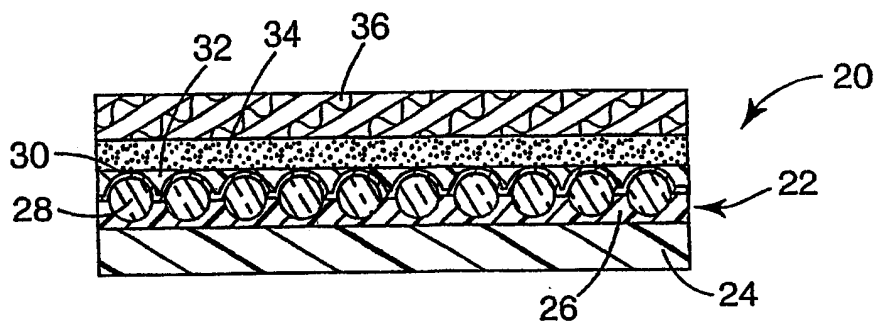


图 1

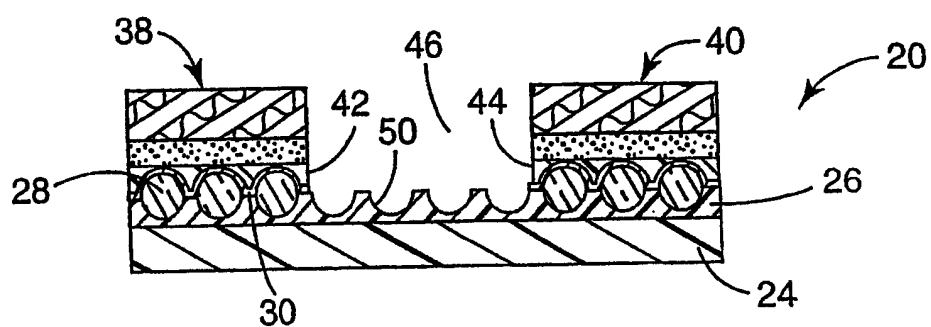


图 2

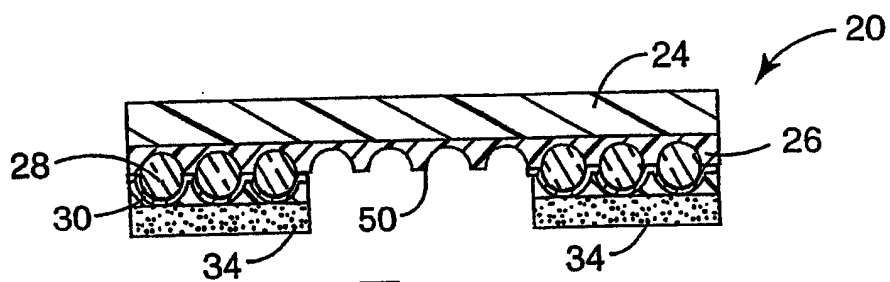


图 3

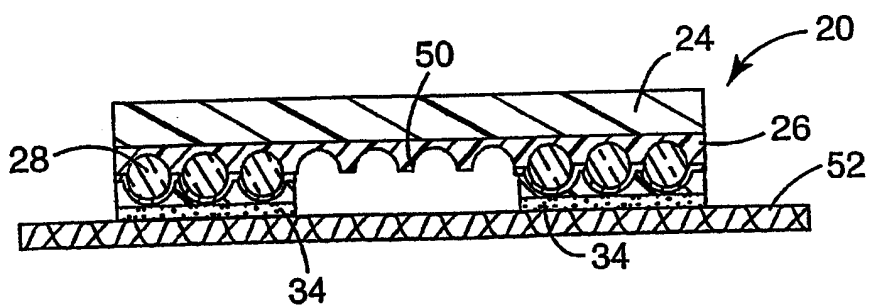


图 4

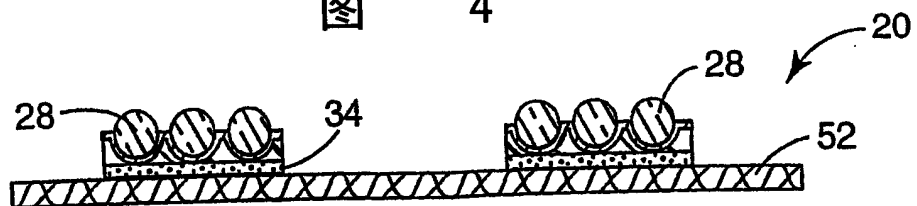


图 5

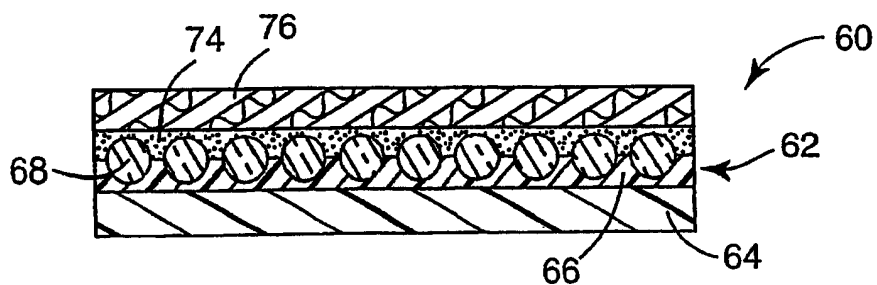


图 6

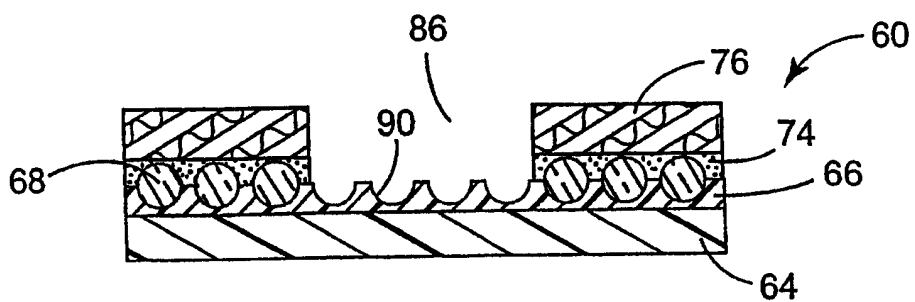


图 7

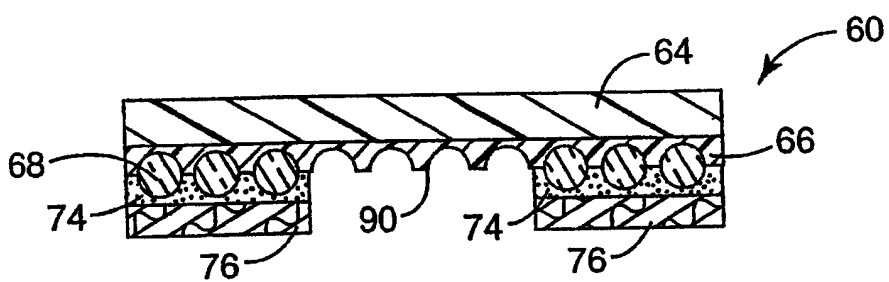


图 8

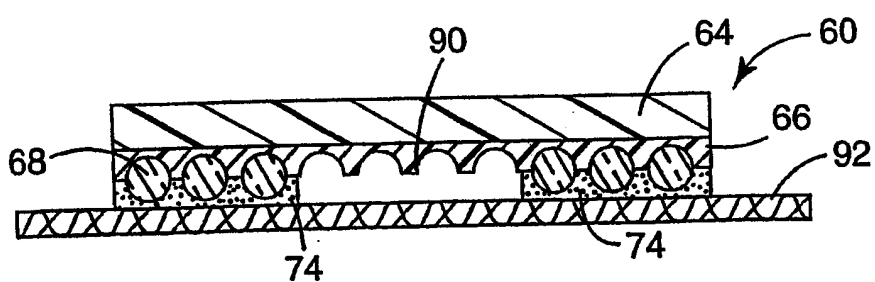


图 9

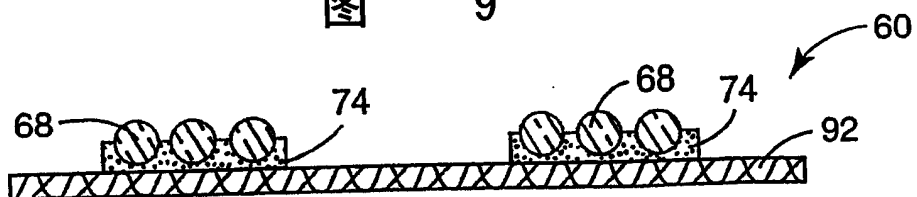


图 10

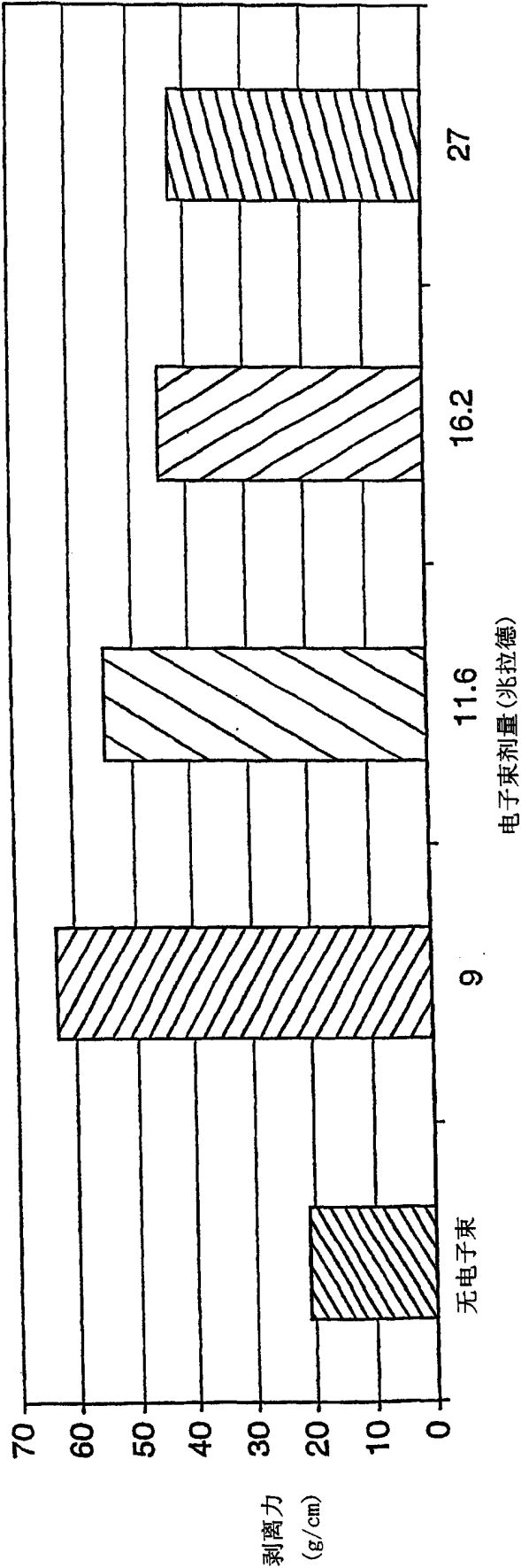
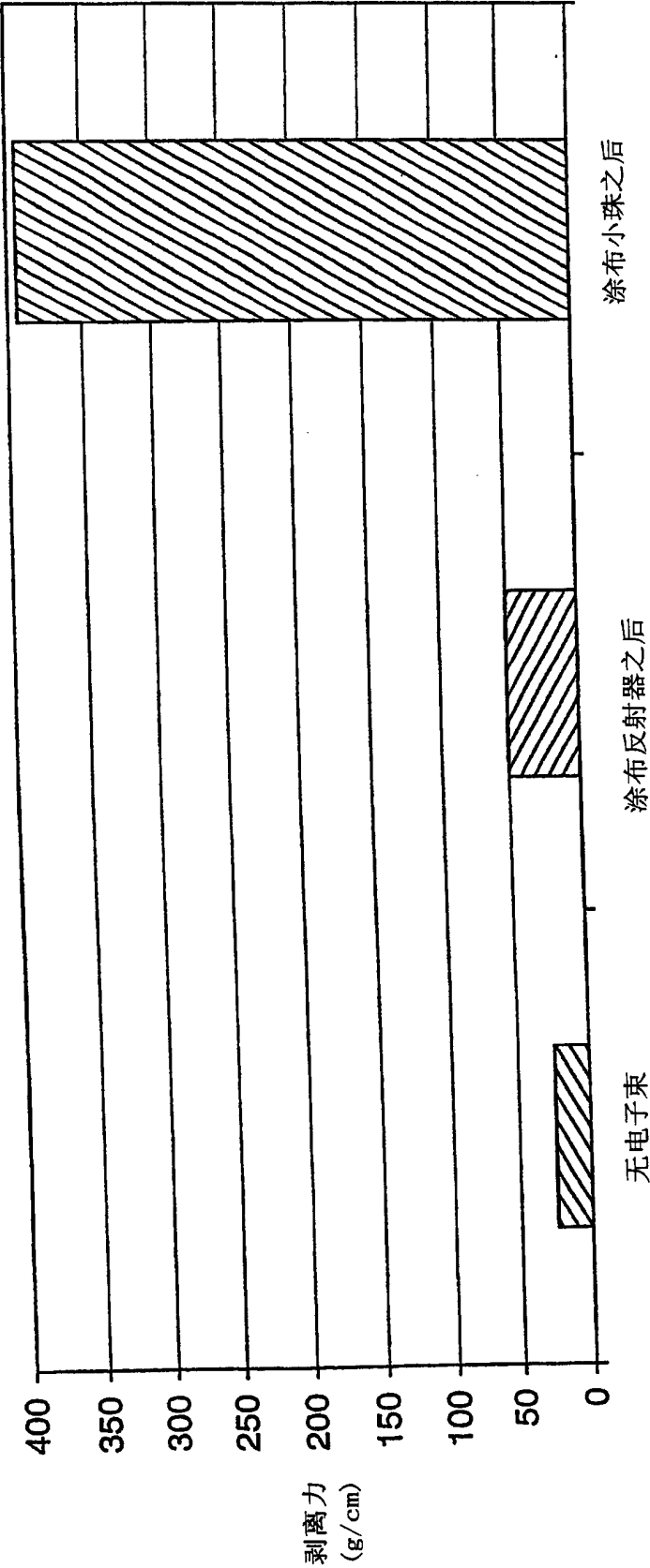


图 11



运行电子束辐射的步骤

图 12

