(19) **RU** (11) **2 160 913** (13) **C2**

(51) МПК[7] **G 02 B 5/124**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **97118356/28, 22.04.1996**

(24) Дата начала действия патента: **22.04.1996**

(30) Приоритет: **12.05.1995 JP 7/114525**

(46) Дата публикации: **20.12.2000**

(56) Ссылки: **US 4348312 A, 07.09.1982. EP 0459720 A, 04.12.1991. US 46453854, 31.03.1987. GB 1451170, 29.09.1976. US 3684348, 15.08.1972.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **12.12.1997**

(86) Заявка PCT:
US 96/05629 (22.04.1996)

(87) Публикация PCT:
WO 96/35969 (14.11.1996)

(98) Адрес для переписки:
113054, Москва, Павелецкая пл. 2, стр.3, "Сквайр, Сандерс энд Демпси (Москва) ЛЛС", Безруковой О.М.

(71) Заявитель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг Компани (US)

(72) Изобретатель: **Араки Йошинори (US), Йокойама Масами (US)**

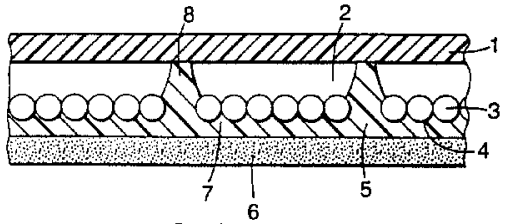
(73) Патентообладатель:
Миннесота Майнинг энд Мэнюфекчуринг Компани (US)

RU 2160913 C2

(54) СВЕТОВОЗВРАЩАЮЩИЙ ЛИСТ И ИЗДЕЛИЕ, ОБЛАДАЮЩЕЕ СВЕТОВОЗВРАЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ

(57)

Изобретение относится к световозвращающему листу, прикрепленному к изделию, такому как дорожный знак и т.п., для придания изделию световозвращающей способности. Световозвращающее изделие содержит световозвращающий слой, имеющий первую и вторую основные поверхности, и покровный слой, наложенный на первую поверхность. Покровный слой содержит поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, обращенный к первой поверхности. Промежуточный слой содержит полимер на основе винилденфторида в качестве основного компонента. Когда промежуточный слой отсутствует, поверхностный слой содержит метилметакрилатный полимер и винилденфторидный полимер, задний слой содержит полимер на основе метилметакрилата и полимер на основе винилденфторида, винилденфторидный полимер является основным компонентом. Технический результат - создание световозвращающего полотна, которое имеет хорошую адгезию покрывающего слоя к световозвращающему слою и нанесенному покрытию. 2 с. и 10 з.п.ф-лы, 2 табл., 2 ил.



Фиг.1

RU 2160913 C2

(19) **RU** (11) **2 160 913** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **G 02 B 5/124**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **97118356/28, 22.04.1996**

(24) Effective date for property rights: **22.04.1996**

(30) Priority: **12.05.1995 JP 7/114525**

(46) Date of publication: **20.12.2000**

(85) Commencement of national phase: **12.12.1997**

(86) PCT application:
US 96/05629 (22.04.1996)

(87) PCT publication:
WO 96/35969 (14.11.1996)

(98) Mail address:
113054, Moskva, Paveletskaja pl. 2, str.3, "Skvajr, Sanders ehnd Dempsi (Moskva) LLS", Bezrukovoj O.M.

(71) Applicant:
Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring Kompani (US)

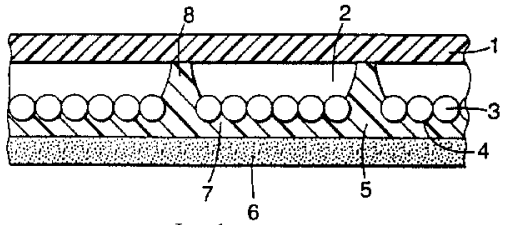
(72) Inventor: **Araki Joshinori (US), Jokojama Masami (US)**

(73) Proprietor:
Minnesota Majning ehnd Mehnjufekchuring Kompani (US)

(54) LIGHT-REFLECTING PLATE AND ARTICLE POSSESSING LIGHT-REFLECTING CAPACITY

(57) Abstract:

FIELD: light-reflecting plate attached to an article such as a road sign, etc. SUBSTANCE: the light-reflecting article has a light-reflecting layer, having the first and second basic surfaces, and a cover layer applied onto the first surface. The cover layer has a surface layer, intermediate layer and a back layer facing the first surface. The intermediate layer contains polymer based on vinyldenfluoride as the main component. When there is no intermediate layer, the surface layer contains methylmethacrylate polymer and vinyldenfluoride polymer, the back layer contains polymer based on methylmethacrylate and polymer based on vinyldenfluoride, vinyldenfluoride polymer is the basic component. EFFECT: improved adhesion of the cover layer to the light-reflecting layer and applied coating. 12 cl, 2 dwg, 2 tbl



Фиг.1

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

Настоящее изобретение относится к усовершенствованию световозвращающего листа. В частности, настоящее изобретение относится к световозвращающему листу, который прикреплен к изделию, такому как дорожный знак, пластина указательного столба и т. д., для придания изделию световозвращающей способности. Кроме того, настоящее изобретение относится к обладающему световозвращающей способностью изделию.

Для изготовления дорожных знаков или указательных столбов широко используются световозвращающие листы, обладающие световозвращающими свойствами, то есть способностью отражать луч света в направлении, обратном направлению его падения.

В качестве таких покрытий известны, например, световозвращающий лист с заключенными в основу линзами (описанное, например, в публикации JP-A-5-131589 и др.), световозвращающий лист типа закапсулированных линз (описанное, например, в публикации JP-A-3-9837 и др.), призматический световозвращающий лист (описанное, например, в публикации JP-A-60-100103 и др.) и т.д. Хотя такие световозвращающие листы (иногда называемые далее "отражающий лист") имеют различную структуру световозвращающего слоя, на световозвращающем слое для его защиты имеется покровный слой. В качестве такого покровного слоя известны прозрачные смолистые пленки.

В качестве смолистых пленок, которые могут быть использованы как покровный слой, известны следующие пленки.

Например, в публикациях JP-B-40-7870, JP-A-52-21793, JP-A-52-110592, JP-A-60-194405 и JP-A-2-196653, описаны отражающие листы, имеющие покровный слой, изготовленный из пленки, которая состоит по существу из единственного слоя акрилатного полимера (например, полиметилметакрилата и др.), полимера на основе сложного полиэфира (например, поликарбоната, полиэтилентерефталата и др.), полимера на основе сложного эфира целлюлозы (например, ацетата целлюлозы и др.) и других подобных полимеров. Из них полиакрилатный полимер используется тогда, когда отражающий лист эксплуатируется на открытом воздухе, так как он обладает хорошей устойчивостью к атмосферным воздействиям. Однако, поскольку один слой пленки из акрилатного полимера является относительно жестким и хрупким, он имеет низкую стойкость к ударным нагрузкам (ударную прочность). В случае отражающего листа, которое подвергается разрезанию или штамповке для получения определенных размера и формы и прикрепляется к изделию, покровный слой разрушается со стороны обработанных краев, как если бы он был отслоен, и в конце концов такое разрушение часто распространяется на световозвращающий слой. Для характеристики степени устойчивости к разрушению краев используется понятие "устойчивость к краевому отслаиванию".

В публикации JP-A-61-255846 описан отражающий лист, в котором в качестве покровного слоя используется пленка из акрилатного полимера, состоящего из многофазной смеси акрилатных сополимеров, где один из акрилатных полимеров обладает улучшенной ударной прочностью. Однако такая пленка не может повысить ударную прочность и устойчивость к краевому отслаиванию до приемлемого уровня.

В публикации JP-A-63-307940 описан отражающий лист, в котором в качестве покровного слоя используется пленка из иономера или сополимера этилена, такого как сополимер этилена и акриловой кислоты. Хотя такая пленка имеет действительно удовлетворительные ударную прочность и устойчивость к краевому отслаиванию, она отличается плохой устойчивостью к атмосферным воздействиям, в частности, под действием ультрафиолетовых лучей она окрашивается.

В публикации JP-A-6-138312 описан отражающий лист, в котором в качестве покровного слоя используется пленка из фторполимера, такого как поливинилиденфторид. Такая пленка отличается прекрасной ударной прочностью и устойчивостью к краевому отслаиванию и на ее поверхности практически не образуются пятна. Но, так как эта пленка имеет плохую адгезию к световозвращающему слою и к печатному слою, образованному на покровном слое, то имеет место потеря при истирании печатного слоя или отслаивание покровного слоя от световозвращающего слоя, и, следовательно, продолжительность срока эксплуатации листа уменьшается.

В нескольких публикациях, например в JP-B-56-51907, JP-A-57-142359, JP-A-57-187248, JP-A-58-205764, JP-B-61-29874, JP-A-1-262133, JP-A-2-72945, JP-A-3-124754, JP-A-3-288640 и JP-A-6-80794, описана защищающая поверхность пленки, содержащая как фторполимер, такой как поливинилиденфторид, так и акрилатный полимер, такой как полиметилметакрилат. Заявлены следующие пленки:

(I) смесевая пленка, содержащая фторполимер в качестве основного компонента и акрилатный полимер в качестве вторичного компонента,

(II) слоистая пленка, включающая внешние поверхностные слои, которые состоят по существу из фторполимера, и внутренний слой, который состоит по существу из акрилатного полимера и не выходит наружу,

(III) слоистая пленка, включающая внешние поверхностные слои из смесевых пленок, которые состоят из фторполимера в качестве основного компонента и акрилатного полимера в качестве вторичного полимера, и внутреннего слоя из смесевой пленки, которая состоит из акрилатного полимера в качестве основного компонента и фторполимера в качестве вторичного компонента.

Так как фторполимер, такой как поливинилиденфторид, имеет высокую прозрачность и не обладает поглощающей способностью в ультрафиолетовой области спектра, он обладает прекрасной устойчивостью к атмосферным воздействиям. Кроме того, так как он имеет относительно высокую эластичность, он может быть использован в местах, где требуется высокая ударная прочность. Например, он используется в качестве поверхностной

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

защитной пленки изделий, изготовленных из пластмассы, резины, металлов, стекла и древесины.

Внешний поверхностный слой защищающей поверхности пленки включает в качестве основного компонента фторполимер для улучшения способности защищать поверхность пленки от загрязнений. Когда используется такая защищающая поверхность пленка в качестве покровного слоя отражающего листа, адгезия поверхностного слоя покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою плохая и поэтому практический срок эксплуатации листа не может быть увеличен. Кроме того, названная выше защищающая поверхность пленки имеет самую плохую устойчивость к краевому отслаиванию по отношению к пленке, изготовленной из одного фторполимера. Следовательно, требуется улучшение устойчивости к краевому отслаиванию. В частности, в случае отражающего листа, который используется на пластине дорожного знака, пластине указательного столба и т.п. с нанесенным на него печатным слоем указанное улучшение особенно необходимо.

В европейском патенте EP 459720 описана многослойная пленка, выполненная из ламината в виде первого слоя подложки (поверхностного слоя), второго слоя подложки (заднего слоя) и металлического слоя, расположенных в этом порядке, при этом первый слой подложки содержит приблизительно от 0 до 40 мас.% поливинилиденфторида и соответственно приблизительно от 100 до 60 мас.% полиметилметакрилата, а второй слой подложки содержит приблизительно от 70 до 100 мас. % поливинилиденфторида и соответственно приблизительно от 30 до 0 мас.% полиметилметакрилата.

Цель настоящего изобретения заключается в создании световозвращающего листа, который имеет хорошую адгезию покровного слоя к световозвращающему слою и покровному слою, и, следовательно, высокую продолжительность срока службы и которое имеет прекрасную ударную прочность, устойчивость к атмосферным воздействиям, а также устойчивость к краевому отслаиванию.

Другая цель настоящего изобретения заключается в создании изделия, имеющего световозвращающую способность, что является одним из предпочтительных применений такого отражающего листа.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения предлагается световозвращающий лист, содержащий световозвращающий слой с первой и второй основными поверхностями, последний отражает в обратном направлении луч света, освещающий одну из основных поверхностей световозвращающего слоя, и первый слой, нанесенный на указанную одну из основных поверхностей, отличающееся тем, что указанный покровный слой включает поверхностный слой и задний слой, который находится на стороне, обращенной к указанной одной из основных поверхностей, и указанный поверхностный слой содержит полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении (A:F) от 55:45 до 95:5.

В соответствии с этим первым вариантом изобретения покровный слой имеет хорошую адгезию к световозвращающему слою и печатному слою, полученному на поверхностном слое, и, следовательно, высокую продолжительность срока службы, а световозвращающий слой обладает прекрасной устойчивостью к краевому отслаиванию, так как покровный слой включает поверхностный слой и задний слой, который находится на стороне, обращенной к одной из основных поверхностей световозвращающего слоя, а поверхностный слой включает полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении (A:F) от 55:45 до 95:5.

Когда содержание полимера на основе метилметакрилата меньше, чем содержание, соответствующее указанному интервалу, адгезия покровного слоя к световозвращающему слою и покровный слой ухудшаются. Если же содержание полимера на основе метилметакрилата больше указанного интервала, устойчивость к краевому отслаиванию также падает.

Так как задний слой располагается между поверхностным слоем покровного слоя и световозвращающим слоем, устойчивость к краевому отслаиванию улучшается с учетом влияния массового соотношения полимеров в поверхностном слое.

В соответствии со вторым аспектом настоящего изобретения предлагается световозвращающий лист, включающий световозвращающий слой с первой и второй основными поверхностями, отражающий луч света в обратном направлении, который освещает одну из основных поверхностей световозвращающего слоя, и покровный слой, нанесенный на одну из указанных основных поверхностей, отличающееся тем, что указанный покровный слой включает в указанном порядке поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, который находится на стороне, обращенной к одной из указанных основных поверхностей, причем указанный поверхностный слой включает полимер на основе метилметакрилата в качестве основного компонента, а указанный промежуточный слой содержит полимер на основе винилиденфторида в качестве основного компонента.

В соответствии с этим вторым вариантом изобретения покровный слой имеет хорошую адгезию к световозвращающему слою и печатному слою, полученному на поверхностном слое и, следовательно, отличается долговечностью, а световозвращающий слой имеет прекрасную устойчивость к краевому отслаиванию, так как покровный слой содержит в указанном порядке поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, который находится на стороне, обращенной к одной из указанных основных поверхностей, и поверхностный слой содержит полимер на основе метилметакрилата в качестве основного компонента, а промежуточный слой содержит полимер на основе винилиденфторида в качестве основного компонента.

Так как задний слой располагается между поверхностным слоем покровного слоя и световозвращающим слоем, устойчивость к краевому отслаиванию улучшается с учетом

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

эффекта, достигаемого за счет структуры, содержащей поверхностный слой и промежуточный слой.

Для дополнительного улучшения устойчивости к краевому отслаиванию предпочтительно изготавливать промежуточный слой из полимера на основе метилметакрилата (A) и полимера на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении от 5:95 до 45:55.

Во втором варианте изобретения получение поверхностного слоя из полимера на основе метилметакрилата (A) и полимера на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении от 55:45 до 95:5 дополнительно увеличивает устойчивость к краевому отслаиванию при дополнительном улучшении адгезии покровного слоя к печатному слою.

В первом и втором вариантах изобретения формирование заднего слоя из полимера на основе метилметакрилата (A) и полимера на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении от 55:45 до 95:5 дает возможность с хорошей адгезией наносить печатный слой на сторону заднего слоя, и эта сторона наслаивается на световозвращающий слой для дополнительного улучшения адгезии к световозвращающему слою и устойчивости к краевому отслаиванию.

Описанный выше покровный слой также обладает прекрасной ударной прочностью и устойчивостью к атмосферным воздействиям, так как он состоит из смесевого слоя, содержащего полимер на основе метилметакрилата, и полимер на основе винилиденфторида, или ламината из слоя, включающего слой полимера на основе метилметакрилата в качестве основного компонента, и слой, содержащий в качестве основного компонента полимер на основе винилиденфторида, или как из смесевого слоя, так и из ламината.

Предпочтительно, чтобы покровный слой имел по меньшей мере 90%-ное пропускание всего света для увеличения яркости отражения и стабильности яркости отражения с течением времени (сохранение яркости отражения).

Когда отражающий лист по первому и второму изобретению представляет собой световозвращающий лист с закапсулированными линзами, имеющий световозвращающий слой с линзовой структурой, выполненной из множества прозрачных микросфер, подложку, в которой линзовая структура частично заделана, связующий слой, имеющий многочисленные соединяющие части, которые соединены с покровным слоем так, что образуются промежутки для капсулирования прозрачных микросфер между покровным слоем и связующим слоем, и отражатели, которые находятся в контакте с линзовым средством, устойчивость к краевому отслаиванию, которая особенно важна для световозвращающего листа с закапсулированными линзами, улучшается и световозвращающий лист имеет хорошую адгезию покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою и обладает прекрасной ударной прочностью и устойчивостью к атмосферным воздействиям, поэтому лист имеет высокую продолжительность срока службы.

Когда световозвращающий лист по первому или второму изобретению используется в изделии, состоящем из основы изделия и световозвращающего листа, который режут или штампуют до получения желаемых размера и формы и прикрепляют к основе изделия с помощью скрепляющих средств, например изделия, используемого на открытом воздухе, такого как пластина дорожного знака, пластина указательного столба и т.д., описанные выше хорошие эксплуатационные качества листа могут быть сообщены и изделию.

Ниже более подробно описаны компоненты световозвращающего листа по настоящему изобретению.

Световозвращающий слой

В качестве световозвращающего слоя предпочтительно может быть использован один из следующих световозвращающих слоев:

(а) "Световозвращающий слой с закапсулированными линзами", который включает линзовые средства, изготовленные из множества прозрачных микросфер 3, подложку 7, в которой линзовые средства частично заделаны, связующий слой 5, имеющий многочисленные соединяющие части 8, которые соединены с покровным слоем 1 так, что между покровным слоем и связующим слоем образуются промежутки 2 для капсулирования прозрачных микросфер, и отражатели 4, которые находятся в контакте с линзовыми средствами, и используется в световозвращающем листе с закапсулированными линзами, как это показано на фиг. 1. На фиг. 1 номером 6 обозначен клеевой слой.

(б) "Призматический световозвращающий слой", который включает призматический элемент 22, имеющий плоскую поверхность и множество трехгранных выступов для отражения падающего света в противоположном направлении на поверхности, противоположной плоской поверхности, и используется в призматическом световозвращающем листе, как это показано на фиг. 2, которое состоит из покровного слоя 21, призматического элемента 22, окрашивающего слоя 23, грунтовочного слоя 24, клеевого слоя 25 и снимаемого слоя 26 (например, прокладки или снимаемой бумаги).

(в) "Световозвращающий слой с заделанными линзами", который включает линзовые средства, изготовленные из множества прозрачных микросфер, смолистого слоя, в который линзовые средства полностью заделаны и который прикреплен к покровному слою по существу по всей поверхности, и отражатели, которые находятся на некотором расстоянии от линзовых средств, и используется в световозвращающем листе с заделанными линзами.

Из названных световозвращающих слоев предпочтительными являются световозвращающие слои (а) и (б), так как они позволяют легко получит относительно высокую яркость отражения и хорошую стабильность яркости отражения. С точки зрения простоты изготовления высокоэластичного отражающего листа предпочтителен отражающий слой (а). Высокоэластичный отражающий лист

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

предупреждает отслаивание отражающего листа от его краев, когда лист прикрепляется к изделию, края которого загибаются с образованием закругленного края, такого как, например, пластина дорожного знака.

Прозрачные микросферы

В качестве прозрачных микросфер могут быть использованы стеклянные шарики или пластмассовые шарики, имеющие необходимый показатель преломления, причем этот показатель преломления обычно составляет от 1.4 до 2.7.

Когда световозвращающий слой представляет собой световозвращающий слой с закапсулированными линзами (а), показатель преломления предпочтительно составляет от 1.6 до 2.3. Если показатель преломления выходит за пределы этого интервала, световозвращающая способность может быть утеряна. То есть, количество света, которое отражается в направлении, противоположном направлению падения света, уменьшается, тогда как угол наблюдения отраженного света расширяется. Расширение угла наблюдения в некоторых случаях может быть использовано в световозвращающем листе типа листа с широким углом наблюдения, что увеличивает угол наблюдения при сохранении яркости отражения в приемлемой степени. Однако, если угол наблюдения слишком велик, яркость отражения падает до практически неприемлемого уровня. Следовательно, более предпочтительный показатель преломления находится в интервале между 1.9 и 2.1.

Когда световозвращающий слой представляет собой световозвращающий слой с заделанными линзами (в), то показатель преломления микросфер предпочтительно составляет по меньшей мере 2.0, более предпочтительно по меньшей мере 2.1. Если показатель преломления слишком мал, то, поскольку расстояние между прозрачными микросферами и отражающим слоем должно быть большим, трудно уменьшить общую толщину отражающего листа. Теоретически, если используются прозрачные микросферы, имеющие показатель преломления приблизительно 2.8, то прозрачные микросферы и отражающие слой должны быть размещены очень плотно. Однако чрезвычайно трудно получить микросферы с таким высоким показателем преломления.

Диаметр микросфер обычно составляет от 10 до 200 мкм, предпочтительно от 20 до 150 мкм, более предпочтительно от 25 до 80 мкм. Если диаметр слишком мал, то трудно получить микросферы с одинаковыми диаметрами и одинаковым показателем преломления и яркость отражения отражающего листа, содержащего такие микросферы, будет уменьшаться, а отражающая способность будет иметь тенденцию падать. Если этот диаметр слишком велик, толщина отражающего покрытия может увеличиться и, например, могут возникнуть трудности в предупреждении отслаивания отражающего листа от закругленных краев изделия.

Можно использовать в сочетании два или несколько видов прозрачных микросфер, имеющих различные показатели преломления, или два или более вида прозрачных микросфер с различными диаметрами.

Когда прозрачные микросферы окрашены с помощью красителя при сохранении прозрачности, отраженный свет имеет другой цвет, чем цвет падающего света.

Призматический элемент

Призматический элемент призматического световозвращающего слоя (б) включает плоскую поверхность, через которую проходит падающий свет, и множество трехгранных пирамидальных элементов, которые полностью отражают падающий свет в направлении, обратном направлению падающего света. Призматический элемент предпочтительно изготовлен из поликарбонатной смолы, иономерной смолы или акрилатной смолы, с учетом механической прочности, световозвращающей способности и т.д. Для получения хорошей световозвращающей способности и широкого угла наблюдения длина одной стороны низа каждой трехгранной пирамиды составляет предпочтительно от 0,1 до 3,0 мм. Толщина призматического элемента, то есть расстояние от верхней части пирамиды до плоской поверхности составляет предпочтительно от 50 до 500 мкм. Когда толщина меньше 50 мкм, механическая прочность падает, и высота трехгранной пирамиды может не достигать желаемой величины, поэтому световозвращающая способность уменьшается. Если эта толщина больше 500 мкм, то общая толщина отражающего листа становится слишком большой и могут возникнуть трудности в предотвращении отслаивания отражающего слоя от закругленного края изделия.

Призматический световозвращающий лист может иметь под призматическим элементом окрашенный слой, грунтовочный слой, клеевой слой и удаляемый слой, как это показано на фиг. 2.

Связующий слой

Связующий слой световозвращающего слоя с закапсулированными линзами, включающего подложку, в которой частично заделаны линзовые средства, а именно множество прозрачных микросфер, имеет множество соединяющих частей, которые связаны с покровным слоем так, что между покровным слоем и связующим слоем образуются промежутки для капсулирования прозрачных микросфер.

Связующий слой содержит по меньшей мере один полимер, выбираемый из группы, включающей полиуретаны, полиакрилаты, сложные полиэфиры, поливинилхдориды, поливинилиденхлориды, полиолефины и т.д.

Предпочтительно связующий слой включает полиакрилат, так как такой полимер обладает хорошей устойчивостью к атмосферным воздействиям и имеет высокую прочность скрепления с прозрачными микросферами так, что он может обеспечивать тесный контакт микросфер. Кроме того, когда задний слой покровного слоя содержит полиметилметакрилат и поливинилиденфторид в указанном выше массовом соотношении, адгезия между световозвращающим слоем и покровным слоем легко повышается.

Полиакрилат предпочтительно представляет собой полимер, полученный

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

полимеризацией мономера, состоящего из алкилакрилата или алкилметакрилата. В качестве алкилакрилата или алкилметакрилата может быть использован по меньшей мере один алкилакрилат или алкилметакрилат, в котором алкильная группа представляет собой метил, этил, изопропил, бутил, изобутил, изооктил, 2-метилбутил, 2-этилгексил, лаурил, стеарил, циклогексил, изоборнил, 2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, 3-хлор-2-гидроксипропил, гидроксиэтоксиэтил, метоксиэтил, этоксиэтил, диметиламиноэтил, диэтиламиноэтил или глицидил. Мономер может дополнительно содержать сополимеризуемый мономер, такой как, например, акриловая кислота, метакриловая кислота, β-гидроксиэтилкарбоксилат, итаконовая кислота, малеиновая кислота, фумаровая кислота, стирол, хлорстирол, α-метилстирол, винилтолуол, акриламид, метакриламид, N-метилоламид, N-метоксиметилакриламид, винилхлорид, винилацетат, винилпропионат, акрилонитрил, винилпиридин, N, N-диметилакриламид, N,N-диэтилакриламид, N-акрилморфолин, N-акрилпиперидин и др.

Предпочтительным примером полиакрилата является сополимер, полученный сополимеризацией смеси мономеров, содержащей метилметакрилат, изооктилакрилат и этилакрилат.

Средняя молекулярная масса акрилатного полимера предпочтительно составляет от 10000 до 1000000, более предпочтительно от 100000 до 500000.

Акрилатный полимер может представлять собой термопластичный полимер или отверждаемый полимер, такой как термореактивный полимер или радиационно отверждаемый полимер. Предпочтительно используется отверждаемый полимер, в частности радиационно отверждаемый полимер. При использовании радиационно отверждаемого полимера добавляется реакционноспособный разбавитель, такой как акрилатный мономер, посредством чего текучесть связующего слоя перед отверждением можно легко контролировать для того, чтобы облегчить получение световозвращающего слоя с закапсулированными линзами. В результате оказывается возможным получать отражающий лист, имеющий равномерную и высокую яркость отражения по всей поверхности листа. Отражающий лист, в котором используется радиационно отверждаемый полимер в связующем слое, и его свойства описаны в публикации JP-A-52-11059 (=JP-B-61-13561).

Толщина связующего слоя обычно составляет от 10 до 200 мкм, предпочтительно от 20 до 80 мкм, более предпочтительно от 30 до 70 мкм. Если толщина связующего слоя слишком мала, ударная прочность имеет тенденцию падать, и после получения отражающего листа образование печатного слоя на покровном слое затрудняется. При слишком большой толщине связующего слоя эластичность отражающего листа снижается и образование промежутков для капсулирования множества прозрачных микросфер также затрудняется.

Связующий слой может содержать, помимо указанного полимера, такие добавки, как пигмент (например, рутил (диоксид титана) и др.), инициатор полимеризации, сшивающий агент, антиоксидант, абсорбер УФ-излучения, фунгицид, антистатик, высшую жирную кислоту и т.д.

Отражатель

В качестве отражателя может быть использована тонкая пленка, имеющая зеркальный блеск, отражающая резиновая пленка, содержащая краситель с перламутровым эффектом и др. Тонкая пленка может быть изготовлена методом получения тонкой пленки, таким как, осаждение паров металла, такого как алюминий, медь, серебро, золото, цинк и др., или таких соединений, как CeO_2, Bi_2O_3, ZnS, TiO_2 CaF_2, Na_3AlF_6, SiO_2, MgF_2 и др. Отражающая резиновая пленка может быть получена путем нанесения на линзовый элемент краски, содержащей смолу и перламутровый краситель (например, $BiOCl_4$, $PbCO_3$, гуанин, полученный в форме рыбных чешуек и др.).

В случае световозвращающего слоя с закапсулированными линзами отражатель формируют при контактировании с нижней половиной поверхности каждой прозрачной микросферы.

Толщина отражателя обычно составляет от 0,01 до 10 мкм, предпочтительно от 0,05 до 5 мкм.

К связующему слою может быть добавлен перламутровый пигмент с целью повышения эффективности отражения отражателя.

Покровный слой по первому варианту изобретения

Как показано выше, покровный слой, используемый в первом варианте изобретения, включает поверхностный слой и задний слой, который находится на стороне, обращенной к одной из основных сторон основной поверхности световозвращающего слоя, и поверхностный слой содержит полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении от 55:45 до 95:5.

"Полимер на основе метилметакрилата" означает полимер, полученный полимеризацией мономера, содержащего метилметакрилат в качестве основного компонента. Содержание метилметакрилата в мономере предпочтительно составляет по меньшей мере 60% масс., более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% При содержании метилметакрилата в мономере менее 60 мас.% совместимость полимера на основе метилметакрилата и поливинилиденфтора ухудшается, что вызывает снижение устойчивости к краевому отслаиванию уменьшается, и адгезия покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою может ухудшаться.

Мономер для получения полимера на основе метилметакрилата может необязательно содержать по меньшей мере один способный к сополимеризации мономер, такой как метакрилат, отличный от метилметакрилата (например, этилметакрилат, пропилметакрилат, бутилметакрилат и др.), акрилат (например, метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат и др.), фтормономер (например, винилиденфторид, гексафторпропилен, тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен и др.) и т.д.

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

Полимер на основе метилметакрилата может быть привитым сополимером, содержащим скелетный полиметилметакрилат, на который привит указанный сополимеризуемый мономер.

" Полимер на основе винилиденфторида" представляет собой полимер, полученный полимеризацией мономера, содержащего винилиденфторид в качестве основного компонента. Содержание винилиденфторида в мономере предпочтительно составляет по меньшей мере 60 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас. % Если содержание винилиденфторида в мономере меньше 60%, совместимость полимера на основе метилметакрилата и полимера на основе винилиденфторида падает так, что устойчивость к краевому отслаиванию уменьшается. Кроме того, ударная прочность может также ухудшаться, а яркость отражения может снижаться за счет уменьшения светопропускания покровного слоя.

Мономер для получения полимера на основе винилиденфторида может необязательно содержать по меньшей мере один способный к сополимеризации мономер, такой как фтормономер, за исключением винилиденфторида (например, гексафторпропилен, тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен и др.), метакрилат (например, метилметакрилат, этилметакрилат, пропилметакрилат, бутилметакрилат и др.), акрилат (например, метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, бутилакрилат и др.) и т.д.

Полимер на основе винилиденфторида может быть привитым сополимером, содержащим скелетный поливинилиденфторид, на который привит указанный сополимеризуемый мономер.

Средний диаметр сферолита поливинилиденфторида составляет предпочтительно 1,6 мкм или менее, более предпочтительно 1,5 мкм или менее. При слишком большом среднем диаметре сферолита светопропускание покровного слоя для всего света может уменьшаться, например, до 90% или менее, и, следовательно, яркость отражения может падать. Средний диаметр сферолита измеряют в пленке поливинилиденфторида с использованием лазерного метода рассеивания с малым углом.

Как описано выше, важным моментом является сохранение массового отношения полимера на основе метилметакрилата (A) к полимеру на основе винилиденфторида (F) в интервале от 55:45 до 95:5. Для улучшения при хорошем балансе адгезии покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою и устойчивости к краевому отслаиванию это массовое отношение составляет предпочтительно от 60:40 до 90:10, более предпочтительно от 70:30 до 80:20.

Общее содержание полимера на основе метилметакрилата и полимера на основе винилиденфторида в поверхностном слое составляет предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% из расчета на весь полимер в поверхностном слое. Когда содержание составляет менее 80 мас.%, адгезия покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою, а также устойчивость к краевому отслаиванию ухудшаются.

Как объяснялось выше, задний слой располагается между световозвращающим слоем и поверхностным слоем. В общем случае задний слой содержит полимер, который имеет хорошую адгезию как к световозвращающему слою, так и к поверхностному слою, например полиакрилат, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, сополимер этилена и винилацетата и т.д. Предпочтительно задний слой содержит смесь полимера на основе метилметакрилата (A) и полимера на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении от 55:45 до 95:5, предпочтительно от 60:40 до 90:10, более предпочтительно от 70:30 до 80:20.

Полимер на основе метилметакрилата и полимер на основе винилиденфторида в заднем слое представляют собой те же полимеры, которые используются в поверхностном слое, и каждый из этих полимеров может быть получен полимеризацией того же мономера, который используется в случае поверхностного слоя.

Общее содержание полимера на основе метилметакрилата и полимера на основе винилиденфторида в заднем слое составляет предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% из расчета на весь полимер в заднем слое. При общем содержании менее 80 мас.% адгезия покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою, а также устойчивость к краевому отслаиванию падает так, что печатный слой не может быть образован с хорошей адгезией.

Содержание полимера на основе винилиденфторида в заднем слое предпочтительно больше, чем в поверхностном слое, в результате чего устойчивость к краевому отслаиванию и ударная прочность дополнительно увеличиваются. В этом случае содержание винилиденфторида в заднем слое по меньшей мере на 1 (одну) мас. ч., предпочтительно по меньшей мере на 5 мас. ч. больше, чем в поверхностном слое, из расчета на 100 мас. ч. полимеров в каждом слое.

Толщина покровного слоя предпочтительно находится в интервале от 10 до 200 мкм, более предпочтительно от 30 до 100 мкм. Если толщина покровного слоя слишком мала, устойчивость к краевому отслаиванию и ударная прочность могут уменьшаться. При слишком большой толщине снижается эластичность отражающего листа и становится трудно предупредить отслаивание покровного слоя от закругленных краев. В случае, когда отражающий лист представляет собой отражающий лист с закапсулированными линзами, при слишком малой толщине покровного слоя промежутки, в которых закапсулировано множество прозрачных микросфер, могут разрушаться из-за деформации покровного слоя, обусловленной внешними силами. Когда толщина слишком велика, соединяющие части связующего слоя могут быть плохо прикреплены к заднему слою покровного слоя, поэтому в процессе эксплуатации

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

покровный слой может отслаиваться от световозвращающего слоя.

Толщина каждого слоя покровного слоя выбирается соответствующим образом, чтобы толщина всего покрытия находилась в указанном интервале. Предпочтительно толщина заднего слоя больше толщины поверхностного слоя, благодаря чему устойчивость к краевому отслаиванию легко повышается. В этом случае толщина поверхностного слоя составляет предпочтительно от 1 до 90 мкм, более предпочтительно от 3 до 25 мкм, а толщина заднего слоя составляет предпочтительно от 9 до 110 мкм, более предпочтительно от 27 до 50 мкм.

В покровном слое задний слой может состоять из двух или более слоев.

Покровный слой может быть изготовлен любым обычным способом получения пленки. Например, покровный слой может быть получен в форме слоистой пленки путем экструзии из расплава с использованием экструдирующих головок для формирования соответствующих слоев.

Каждый слой покровного слоя может содержать различные добавки, такие как антиоксидант, абсорбер УФ-излучения, краситель и т.д.

Покровный слой во втором варианте изобретения

Покровный слой во втором варианте изобретения содержит в указанном порядке поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, который находится на стороне, обращенной к указанной одной из основных поверхностей, причем поверхностный слой состоит из полимера на основе метилметакрилата в качестве основного компонента, а промежуточный слой состоит из полимера на основе винилиденфторида в качестве основного компонента.

Так как промежуточный слой, который ламинирован на поверхностный слой, содержит полимер на основе винилиденфторида в качестве основного компонента, он обладает смягчающим действием и поглощает внешние силы, которые могут разрушать поверхностный слой. В результате устойчивость к краевому отслаиванию и ударная прочность повышаются. Кроме того, так как поверхностный слой содержит полимер на основе метилметакрилата в качестве основного компонента, на поверхностный слой может быть с хорошей адгезией нанесен печатный слои.

Так как полимер на основе метилметакрилата и полимер на основе винилиденфторида хорошо сочетаются, поверхностный слой и промежуточный слой могут быть прикреплены друг к другу с достаточной силой адгезии с улучшением устойчивости к краевому отслаиванию.

Когда промежуточный слой содержит полимер на основе метилметакрилата (A) в сочетании с полимером на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении (A:F) от 5:95 до 45:55, более предпочтительно от 10:90 до 40:60, наиболее предпочтительно от 20:80 до 30:70, устойчивость к краевому отслаиванию и ударная прочность дополнительно повышаются.

Когда поверхностный слой содержит полимер на основе винилиденфторида (F) в сочетании с полимером на основе метилметакрилата (A) в массовом соотношении (A:F) от 45:55 до 95:5, более предпочтительно от 60:40 до 90:10, и наиболее предпочтительно от 70: 30 до 80:20, адгезия поверхностного слоя к печатному слою и устойчивость к краевому отслаиванию также дополнительно улучшаются.

Полимер на основе метилметакрилата и полимер на основе винилиденфторида в заднем слое являются такими же полимерами, которые используются в поверхностном слое рассмотренного выше первого варианта изобретения, и каждый из полимеров может быть получен полимеризацией того же мономера, что и мономер, используемый в случае поверхностного слоя, рассмотренного в первом варианте изобретения.

Задний слой располагается между промежуточным слоем и световозвращающим слоем. Этот задний слой во втором варианте изобретения может обеспечивать те же эффекты, что и задний слой рассмотренного первого варианта. Структура заднего слоя предпочтительно аналогична структуре заднего слоя первого варианта изобретения.

Толщина покровного слоя по причинам, рассмотренным выше для первого варианта, предпочтительно составляет от 10 до 200 мкм, более предпочтительно от 30 до 100 мкм.

Толщина каждого слоя покровного слоя выбирается соответствующим образом так, чтобы толщина всего покрытия находилась в указанном интервале. Предпочтительно толщина промежуточного слоя больше толщины поверхностного слоя или заднего слоя, в результате чего улучшается устойчивость к краевому отслаиванию. В этом случае толщина поверхностного слоя предпочтительно составляет от 1 до 60 мкм, более предпочтительно от 3 до 20 мкм, толщина промежуточного слоя составляет предпочтительно от 8 до 80 мкм, более предпочтительно от 24 до 35 мкм, а толщина заднего слоя предпочтительно составляет от 1 до 60 мкм, более предпочтительно от 3 до 20 мкм.

В покровном слое как задний слой, так и промежуточный слой могут состоять из двух или более слоев.

Покровный слой может быть изготовлен любым обычным способом получения пленки. Например, покровный слой может быть получен в форме слоистой пленки путем экструзии из расплава с использованием экструдирующих головок для формирования соответствующих слоев.

Каждый слой покровного слоя может содержать различные добавки, такие как антиоксидант, абсорбер УФ-излучения, краситель и т.д.

Модуль Юнга покровного слоя

Модуль Юнга всего покровного слоя в первом или во втором варианте изобретения составляет предпочтительно по меньшей мере 350 кг/мм^2 более предпочтительно от 150 до 250 кг/мм^2, в значениях моделей в направлении выработки машины (НМ) и поперечном направлении (ПН). Когда значение модуля Юнга слишком велико, устойчивость к краевому отслаиванию может уменьшаться.

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

Каждый слой покровного слоя предпочтительно изготовлен из нерастянутой пленки. Каждый слой, изготовленный из нерастянутой пленки, может улучшать устойчивость к тепловому изменению размеров. Нерастянутую пленку получают так, чтобы отношение модуля Юнга в направлении, выработки машины (НМ) к модулю Юнга в поперечном направлении (ПН) всего покровного слоя находилось в интервале от 0,8 до 1,25, более предпочтительно между 0,9 и 1,1.

Печатный слой

В соответствии с настоящим изобретением на поверхностном слое может быть образован с хорошей адгезией покровный слой. На поверхностном слое может быть получен печатный слой путем нанесения типографской краски, которая содержит красящее вещество, такое как пигмент или краситель, и по меньшей мере одну смолу, выбираемую из термопластичных смол, термореактивных смол или радиационно отверждаемых смол, с помощью процесса нанесения покрытия, такого как гравировальная печать или трафаретная печать. В качестве термопластичной смолы предпочтителен полиакрилат, так как он будет дополнительно улучшать адгезию печатного слоя к поверхностному слою, содержащему полиметилметакрилат.

Печатный слой может быть получен на световозвращающем листе в процессе получения световозвращающего листа или после прикрепления световозвращающего листа к изделию. Когда печатный слой на световозвращающем листе получают на стадии изготовления последнего, процесс получения световозвращающего листа включает любую из следующих стадий:

(I) наслоение световозвращающего слоя и покровного слоя и затем получение печатного слоя на поверхности поверхностного слоя; или

(II) формирование печатного слоя на поверхности поверхностного слоя для получения покровного слоя с печатным слоем на нем, и наслоение покровного слоя с печатным слоем и световозвращающего слоя.

Для получения печатного слоя на стадии (II) световозвращающий лист должен включать покровный слой, обладающий хорошей ударной прочностью, как отражающий лист настоящего изобретения. Например, если печатный слой получают на обычном покровном слое, изготовленном из однослойной пленки из полимера на основе метилметакрилата, который используется в обычном отражающем листе, на покровном слое образуются мелкие трещины в процессе нанесения типографской краски или во время последующей стадии сушки печатного слоя, и в конце концов покровный слой разрывается и разрушается. То есть в процессе получения обычного отражающего листа описанная выше стадия (II) не может быть использована.

Когда задний слой отражающего листа по настоящему изобретению содержит полимер на основе метилметакрилата и полимер на основе винилиденфторида в указанном выше массовом соотношении, печатный слой может быть с хорошей адгезией получен на поверхности заднего слоя, на который наслаивается световозвращающий слой, а именно на стороне наслаивания.

Для получения печатного слоя на стороне наслаивания заднего слоя в процесс получения отражающего листа по настоящему изобретению включают стадию получения печатного слоя на стороне наслаивания заднего слоя с получением покровного слоя, имеющего образованный на нем печатный слой аналогично описанной выше стадии (II), и стадию наслаивания покровного слоя с печатным слоем на световозвращающий слой.

Если используется такой задний слой, то печатные слои могут быть получены как на внешней поверхности поверхностного слоя, так и на внешней поверхности заднего слоя, то есть на обеих поверхностях покровного слоя.

Типографская краска, которая используется при получении печатного слоя на стороне ламинирования заднего слоя, по причинам, обсуждавшимся выше, предпочтительно содержит акрилатный полимер.

Печатный слой может быть получен на стороне ламинирования заднего слоя теми же способами, которые используются при нанесении печатного слоя на поверхностный слой.

Изделие, обладающее световозвращающими свойствами

В одном из предпочтительных вариантов применения отражающего листа настоящего изобретения отражающий лист прикрепляют к основе изделия, которое должно иметь световозвращающие свойства, с помощью скрепляющих средств.

В этом случае перед прикреплением или после прикрепления изделия к основе с помощью скрепляющих средств световозвращающий лист разрезают или подвергают штамповке до получения желаемых размера и формы.

В случае обычного отражающего листа по краям покровного слоя после обработки образуются мельчайшие трещины, которые визуально трудно различимы, и поэтому устойчивость к краевому отслаиванию плохая. Так как заявляемый отражающий лист, как показано выше, обладает повышенной устойчивостью к краевому отслаиванию, настоящее изобретение может обеспечивать получение изделия, имеющего хорошее световозвращение, достаточное для практического применения.

В качестве скрепляющих средств могут служить любые средства, которые используются в случае обычного отражающего листа, например двухсторонняя клеящая лента, клей, склеивающий при надавливании, клей, склеивающий при нагревании, и т.д.

Если изделие эксплуатируется на открытом воздухе, как например пластина дорожного знака, пластина указательного столба и т.д., предпочтительно используется клей, склеивающий при надавливании прессом или при нагревании, содержащий акрилатный полимер, так как акрилатный полимер может придавать клею, склеивающему при надавливании или при нагревании, устойчивость к атмосферным воздействиям, приемлемую силу сцепления для прикрепления отражающего листа к корпусу изделия и адгезионную прочность, которая сохраняется в течение относительно

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

длительного периода времени.

В качестве акрилатного полимера предпочтительно использовать сополимер, содержащий алкилакрилат (например, изооктилакрилат, бутилакрилат, изоборнилакрилат и др.) и кислотный мономер (например, акриловую кислоту и др.). Акрилатный полимер может дополнительно содержать основный мономер, такой как N,N-диметилакриламид, N,N-диэтилакриламид, N-акрилморфолин, N-акрилпиперидин и т. д. Предпочтительно, чтобы клей содержал смесь акрилатного полимера и фенольной смолы для того, чтобы повысить прочность адгезии к основе изделия.

Прочее

Отражающий лист настоящего изобретения на стадии изготовления можно заранее снабдить скрепляющими средствами в виде клеевого слоя на поверхности, противоположной одной из основных поверхностей световозвращающего слоя.

Для регулирования прочности отражающего листа в целом или для предупреждения миграции пластификатора из изделия в световозвращающий слой, когда этот отражающий лист прикрепляется к изделию из пластмассы, содержащей довольно большое количество пластификатора, между клеевым слоем и световозвращающим слоем может быть размещена полимерная пленка.

Детали способа получения световозвращающего листа пояснены с помощью примеров, представленных ниже.

Световозвращающий лист в соответствии с настоящим изобретением имеет хорошую адгезию покровного слоя к световозвращающему слою и печатному слою, поэтому лист имеет высокую продолжительность срока службы и прекрасную устойчивость к краевому отслаиванию, а также прекрасную ударную прочность и устойчивость к атмосферным воздействиям.

Примеры

Настоящее изобретение иллюстрируется с помощью следующих примеров, которые никоим образом не ограничивают его.

Изготовление световозвращающего листа

Световозвращающий лист, получаемый в каждом из Примеров и в Сравнительном Примере, представляет собой световозвращающий лист с закапсулированными линзами.

Ниже описаны стадии получения световозвращающего листа с закапсулированными линзами.

(1) На несущей ткани, имеющей полиэтиленовый слой толщиной 25 мкм, в качестве линзовых средств в полиэтиленовый слой вводят (с возможностью последующего частичного удаления) множество прозрачных микросфер (на глубину, соответствующую приблизительно 40% диаметра микросферы) с получением прозрачного слоя микросфер, который по существу представляет собой одинарный слой микросфер.

(2) На поверхности открытой части каждой микросферы формируют отражатель, состоящий из пленки алюминия, нанесенной напылением паров, толщиной приблизительно 0,1 мкм. В этом случае положение фокуса микросферы находится по существу на границе между микросферой и алюминиевой пленкой.

(3) На отражатели в указанном порядке наслаивают связующий слой толщиной приблизительно 60 мкм и удаляемую пленку. Затем несущую ткань удаляют с получением слоя микросфер на одной из основных поверхностей связующего слоя, где часть каждой микросферы заделана в связующий слой, тогда как поверхность каждой микросферы, которая не покрыта отражателями, открыта.

(4) На поверхности микросфер, которые не покрыты отражателями, помещают в качестве покровного слоя пленку, оставляя определенный зазор между слоем микросфер и пленкой. Затем удаляемую пленку прижимают с нагреванием профилирующим нагревателем, имеющим узор тиснения сетчатой формы из тонких линий, для профилирования (тиснения) связующего слоя через удаляемую пленку, в результате чего образуется сеть узких соединяющих частей, которые частично прикрепляют покровный слой к связующему слою. На этой стадии сочетание соединяющих частей и покровного слоя образует множество промежутков, в которых закапсулированы прозрачные микросферы.

(5) После отверждения связующего слоя удаляемую пленку снимают, открывая другую основную поверхность, противоположную описанной выше основной поверхности связующего слоя. На другую основную поверхность наслаивают клеевой слой, который покрывают удаляемой прокладкой и получают световозвращающий лист. Клеевой слой формируют в качестве скрепляющего средства для прикрепления световозвращающего листа к основе изделия.

Описанный выше способ основан на способе, раскрытом в публикации JP-B-61-13561.

Материалы для световозвращающего листа

Прозрачные микросферы:

Стеклянные шарики с показателем преломления приблизительно 1,9 и средним диаметром от 50 до 80 мкм.

Связующий слой:

Связующий слой получают путем нанесения на отражатели на стадии (3) радиационно отверждаемой краски, которую готовят путем смешивания сополимера этилакрилата, метилметакрилата и изооктилакрилата (137 мас. ч.), диакрилата полиэтиленгликоля (200) (20 мас.ч.), рутила-диоксида титана (белый пигмент) (18 мас. ч.) и стеариновой кислоты (2 мас. ч.) в ксилоле. На стадии (5) связующий слой отверждают путем обучения электронным лучом.

Клеевой слой:

Клеевой слой содержит сополимер изооктилакрила и акриловой кислоты (весовое соотношение мономеров = 94:6).

Покровный слой:

Покровный слой описывается в каждом примере.

Пример 1

Световозвращающий лист этого примера получают по описанному выше способу с использованием в качестве покровного слоя трехслойной пленки, включающей поверхностный слой, промежуточный слой и

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

задний слой, расположенные в указанном порядке, при общей толщине 50 мкм.

В этом примере поверхностный слой содержит 90 мас.% полиметилметакрилата и 10 мас.% поливинилиденфторида и имеет толщину приблизительно 10 мкм. Промежуточный слой содержит 10 мас.% полиметилметакрилата и 90 мас.% поливинилиденфторида и имеет толщину приблизительно 30 мкм. Задний слой содержит 90 мас.% полиметилметакрилата и 10 мас.% поливинилиденфторида и имеет толщину приблизительно 10 мкм.

Описанную выше пленку получают путем экструзионного формования с использованием экструдера в соответствии со способом, раскрытым в публикации JP-A-6-80794.

В качестве полиметилакрилата используется полиметилметакрилатная смола HBS 001 (товарный знак фирмы Mitsubishi Rayon Co., Ltd.). В качестве поливинилиденфторида используется поливинилиденфторидная смола, имеющая средний диаметр сферолита приблизительно 1,5 мкм.

Физические свойства пленки, используемой в качестве покровного слоя в данном примере, представлены в Таблице 1. Прочность на разрыв, относительное удлинение при разрыве и модуль Юнга покровного слоя измеряют в соответствии с JIS K6732, а пропускание всего света и помутнение покровного слоя измеряют в соответствии с JIS K6714.

Результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, представлены в Таблице 2. Методы оценки описаны ниже. В последующих примерах для оценки используют те же методы.

Ударная прочность

На поверхность алюминиевой пластины размерами 150 x 70 x 1 мм с помощью ручного прижимного валика приклеивают световозвращающий лист, имеющий площадь немного больше площади алюминиевой пластины, края обрезают для удаления выступающих частей. Получают образец для испытания.

При температуре 20°C в приборе Гарднера для испытания ударной прочности на образец отражающего листа сбрасывали груз из условия 0,0115 кг •м (40 дюймов •фунт), после чего определяют степень повреждения. Когда обнаруживают отслаивание между покровным слоем и связующим слоем, или когда на частях покровного слоя над промежутками, в которых закапсулированы прозрачные микросферы, образуется много трещин, но при отсутствии отслаивания покровного слоя от связующего слоя, полученный результат обозначают "П" (Плохо). При отсутствии отслаивания или появления трещин используют обозначение "Х" (Хорошо).

Устойчивость к тепловому изменению размеров

Образец световозвращающего листа получают аналогично образцу для определения ударной прочности, но размеры алюминиевой пластины составляют 152 x 152 x 1,6 мм.

Образец листа выдерживают в печи при 120°C в течение 30 мин и охлаждают при комнатной температуре. Затем измеряют площадь, до которой отражающий лист дал усадку. Рассчитывают процент, который составляет эта площадь, относительно первоначальной площади (152 x 152 мм) и используют в качестве критерия величины устойчивости к тепловому изменению размеров (единица: %).

Устойчивость к атмосферным воздействиям

Образец световозвращающего листа получают аналогично образцу для определения ударной прочности. Образец помещают в везерометр и подвергают ускоренному испытанию на устойчивость к атмосферным воздействиям в течение 2200 ч в условиях JIS Z9105, пункт 8.4 "Ускоренное испытание на устойчивость к атмосферным воздействиям типа Sunshine Carbon". Затем оценивают следующие свойства.

(а) Степень сохранения яркости (единица: %)

Рассчитывают процент яркости отражения отражающего листа после ускоренного испытания на устойчивость к атмосферным воздействиям относительно яркости отражения отражающего листа, измеренной до проведения испытания. Яркость отражения измеряют с помощью рефлектометра "Model 920" (производство фирмы Advanced Retro Technology).

(б) Степень сохранения блеска (единица: %)

Рассчитывают процент блеска отражающего листа после ускоренного испытания на устойчивость к атмосферным воздействиям относительно блеска отражающего листа, измеренного до проведения испытания. Блеск измеряют с помощью прибора для измерения блеска "GMX-202" (производство фирмы "Murakami Shikisai Kenkyusho Co., Ltd.).

(в) Изменение цвета (E)

С помощью дифференциального колориметра "E-80" производства фирмы Nippon Denshoku Kogyo Co. , Ltd. измеряют разницу в цвете отражающего листа до и после ускоренного испытания на устойчивость к атмосферным воздействиям. Используют источник света D65, угол наблюдения составляет 10 градусов и изменение цвета определяют в соответствии с методом, описанным в JIS Z8730.

Адгезия печатного слоя

Образец световозвращающего листа получают аналогично образцу для определения ударной прочности. На образец покрытия с использованием трафаретной печати типографской краской для дорожных знаков (содержащей акрилатный полимер) наносят печатный слой и подвергают следующему испытанию на отслаивание.

Клейкую ленту #610 (производится компанией 3M) плотно приклеивают к поверхности печатного слоя с помощью резинового валика для накатывания и быстро отдирают. Когда печатный слой отслаивается от поверхности покровного слоя, клей классифицируют как плохой ("П"). Если же печатный слой не отслаивается, то клей обозначают как хороший ("Х").

Адгезия между покровным слоем и световозвращающим слоем (связующим слоем).

В качестве образца используют покровный слой световозвращающего листа. На сторону

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

наслаивания заднего слоя покровного слоя наносят краску для связующего слоя толщиной 10 мкм, сушат и отверждают с получением пленки связующего материала. Эту пленку используют в качестве образца в том же испытании на отслаивание для оценки адгезии печатного слоя. Если пленка отслаивается, адгезия характеризуется оценкой "П". Если пленка не отслаивается, адгезия характеризуется оценкой "Х".

Устойчивость к краевому отслаиванию

Образец световозвращающего листа получают аналогично образцу для определения ударной прочности, за исключением того, что место прикрепления листа выбирают так, чтобы максимальное число промежутков для капсулирования прозрачных микросфер находилось по краям отражающего листа. Поверхность образца по краям протирают пальцем пять раз в направлении от края к центру листа. Если покровный слой начинает шелушиться или отслаивается, открывая прозрачные микросферы, устойчивость классифицируют как плохая ("П"). Если же прозрачные микросферы не открываются, устойчивость характеризуется как хорошая "Х".

Пример 2

В этом примере световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что используют двухслойную пленку, которая состоит из поверхностного слоя и заднего слоя, которые имеет приведенные ниже составы и общую толщину 50 мкм.

Поверхностный слой содержит 75 мас.% полиметилметакрилата и 25 мас.% поливинилиденфторида и имеет толщину приблизительно 5 мкм, задний слой состоит из 70 мас.% полиметилметакрилата и 30 мас.% поливинилиденфторида и имеет толщину приблизительно 45 мкм.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки световозвращающего листа этого Примера приведены в Таблице 2.

Пример 3

В этом примере световозвращающий лист получают по методике Примера 2, за исключением того, что используют двухслойную пленку, состоящую из поверхностного слоя и заднего слоя, которые имеют приведенные ниже составы.

Поверхностный слой содержит 65 мас.% полиметилметакрилата и 35 мас.% поливинилиденфторида, а задний слой состоит из 60 мас.% полиметилметакрилата и 40 мас.% поливинилиденфторида.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки световозвращающего листа этого Примера приведены в Таблице 2.

Сравнительный Пример 1

В этом примере световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что используют двухосно растянутую однослойную пленку из полиметилметакрилата толщиной 50 мкм.

Результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, представлены в Таблице 2.

Сравнительный Пример 2

В этом примере световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что используют биаксиально растянутую ударно-прочную однослойную пленку из акрилатной смолы толщиной 50 мкм.

Используемая акрилатная смола представляет собой смесь полиметилметакрилатной смолы и акрилатного полифазного сополимера, которая описана в публикации JP-A-61-255846.

Результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, представлены в Таблице 2.

Сравнительный Пример 3

В этом Примере световозвращающий лист получают по методике Сравнительного Примера 2, за исключением того, что в качестве покровной пленки используют нерастянутую пленку.

Результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, представлены в Таблице 2.

Сравнительный Пример 4

Световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что в качестве покровного слоя используют трехслойную пленку, состоящую из поверхностного слоя, промежуточного слоя и заднего слоя.

Поверхностный слой содержит 40 мас.% полиметилметакрилата и 60 мас.% поливинилиденфторида, промежуточный слой содержит 50 мас.% полиметилметакрилата и 50 мас.% поливинилиденфторида, а задний слой содержит 50 мас.% полиметилметакрилата и 50 мас.% поливинилиденфторида.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки световозвращающего листа этого Примера приведены в Таблице 2.

Пример 4

Световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что в трехслойной пленке используют поливинилиденфторид со средним диаметром сферолита приблизительно 1,7 мкм.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, приведены в Таблице 2.

Пример 5

Световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что трехслойная пленка содержит поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, которые имеют приведенные ниже составы.

Поверхностный слой состоит из 60 мас.% полиметилметакрилата и 40 мас.% поливинилиденфторида, промежуточный слой содержит 40 мас.% полиметилметакрилата и 60 мас.% поливинилиденфторида и задний слой содержит 60 мас.% полиметилметакрилата и 40 мас.% поливинилиденфторида.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, приведены в Таблице 2.

Пример 6

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

Световозвращающий лист получают по методике Примера 1, за исключением того, что трехслойная пленка содержит поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, которые имеют приведенные ниже составы.

Поверхностный слой состоит из 75 мас.% полиметилметакрилата и 25 мас.% поливинилиденфторида, промежуточный слой содержит 25 мас.% полиметилметакрилата и 75 мас.% поливинилиденфторида и задний слой содержит 75 мас.% полиметилметакрилата и 25 мас.% поливинилиденфторида.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки световозвращающего листа, полученного в этом Примере, приведены в Таблице 2.

Пример 7

Световозвращающий лист получают по методике Примера 2, за исключением того, что двухслойная пленка содержит поверхностный слой и задний слой, которые имеют приведенные ниже составы.

Поверхностный слой состоит из 90 мас.% полиметилметакрилата и 10 мас.% поливинилиденфторида, а задний слой содержит 85 мас.% полиметилметакрилата и 15 мас.% поливинилиденфторида.

Физические свойства пленки, используемой в этом примере, представлены в Таблице 1, а результаты оценки полученного световозвращающего листа приведены в Таблице 2.

Формула изобретения:

1. Световозвращающее изделие, содержащее световозвращающий слой, имеющий первую и вторую основные поверхности, и покровный слой, наложенный на первую основную поверхность, отличающийся тем, что покровный слой содержит поверхностный слой и задний слой, обращенный к первой основной поверхности световозвращающего слоя, как поверхностный, так и задний слои содержат полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении A : F от 55 : 45 до 95 : 5, причем содержание полимера на основе винилиденфторида в заднем слое превышает его содержание в поверхностном слое.

2. Световозвращающее изделие по п.1, отличающееся тем, что оно имеет печатный слой на стороне заднего слоя, которая обращена к световозвращающему слою.

3. Световозвращающее изделие по п.1 или 2, отличающееся тем, что покровный слой пропускает по меньшей мере 90% света, падающего на него.

4. Световозвращающее изделие, содержащее световозвращающий слой, имеющий первую и вторую основные поверхности, и покровный слой, наложенный на первую основную поверхность, отличающийся тем, что покровный слой содержит поверхностный слой, промежуточный слой и задний слой, обращенный к первой основной поверхности световозвращающего слоя, промежуточный слой содержит полимер на основе винилиденфторида в качестве основного компонента, причем поверхностный слой содержат полимер на основе метилметакрилата в качестве основного компонента, а задний слой содержит полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении A : F от 55 : 45 до 95 : 5.

5. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что содержание полимера на основе винилиденфторида в заднем слое больше содержания этого полимера в поверхностном слое.

6. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что промежуточный слой содержит полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении A : F от 5 : 95 до 45 : 55.

7. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что поверхностный слой содержит полимер на основе метилметакрилата (A) и полимер на основе винилиденфторида (F) в массовом соотношении A : F от 55 : 45 до 95 : 5.

8. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что оно имеет печатный слой на стороне заднего слоя, обращенный к световозвращающему слою.

9. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что покровный слой пропускает по меньшей мере 90% света, падающего на него.

10. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что световозвращающий слой содержит слой прозрачных микросфер, подложку, в которой прозрачные микросферы частично заделаны, связующий слой, имеющий множество соединяющих частей, которые связаны с покровным слоем так, что между покровным слоем и связующим слоем образованы промежутки для капсулирования указанных прозрачных микросфер, и отражатели, которые расположены под слоем прозрачных микросфер.

11. Световозвращающее изделие по п.10, отличающееся тем, что связующий слой содержит полиакрилат.

12. Световозвращающее изделие по п.4, отличающееся тем, что оно прикреплено к изделию, используемому на открытом воздухе.

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

Таблица 1

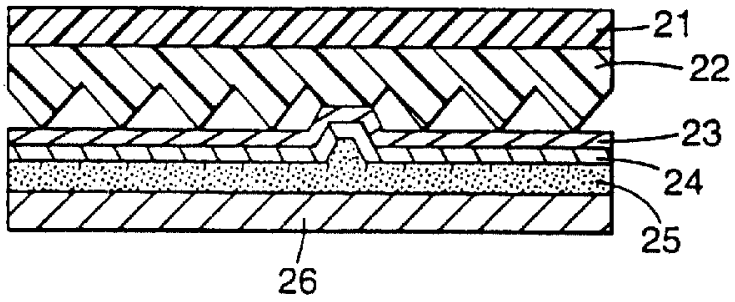
No. примера	Прочность на разрыв (кг/мм^2)		Отн. удлинение при разрыве (%)		Модуль Юнга (кг/мм^2)		Пропускание всего света (%)	Мутность (%)
	НМ	ПН	НМ	ПН	НМ	ПН		
1	2,9	2,5	135	109	109	108	92,2	3,3
2	3,3	2,5	137	80	120	114	93,1	1,7
3	3,3	2,8	176	148	107	107	93,2	1,1
4	2,8	2,4	136	101	105	106	89,7	10,7
5	3,3	2,9	135	108	108	107	92,1	2,7
6	3,4	2,9	143	130	101	99	92,0	2,8
7	3,7	3,5	120	100	125	121	92,7	1,9
Ср.1	3,2	3,0	151	129	102	100	91,1	2,6

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2

Таблица 2

No. примера	Ударная прочность	Устойчивость к тепловому изменению размеров (%)	Испытания на устойчивость к атмосферным воздействиям			Адгезия к покровному слою	Адгезия к световозвращающему слою	Устойчивость к краевому отслаиванию
			Сохранение яркости (%)	Сохранение блеска (%)	Изменение цвета ()E)			
1	X	98,9	99,5	100	0,43	X	X	X
2	X	97,5	99,2	99,9	0,56	X	X	X
3	X	98,4	99,7	100	0,76	X	X	X
4	X	98,1	98,8	99,9	0,68	X	X	X
Ср.1	П	20,4	99,6	100	0,61	X	X	П
Ср.2	П	18,2	99,2	100	0,59	X	X	П
Ср.3	П	98,9	98,9	100	0,87	X	X	П
Ср.4	П	97,7	99,1	100	0,52	П	П	П
5	X	97,3	99,9	100	0,38	X	X	X
6	X	97,7	99,5	99.8	0,40	X	X	X
7	X	98,1	99,3	99.9	0,41	X	X	X



Фиг.2

RU 2160913 C2

RU 2160913 C2