

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 27/06

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95121696.1

[45]授权公告日 2002 年 1 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1077496C

[22]申请日 1995.11.24 [24]颁证日 2002.1.9

[21]申请号 95121696.1

[30]优先权

[32]1994.11.24 [33]JP [31]312339/1994

[73]专利权人 日本电石工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 越智桂 田中修 小川学

[56]参考文献

JP2196653A 1990. 8. 3 _

US4025159A 1977. 5. 24 _

US4653854A 1987. 3. 31 _

WO9410591A 1994. 5. 11 _

审查员 吴红秀

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 密封型定向反光片

[57]摘要

本发明提供了一种强度和长期耐气候性优良的密封型定向反光片,连接壁部分连接透光保护膜和支持膜,同时在两膜之间保留一空间,没有内部裂缝例如来填充的部分,且有均匀的结构和形状。密封型定向反光片的连接壁是由支持膜的部分热熔和热成型生成,其特征是支持膜是由包含可热熔树脂和交联剂的树脂组合物组成,上述的可热熔树脂在 180℃ 下的剪切应力为 $9 \times 10^2 - 1 \times 10^4$ Pa, 在交联反应后,可生成不熔的在 180℃ 下剪切应力至少为 1×10^5 Pa 的交联树脂。

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

权 利 要 求 书

1. 一种密封型定向反光片,是由透光保护膜、支持膜和部分连接两膜同时在两膜之间保留空间的连接壁组成,上述透光保护膜和/或支持膜具有设置在其中的定向反光元件,通过上述支持膜部分热熔和热成型生成连接壁,上述的密封型定向反光片的特征在于上述支持膜是由含可热熔树脂的树脂组合物和交联剂组成,所述的可热熔树脂具有可与交联剂反应的官能团,且在 180°C 下的剪切应力为 $9 \times 10^2 - 1 \times 10^4 \text{ Pa}$, 在交联反应后,上述的树脂组合物能够生成不熔化的交联树脂,该交联树脂在 180°C 下的剪切应力至少为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$.

2. 按权利要求 1 的密封型定向反光片,其中可热熔树脂在 180°C 下的剪切应力为 $9.5 \times 10^2 - 9.5 \times 10^3 \text{ Pa}$.

3. 按权利要求 1 的密封型定向反光片,其中官能团是含活性氢的官能团.

4. 按权利要求 1 的密封型定向反光片,其官能团含量是 0.1-5 当量/kg 可热熔树脂.

5. 按权利要求 1 的密封型定向反光片,其中可热熔树脂由选自由丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、硅氧烷树脂、聚酯树脂、含氟树脂、乙酰乙烯酯树脂、氯乙烯树脂、聚烯烃树脂和聚酰胺树脂组成的组中的至少一种树脂组成.

6. 按权利要求 1 的密封型定向反光片,其中可热熔树脂是由丙烯酸树脂组成.

7. 按权利要求 6 的密封型定向反光片, 其中丙烯酸树脂的玻璃化转变温度为 -30 至 50°C 。

8. 按权利要求 6 的密封型定向反光片, 其中丙烯酸树脂的重均分子量为 10000 - 200000 。

9. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中交联剂是选自由聚异氰酸酯化合物、聚氮丙啶化合物、聚环氧化合物和氨基树脂组成的组中的至少一种组分。

10. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中交联剂是聚异氰酸酯化合物。

11. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中可热熔树脂由含活性氢官能团的丙烯酸树脂组成, 交联剂是聚异氰酸酯化合物。

12. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中树脂组合物含 0.25 - 1.5 当量交联剂/当量可热熔树脂中的官能团。

13. 按权利要求 3 的密封型定向反光片, 其中含活性氢的官能团是羟基。

14. 按权利要求 10 的密封型定向反光片, 其中聚异氰酸酯化合物选自脂族聚异氰酸酯、脂环族聚异氰酸酯, 这些聚异氰酸酯的二聚物或三聚物和这些异氰酸酯与二元或三元多元醇的加合物。

15. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中树脂组合物还包含一种纤维素衍生物。

16. 按权利要求 15 的密封型定向反光片, 其中树脂组合物含纤维素衍生物的量 of 1 - 40 份(wt)/ 100 份(wt)可热熔树脂。

17. 按权利要求 15 的密封型定向反光片, 其中纤维素衍生物的玻璃化转变温度(T_g)不低于 90°C 。

18. 按权利要求 15 的密封型定向反光片, 其中纤维素衍生物
的数均分子量不小于 15000.

19. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中树脂组合物的
熔体指数在交联反应前为 800-4000g/10 分钟.

20. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中交联树脂在 180℃
下的剪切应力至少为 2×10^5 Pa.

21. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中交联树脂在 70℃
下的拉伸强度至少为 0.98MPa.

22. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中交联树脂在 0℃
下的断裂伸长至少为 5%.

23. 按权利要求 1 的密封型定向反光片, 其中保护膜是丙烯
酸树脂膜或含氟树脂膜.

密封型定向反光片

本发明涉及一种具有各种物理性能如长期耐气候性的优良的密封型定向反光片，它用于各种指示牌，例如公路指示牌和建筑物指示牌；车辆例如汽车和摩托车的号码板；安全器如安全服和救生设备，在指示牌上作标志等。

过去，定向反射光朝向光源的定向反光片是众所周知的，利用它们的定向反光性，定向反光片在上述的利用领域，已经广泛地使用。尤其是，通过将一种气体密封在由透光保护膜、支持膜和连接上述两膜的接缝部分构成的空间内，利用该气体低的折射率来提高光反射性能的密封型定向反光片，用于它们优良的定向反射光性能，正日益增加其效用。

通常，密封型定向反光片包括两种类型的产品：其一是密封透镜型的定向反光片，其中设置透镜型定向反光元件，其二是立体角型的定向反光片，其中设置立体角型的定向反光元件。

图1示出密封透镜型的定向反光片的有代表性的剖面结构。

图2示出密封立体角型定向反光片的有代表性的剖面结构。

如图1所示，一种密封透镜型定向反光片一般由透光的保护膜(1)、支持膜(2)、连续线形连接的壁(3)、许多的密封小室(4)、真空沉积的金属膜(5)和基本上为单层的玻璃球(6)组成，其中膜(1)和(2)互相面对其中间隔为一窄的气层，壁(3)是用于连接膜

(1)和(2),它由部分热熔和热成型的支持膜形成,小室(4)被上述的壁及包含基本上是单层的玻璃球的两种膜所围绕,玻璃球(6)下部似半球状,被反光的金属膜(5)包封,且通过半球状的下部嵌入支持膜中。

如图2所述,密封立体角型定向反光片通常由透光保护膜(7)、支持膜(9)、连续的线形的直接壁(10)和许多密封的小室(11)及立体角型的定向反光元件(8)组成,其中膜(7)与(9)互相面对其间隔为一窄的气层,壁(10)用于连接上述的两种膜,它由部分热熔和热成型的上述支持膜形成,小室(11)被上述连接壁和上述的两种膜所围绕,立体角型定向反光元件(8)是均匀而密集地设置在小室内的透光保持膜的整个表面上。

这种密封型的定向反光片希望显示出高的定向反光性能作为它们的最重要的功能。而且,要求它们在长期甚至在恶劣条件如在户外等情况下,具有优良的耐气候性,使它们能够保护高的定向反光性能,并具有清楚的颜色,以提高它们的察觉力作为它们的重要功能。

在许多情况下,在定向反光片在户外延长使用期间,密封型定向反光片的定向反光性能变坏是由密封室的破坏和雨水等渗入其中而引起的。例如,伴随户外气温的变化,封闭在气密小室中的气体反复膨胀和收缩循环,或材料例如粘附定向反光片的金属板的伸长一收缩循环,都趋向使得保护膜爆裂;在保护膜和连接壁界面处断开;连接壁或支持膜本身裂开;导致密封小室的气密性丧失,使雨水等渗入其中。这又易引起定向反光性能和折射率这一重要因素的波动。而且,例如在密封透镜型定向反光片的情况下,可能引

起反光的气相涂覆的金属膜破坏,而且它的反光能力可能失掉,导致其反光性能变坏。

特别是,粘接保护膜和支持膜的连接壁由于其结构,对应变的影响最敏感,并最容易破裂。事实上,由连接壁的破坏引起定向反光片的变坏和定向反光性能的降低常常发生。因此,为改进定向反光片的耐气候性,生成高强度的连接壁是重要的。

为了生成高强度的连接壁,提高连接壁本身的强度就自然重要。而在通过支持膜部分地热熔和热成型制成上述壁的场所下,生成没有缺陷部分的均匀结构的连接壁也同等重要。

例如,在制备密封透镜型定向反光片中,在部分热熔和热成型支持膜以制成连接壁的过程中,支持膜的熔化部分通过嵌入膜表面的透镜中的空间流动,同时充满上述的空间,与保护膜接触,以制成连接壁。在这种情况下,支持膜熔化部分不充分的流动性导致形成不均匀结构或形状例如有不完善地充填部分的这样的连接壁。这种连接壁显示出了很不满意的强度。

再者,在制备密封立体角型定向反光片中,在支持膜部分地热熔和热成型制造连接壁的过程中,支持膜的熔化部分流入在立体角型定向反光片元件中的空间,所述元件均匀而密集地设置在保护膜的背面,所述支持膜的熔化部分充满上述空间,生成连接壁。在这种场合,如果支持膜的熔化部分的流动性不够,连接壁的结构就不均匀,例如在与立体角型定向反光片元件的界面处形成有缺陷的填充部分,这就使壁的程度很不满意。

如上所述,为了得到有优良强度性能的连接壁,在通过支持膜部分热熔和热成型制造连接壁的情况下,支持膜熔化部分表现

的流动性很重要。

为提高连接壁的强度，已进行许多尝试。例如，JP-B-13561/1986 [=U. S. 4,025,159; DE-A-2,706,589] 建议通过支持膜的热成型生成连接壁(交叉连接的网状结构)和随后用放射线照射该连接壁来提高其强度。

在13561/1986这篇日本特许公报中，按如下制造密封型定向反光片，如该文献的实施例1中所列举的。

首先，玻璃珠部分地嵌入由PE层和纸组成的临时支持膜的热塑性聚合物聚乙烯(下文缩写为PE)层中。在临时支持膜上，它的上表面是气相涂覆的一种金属例如铝，用辐射可固化的树脂组合物对其包覆，并干燥生成一支持膜。上述的支持膜可通过在一膜上涂覆一相似的辐射可老化的树脂组合物并干燥来事先制备，所述的膜例如是聚对苯二甲酰乙二醇酯膜(下文有时缩写成PET)，它可以复合在暴露在临时性支持膜上的玻璃珠上，然后通过加压使其与支持膜结合。

然后，有压力敏感粘附层的PET膜层合在支持膜的背面并粘附。剥落临时性支持膜，得到由支持膜和一层近似半球状的玻璃珠组成的基片，玻璃珠用气相涂覆的金属膜包覆，嵌入支持膜并由其支撑。在这种基片的玻璃珠嵌入侧，层压用作透光保持膜(覆盖膜)的聚甲基丙烯酸甲酯薄片，而该薄片制品是插入一对钢板之间，一个表面光滑，而另一个有凸面的突出物，并加热。由此，基片部分热成型层合并通过连接壁(连接)连接保护膜和基片。然后生成的层合片用放射线照射。这样，连接处老化，提供一密封透镜型定向反光片。

上述的特许公报建议在连接壁形成后，用放射线照射提高连

接壁和保护膜之间的附着的紧密程度。但是根据我们的研究,使用没有功能团而只有一个双功能单体的丙烯酸聚合物(如上述特许公报的实例中所描述的)不能够提高连接壁本身的强度,使达到充分耐气候性的强度值。在另一方面,进一步提高连接壁强度的尝试会导致在支持膜的热成型期间其热熔化部分的流动性不够。这导致生成的许多连接壁有不均匀的结构或形状,难以制得具有足够耐气候性的定向反光片。

也曾有人试图利用热塑性膜作为支持膜。JP-A-121043/1987 [=U.S, 4897136; U.S, 5064272; EP-A-225 103]建议了一种密封透镜型定向反光片的生产方法,该方法中使用高分子量的热塑性膜作为支持膜。但是,由于使用这种热塑性膜作为支持膜,由按照该建议通过热成型支持膜形成的连接壁的可得到的强度有限,不能获得具有足够强度的壁。

JP-A-194405/1985 [=U. S, 4653854; DE-A-3508 701(A); GB-A-2156274]建议了一种使用双层结构的支持膜的方法,其中上层一侧对保护膜的粘附强度大于下层一侧的,而下层比上层有更大的内聚力。上述特许公开的官方公报指出,在加热下,支持膜可流动,因此可形成连接壁,但在壁形成后,在通常温度下,可通过交联作用老化,这样的支持膜是理想的。

但是,上述的JP-A-194405/1985 没有包含在热熔和热成型连接壁的情况下关于支持膜有利流动性能的具体技术。事实上,按照我们的研究,发现在其实例中所指出的制备支持膜的树脂组合物和交联剂的组合不能够提供适宜的流动性,因而生成的连接壁趋向于没有足够的强度。

我们对密封型定向反光片进行了广泛研究，发现通过使用在热熔和热成型连接壁时显示出有利的流动性的支持膜来生成均匀结构和形状且内部没有不合格的填充部分的连接壁，而且该支持膜含有特殊的交联剂；然后使连接壁交联以显著提高其强度，由此可以得到没有如上述现有技术固有的所有缺陷的优良的密封型定向反光片。

这样按照本发明，提供了一种密封型的定向反光片，它是由透光保护膜、支撑膜和部分地连接上述两膜、同时在两膜之间保留一空间的连接壁组成，上述的保护膜和/或支持膜有定向反光元件设置在其中，上述的连接壁由部分热熔和热成型的支持膜形成，上述定向反光片的特征是上述的支持膜是由包含一热熔树脂和一交联剂的树脂组合物组成，所述的热熔脂有可与交联剂反应的功能团，且在 180°C 下的剪切应力为 $9 \times 10^2 - 1 \times 10^4 \text{Pa}$ ，而且在交联反应后，能生成不易熔化的在 180°C 下剪切应力为至少 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的交联树脂。

下面，进一步详细地描述本发明的密封型定向反光片。

本发明的密封型定向反光片的显著特征在于利用含可热熔化的树脂和交联剂的树脂组合物作为支持膜，上述的可热熔的树脂与一般的树脂相比，在交联反应前，有很低的剪切应力，以便生成均匀结构和均匀形状的连接壁。在上述的支持膜部分地热熔化以生成部分连接透光保护膜和支持膜、同时在上述的两膜之间保持一空间的连接壁之后，进行交联反应时，上述支持膜生成不易熔化的、强度与一般的支持膜可比的或超过一般支持膜的交联树脂层。

制造支持膜所使用的可热熔的树脂在 180°C 下的剪切应力为

$9 \times 10^2 - 1 \times 10^4 \text{Pa}$, 优选为 $9.5 \times 10^2 - 9.5 \times 10^3 \text{Pa}$, 尤其为 $1.4 \times 10^3 - 9 \times 10^3 \text{Pa}$; 在交联反应后, 支持膜生成的不易热熔的交联树脂; 该树脂在 180°C 的剪切应力至少为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$, 优选至少为 $2 \times 10^5 \text{Pa}$, 尤其为 $3 \times 10^5 - 3 \times 10^6 \text{Pa}$.

在交联反应进行前, 可热熔树脂的剪切应力超过了上限, 在它热熔和热成型连接壁时, 就没有有利的流动特性, 难以生成均匀结构和均匀形状的连接壁。反之, 仅有比上述下限小的剪切应力的这类可热熔树脂, 由于所生成的连接壁不具有足够的形状保持性, 因此是要不得的。而且, 在交联反应后交联树脂的剪切应力低于 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, 连接壁强度就不能提高, 制得的密封型定向反光片没有足够的耐久性。

在交联反应后, 支持膜具有要求的拉伸性, 在 70°C 下, 拉伸强度至少为 0.98Mpa (10kg/cm^2), 优选至少为 1.96Mpa , 尤其为 $2.94 - 14.7 \text{Mpa}$; 在 0°C 下的断裂伸度至少为 5% , 优选至少为 10% , 尤其为 $20 - 50\%$ 之间。

可热熔树脂和在交联反应后的支持膜的剪切应力及在交联反应后支持膜的拉伸性都用下述方法测定。

可热熔树脂和交联树脂的剪切应力

可热熔树脂的剪切应力和可热熔树脂与交联剂及后面说明的(纤维素衍生物、 TiO_2 等)其它添加剂的树脂组合物在交联反应中生成的交联树脂的剪切应力通过按照 JIS-K-7199 说明的流动性试验方法, 使用 Toyoseiki Seisaku-Sho Ltd. 制造的“Capirograph”,

在测量温度为180°C和挤出速率为5mm/分的条件下来测定。

交联树脂的拉伸性:

作为试验样品,是在规定的条件下树脂组合物进行交联反应时制得的这些交联树脂,将其切成10mm宽、46mm长的片。每一试验样品利用ORIENTEC Co.的“TENSILON”,其夹具间隔为10mm,牵引速率为100mm/分,在70°C和0°C下进行拉伸试验。在70°C下记录最大的剪切应力作为拉伸强度,在0°C下记录断裂伸长作为断裂伸长。

在本发明的密封型定向反光片中,支持膜不必须是单层的,如果需要,可以使用由两层或多层的不同种类和/或不同交联度组成的结构的支持膜。而且,例如,如果需要,在支持膜的背面可以设置一层或多层的增强层,以提高定向反光片的强度。

满足上述要求的本发明的支持膜是由包含可热熔树脂和交联剂的上面说明的树脂组合物组成,所述的可热熔树脂有可与交联剂反应的功能团,在交联反应后,上述的树脂组合物能生成不溶的交联树脂。

可采用的可热熔树脂的实例包括丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂、聚酯树脂、含氟树脂、乙酸乙烯酯树脂、氯乙烯树脂、聚烯烃树脂和聚酰胺树脂等。这些树脂可单独使用,或以多于一种树脂组分的共聚物或掺合物的形式使用。在这些树脂中,优选具有优良耐气候性和易控制其可热熔性的丙烯酸树脂。具体地讲,最方便地是使用由至少两种丙烯酸单体共聚制得的丙烯酸树脂。

作为在用于本发明的这样的可热熔树脂中包含的可与交联剂反应的官能团,可以列举的有含活性氢的官能团,例如羟基、羟

甲基、氨基、桥氧(epoxy)、羧基和氢硫基等。在这些基团中, 优选羟基。通过在制备这些树脂时, 具有这些官能团的单体共聚这样的方式, 或这些已经形成的树脂与具有这些官能团的化合物反应的这样的方式可以引入这些官能团。

在可热熔化的树脂中这些官能团的含量不是关键的, 随官能团或树脂的种类而改变。而通常优选的含量为0.1-5当量, 尤其是0.2-3当量, 特别是0.3-2当量/公斤可热熔树脂。因而在交联反应后连接壁本身的强度可以显著地提高, 同时在上述反应后, 支持膜保持适当的可塑性。

特别有利用于本发明的这些丙烯酸树脂可以用下述方法制备, 例如使用一种或多种在其支链上没有可与后述的交联剂反应的官能团的丙烯酸单体(这些单体下文称为“非官能单体”)作为主要组分, 并将这些主要组分与一种或多种在支链上包含有含活性氢的官能团如羟基、羟甲基、氨基、桥氧、羧基或氢硫基等的单体(下文称为官能单体)通过以溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、本体聚合等这些方法共聚来制备上述丙烯酸树脂。

上述非官能单体的实例包括(甲基)丙烯酸(环)烷基酯, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸2-乙己酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸异壬酯、甲基丙烯酸正十二烷酯、甲基丙烯酸异十二烷酯和甲基丙

烯酸环己酯。

官能单体的实例包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 例如丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸2-羟基丙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯等; (甲基)丙烯酸(二烷基)氨基烷基酯, 例如丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯等; 含桥氧基烯属未饱和的单体, 例如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等; 和含羧基、烯属未饱和单体, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、肉桂酸等。

关于丙烯酸树脂, 如下单体共聚制备的是特别优选的, 即: 20-95% (wt) 的非功能单体例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等, 它们使均聚物具有较低的玻璃化转变温度(下文缩写为“Tg”), 优选Tg不高于10°C; 95-20% (wt) 非官能单体例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸环己酯等, 它们使均聚物具有相对高的Tg, 优选Tg 不低于40°C; 和5-15% (wt) 官能单体例如丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

通常, 这类丙烯酸树脂的Tg为-30至50°C, 优选-10至30°C, 尤其是-5至20°C。使用这些树脂制成的支持膜具有足够的耐久性和充分的耐热性。在本说明书中所述的“Tg”是用下述的差示扫描量热法(DSC法)的测量值。

玻璃化转变温度(Tg)的测量

将在100°C干燥2小时的称重后的约10mg 树脂样品加入一内径

为约5mm、深约2.5mm、由厚约0.1mm铝箔制的圆筒形小室中。利用这种树脂样品作为试验样品，从-150°C开始，速率为5°C/分钟升温，在样品的玻璃化转变温度附近，用差示扫描量热仪(“SSC-5000型”，Seiko Electronic Industries Co.)测量比热容的差值，试验样品的T_g从测量结果来确定。

而且，上述的丙烯酸树脂的重均分子量(下文缩写为“M_w”)为10000-200000，优选为20000-100000，尤其是30000-80000。优选M_w不高于上述的上限的树脂，因为在支持膜热熔和热成型制成连接壁的情况下，这些树脂不形成不均匀结构和不均匀形状的连接壁，保护膜和连接壁之间的粘附强度或连接壁的程度不显著地降低。同样，M_w不低于上述下限的树脂也是优选的，因为在把玻璃珠压入支持膜以实现其嵌入的场合下，它们没有加工条件如捏指压力和温度的细微变化，就改变玻璃珠嵌入深度的缺点。在本说明书中，M_w是用凝胶渗透色谱法(GPC法)测定的值。

作为可与上述的树脂可以同时使用的交联剂，可以列举的有例如聚异氰酸酯化合物、聚氮丙啶化合物、聚环氧树脂化合物和氨基树脂。这些交联剂中，最方便使用的是聚异氰酸酯化合物。交联剂的用量没有严格的限制，但是根据所使用的各个交联剂或树脂的种类，在广泛地范围内变化。但是，通常为0.25-1.5当量，优选0.5-1.2，尤其是0.6-1.1当量/当量可热熔树脂中的官能团。

对本发明特别有利的交联剂和可热熔树脂中的官能团的组合，最便利的是使用羟基作为官能团和聚异氰酸酯化合物作为交联剂，其理由如下：交联反应以较慢的速率进行，但不降低通过上述树脂热熔生成连接壁时可热熔树脂的流动性；接着发生的交联反应

在正常的温度下进行并没有不希望的副反应发生；该反应可以产生高交联密度，以提高连接壁本身的强度。

特别有利用作交联剂的聚异氰酸酯化合物的具体实例包括：芳族聚异氰酸酯例如二异氰酸1, 3-或1, 4-亚苯酯、二异氰酸2, 4-或2, 6-甲代亚苯酯、二异氰酸1, 5-亚萘酯、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、3, 3'-二甲基二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯、二异氰酸1, 3-二甲苯酯等；脂族聚异氰酸酯例如二异氰酸1, 4-四亚甲酯、二异氰酸1, 6-六亚甲酯、二异氰酸2, 2, 4-三甲基-1, 6-六亚甲酯、二异氰酸1, 8-亚辛酯、二异氰酸1, 10-亚癸酯等；脂环族聚异氰酸酯例如二异氰酸1, 3-或1, 4-亚环己酯、1-甲基环己烷-2, 4-或2, 6-二异氰酸酯、4, 4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1, 3-异氰酸根合甲基环己烷等；这些异氰酸酯的二聚物或三聚物；这些异氰酸酯与二元或三元多元醇例如乙二醇、三羟甲基丙烷的加合物等。

在这些聚异氰酸酯化合物中，优选脂族聚异氰酸酯化合物、脂环族聚异氰酸酯化合物、这些异氰酸酯的二聚物或三聚物和这些异氰酸酯与二元或三元多元醇的加合物，因为使用它们导致定向反光片良好的耐气候性和优良的抗变黄性。

构成本发明支持膜的树脂组合物，如果需要，除包含可与交联剂反应的官能团的可热熔化树脂和交联剂以外，还可包含纤维素衍生物。纤维素衍生物起支持膜改良剂的作用，并能给予支持膜优良的耐反复伸长和收缩性、耐热性等的作用。因此，本发明的密封型定向反光片可以提供独特的特性，如优良的耐气候性。

当使用纤维素衍生物时，优选使用T_g 不低于90°C， 优选为

100-190°C, 尤其是100-170°C的那些。而且这些纤维素衍生物の数均分子量(Mn)不低于15000, 具体地一般优选在20000-80000。

纤维素衍生物的种类没有特别的限制, 各种各样的工业纤维素衍生物都可使用。而一般优选使用有优良耐水性和有高的改良效果的纤维素酯。具体地, 优选使用酰化率为10-90%, 优选为30-70%, 尤其是40-60%的纤维素酰基酯。这些特别优选的纤维素酰基酯的实例包括: 乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和乙酸丙酸纤维素。

这些纤维素衍生物可以这样的比率使用, 即每100份(重量)上述的可热熔树脂, 一般为0-50份(重量)、优选1-40份(重量)、尤其是3-30份(重量)的这些纤维素衍生物。

如果需要, 当添加在并分散于可热熔树脂基质相中时, 用于本发明的树脂组合物可呈在有机溶剂中不溶或难溶和/或不热熔或难热熔的细粒树脂形式。上述的细粒树脂通常为单层单球或多层单球的晶粒状, 平均粒径为0.01-4.0 μm , 或用许多这样的单球聚集成复合球状。例如由于交联反应的结果, 构成这类细粒状树脂的树脂成分具有很高的分子量。更具体地讲, 在工业材料 ((Pub. by Daily Industrial Newspaper Co.), Vol. 38, NO. 9(1990))100页, 在细粒聚合物的商品名称和制造者的表中列出的那些细粒聚合物和如JP-B-36645/1984(=US 4025525) 所描述的多层结构聚合物组合物都可以使用。这些细粒树脂一般以每100份(重量)的上述可热熔树脂不大于50份(重量), 例如3-30份(重量), 尤其是5-20份(重量)的比率使用。

本发明的支持膜树脂组合物当个别场合要求时, 还可与通常使用量的其它添加剂掺合, 添加剂的实例包括增量剂或着色的颜

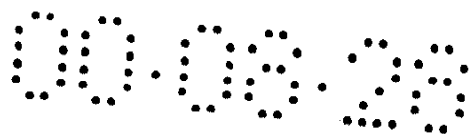
料例如 TiO_2 、 MgO 、 CaCO_3 、 BaSO_4 、铬黄、花青蓝、花青绿等；紫外线吸收剂例如苯并三唑型紫外光吸收剂、二苯酮型紫外光吸收剂、氨基丙烯酸酯型紫外光吸收剂等；光稳定剂例如受阻胺型光稳定剂、受阻酚光稳定剂等；抗氧化剂例如酚抗氧化剂、亚磷酸盐型抗氧化剂、硫醚型抗氧化剂等；和荧光增白剂例如咪唑衍生物、二氨基芪二磺酸衍生物、香豆灵衍生物、咪唑啉酮衍生物等。

优选在本发明中使用的树脂组合物的熔体指数(下文缩写为“MI值”)为800-4000g/10分钟，特别是900-3000g/10分钟，尤其是1000-2000g/10分钟。不大于上述上限的树脂组合物的MI值是优选的，因为在玻璃珠推入支持膜以实现其嵌入的场合下，这些树脂组合物可以避免玻璃珠的嵌入深度随加工条件例如挟持压力和温度等的仅仅是细微的变化而改变。而且，MI值不低于上述下限的树脂组合物也是优选的，因为在通过支持膜的热熔和热成型制成连接壁的情况下，这些树脂组合物不产生形成不均匀结构和形状的连接壁、显著地降低各壁的强度或保护膜与连接壁之间的粘附强度的缺点。在本说明书中，按ASTMD1238用下述方法测量MI值。

熔体指数(MI值)的测量

通过在ASTM D1238中描述的流动性测试方法，利用K. K. TECHNICAL SEVEN “熔体指数仪”判断熔体指数值。测量温度为230°C，负荷1.2kg。试验样品是由这些可热熔树脂与规定量的上述各种添加剂(交联剂除外)掺合组成的形成支持膜的树脂组合物的溶液制备。

本发明密封型定向反光片可以通过在前已知的方法使用已知

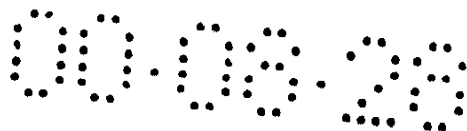


的材料来制备,例如在 JP-A-194405/1985(=US4653854) 或 JP-A-196653/1990 中描述的那些,只是使用上述的树脂组合物作为支持膜的构成材料这点不同,上述的树脂组合物包括在 180°C 下剪切应力为 $9 \times 10^2 - 1 \times 10^4 \text{Pa}$ 的可热熔树脂和交联剂,在交联反应后,得到了在 180°C 剪切应力至少为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的不熔化树脂。

作为一个例子,下面描述密封型定向反光片的一个制备实施例。

例如,首先将层合了一表面层热塑性聚合物例如聚乙烯的加工纸(process paper)用作临时基材,将其加热,以便软化上述的热塑性聚合物层,并在其上密集地基本上是单层的分布折光率为约 1.7-2.0 和平均粒径为约 $20-150 \mu\text{m}$ 的玻璃珠。玻璃珠用例如压料辊加压,嵌入热塑性聚合物层中约 $1/3-1/2$ 它们的直径。然后,在暴露的玻璃珠表面上,真空沉积一种金属例如铝作为反光元件,以用蒸-涂的金属膜覆盖玻璃珠的约半球部分。

然后,将在已经用例如聚硅氧烷型释放处理剂处理过表面的例如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的工艺片上事先已经通过例如溶液涂覆的方法形成的支持膜,以这样的一种方式复合在临时性基材上,所述的方式是使支持膜面对临时性基材的支承金属蒸涂的玻璃珠一侧。如果需要,进行加热软化支持膜,将玻璃珠压入支持膜,例如用压料辊,使它们被嵌入上述膜达约 $1/3-1/2$ 它们的直径。在此情况下,优选将玻璃珠压入支持膜,使蒸涂的金属膜与支持膜表面之间保留一狭窄的空间,以便避免在临时性基材上的热塑性聚合物层之上的上述金属膜转移到支持膜上。在那种情况下,通过提供一适宜的薄膜,例如在蒸涂层膜,即在临时性基材支承玻璃珠、真空沉



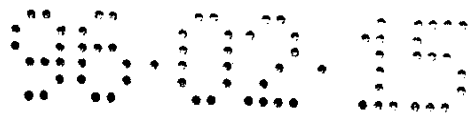
积金属膜包覆的表面上提供一适宜薄的、例如含偶合剂的膜，也可能阻止蒸涂的金属膜与支持膜直接接触。

适用的偶合剂的实例包括：硅烷型偶合剂例如甲基甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基-甲基甲氧基硅烷、 γ -甲丙烯酰氧基丙基-甲基甲氧基硅烷等；钛酸盐型偶合剂例如异丙基三异硬脂酰基钛酸盐、四辛基双(二-十三烷基亚磷酸酯)合钛酸盐、四(2,2-二烯丙氧基甲基-丁基)双(二-十三烷基亚磷酸酯)合钛酸盐等；铝型偶合剂例如二异丙酸酯合油基乙酰乙酸铝、异丙酸酯(丙烯酸酯)合油基乙酰乙酸铝、异丙酸酯(乙酰乙酸酯)合油基乙酰乙酸铝等；和锆铝酸盐型偶合剂例如 2-氨基丙酰基锆铝酸盐、2-羧基丙酰基锆铝酸盐、十四酰基锆铝酸盐等。

支持膜的厚度不是主要的，根据所使用树脂的种类玻璃珠的大小可在很宽的范围内改变。但是总的来说，一般设计为 20-200 μm ，优选 30-150 μm ，尤其是 50-120 μm 。

所述的支持膜形成如上述的单层并非是必须的，而可有两层或多层结构，上述的层可是不同种类和/或不同交联度的。构成支持膜的这些复合层可以上述树脂组合物制备，该树脂组合物包含具有可与交联剂反应的官能团的可热熔树脂和交联剂，并在交联反应后能生成不熔化的交联树脂。

为生成这种复合层的支持膜，前面列举的那些可热熔树脂例如丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、硅氧烷树脂、聚酯树脂、含氟树脂、乙酸乙烯酯树脂、氯乙烯树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂等都可使用。这些树脂可单独使用，或者一种以上的这些树脂组分以共聚物的形式或掺合物的形式使用。关于支持膜做出的上述的说明中，



Tg、Mw、官能团的种类和含量、与交联剂的有益组合、交联剂与这些可热熔树脂的其它添加剂(当它们使用时)(纤维素衍生物、增量剂或着色颜料、紫外光吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、荧光增白剂等)的定量比都可同样应用。

在复合层中,任何相邻两层均可以具有不同种类的可热熔树脂、不同种类的交联剂、不同的组成和/或不同的交联度。各个层的厚度随层数可在很宽的范围内改变。但是,通常设计成它们使支持膜作为整体的厚度落在20-200 μm 的范围内。

而且,为了提高本发明密封型定向反光片的强度,如果需要,在支持膜的背面可设置一层或多层增强层。这种增强层(多层)也可以是由树脂组合物(多种组合物)组成,该组合物包括具有可与交联剂反应的官能团的可热熔树脂,在交联反应后,能生成不熔的交联树脂。而通常优选使增强层较不易磨损,它比支持膜有更高的交联度。增强层的厚度总的来说一般设计在10-100 μm ,尤其是30-80 μm 。

而且,为了提高连接壁和透光保护膜之间粘附的紧密性,和提高连接壁本身的强度,当个别情况需要时,可生成支持膜与其加强层的层压制品,即将支持膜嵌入玻璃珠的表面层的交联度设定在一低的值,而后继的层合层的交联度随着它们接近增强层的位置而相继的升高,这是通过提高可热熔树脂的官能团的含量和/或所加入的交联剂的含量来达到的。

然后,从层压在工艺片和临时性基材上的支持膜的层压制品剥离临时基材,而在所述层压制品中该临时性基材承载有蒸涂的金属膜覆盖的玻璃珠的表面面向支持膜,透光保护膜复合在暴露的玻璃

珠表面。

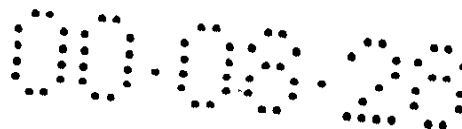
本发明的密封型定向反光片所用的透光保护膜的制造材料没有特别的限制，只要总的透光率至少为20%，优选至少为40%，耐用性为合理值就行。例如，丙烯酸树脂膜、含氟树脂膜、聚氨酯树脂膜、氯乙烯树脂膜、聚碳酸酯树脂膜、聚酯树脂膜、聚烯烃树脂膜等的任意的膜都可以使用。在这些透光保护膜中，优选在耐气候性方面优良的。具体地，丙烯酸树脂和含氟树脂显示了优良的耐气候性，因而在室外长期使用的反光片特别优选的保护膜。

通常优选不伸长的这种保护膜。因为，虽然单轴向或多轴向伸长膜显示了较高的机械强度，但是易在膜上留下应力，这就损害了制得的定向反光片的耐用性。

当保护膜对上述支持膜没有充分的附着能力时，希望事先处理它的面向支持膜的表面，提高它的粘附性。当进行这种提高粘附性的处理时，可以采用已知的任何方法，例如电晕放电、等离子体放电、等离子体包覆处理等，在这种方法中，优选电晕放电，因为它较易操作，且附着效果优良。

保护膜的厚度随定向反光片的预定用途在宽的范围内变化，通常为20-200 μm ，优选40-150 μm ，尤其是50-100 μm 。

然后，位于支持膜的支承玻璃珠侧的保护膜维持其状况的条件下，支持膜用有连续线形图案的压花辊加热。因而支持膜部分地被热熔并成形为用连续线形连接壁连接保护膜和支持膜。随后将产品温度升高到例如约30°C-约40°C，或使其在室温下保持预定的时间，构成支持膜和连接壁的树脂组合物(或多种组合物)进行交联反应，生成不熔的交联树脂层。



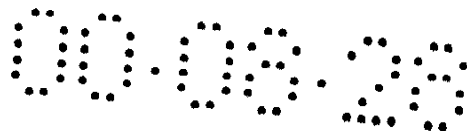
下面，参考实施例和比较例详细地描述本发明，其中份数和百分数均以重量计，除非另有说明。

实施例 1

软化温度为约 105℃ 的聚乙烯 (PE) 加热到约 105℃，层合在工艺纸上，制成临时性基材，在其上的玻璃珠的平均粒径为约 65 μm ，折光率为约 1.91，基本上成单层的均匀而密集地分散，用压料辊压入 PE 约 1/3 直径。

暴露在临时性基材表面上的玻璃珠，在玻璃珠的大约半球处，铝真空沉积，生成厚度约 1 μm 的气相沉积金属膜。

然后，在进行过释出处理的、20 μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜上，涂覆一形成支持膜的树脂组合物溶液，干燥得到约 110 μm 厚的支持膜。上述树脂组合物溶液是按如下制备的，即首先制备丙烯酸树脂溶液，是将 100 份的 50% 固体丙烯酸树脂溶液 [丙烯酸树脂 (T_g : 约 10℃, M_w : 约 40000, OH 基团含量: 约 0.38 当量/kg, 剪切应力: $6.5 \times 10^3 \text{Pa}$) 的乙酸乙酯/甲苯溶液，是由 34% 的甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、61% 丙烯酸乙酯 (EA) 和 5% 的甲基丙烯酸 2-羟基乙酯 (HEMA) 共聚来制备的] 与 15 份的 TiO_2 混合得到的；并使制备的丙烯酸树脂溶液与 33 份 15% 的固态的甲基异丁基酮 (MIBK) 的乙酸丁酸纤维素溶液 (CAB) (T_g : 约 130℃, M_n : 约 30000, 酰化率为约 52%) 和 5 份 75% 固态的二异氰酸亚己酯 (HMDI) 型交联剂，“SUMIDUR N” [缩二脲型, Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd: Nco 基/OH 基团=1.0 (当量比)] 混合来制备上述树脂组合物的。测量时，这种支持膜的 MI 值为 1300g/10 分钟。



这种支持膜位于真空沉积在首先形成的临时性基材上的金属膜包覆的玻璃珠上，并在 70℃ 下加热，以 900kg/m 线形压力加压，将玻璃珠嵌入支持膜达 1/3 的直径。然后将层合在工艺纸上用作临时性基材的 PE 剥离，使玻璃珠转移到支持膜上。

然后，将约 75 μm 厚总透光率为约 93% 的未拉伸的丙烯酸树脂膜设置在支持膜支承玻璃珠的表面上，使之一起通过有呈网状隆起线部分(线宽度约 0.3mm)且表面温度为约 170℃ 的一金属辊和表面温度为约 60℃ 的橡胶辊之间的间隙，丙烯酸树脂膜侧与橡胶辊接触，同时所述金属辊挤压支持膜的经释出处理的 PET 膜侧，以实现部分热熔化和热成型。然后，该产物在室温下老化 20 天，使支持膜基本上完全交联。在交联反应后支持膜的剪切应力为 $1.2 \times 10^6 \text{Pa}$ ；在 70℃ 下的抗拉强度为 3.72MPa (38kg/cm²)；在 0℃ 下的伸长率为 36%。

从生成的热成型产物除去经释出处理的 PET 膜，并随后与层厚约 40 μm 的丙烯酸树脂、压敏粘合剂膜层合，在厚约 75 μm 聚硅氧烷处理的 PET 释出膜上单独地形成压敏粘合剂 (NIPPON CARBIDE IND. Co., Inc., "NISSETSU KP-997")，上述的压敏粘合剂与支持膜接触，得到了定向反光片。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值，及交联树脂的特性值示于表 1，制备的密封透镜型定向反光片的性能示于表 2。这样制得的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候性试验后，显示出了在定向反光性能方面小的降低率和透光保护膜几乎不剥离的优良的特性。

实施例 2



以与实施例 1 相同的方法制备定向反光片，只是支持膜由按如下制备的树脂组合物的溶液制造：100 份 50% 的固体丙烯酸树脂溶液[由 MMA 22%、EA 63%和 HEMA15%(T_g :约 5°C 、 M_w : 约 70000、OH 基团含量: 约 1.15 当量/kg, 剪切应力: $7.7 \times 10^3\text{Pa}$) 共聚得到的丙烯酸树脂的乙酸乙酯/甲苯溶液]与 15 份 TiO_2 混合，生成的溶液进一步与 33 份 15% CAB 的固体 MIBK(与实施例 1 的相同) 溶液和 14 份的 75% 固体 HMDI 型交联剂(与实施例 1 使用的相同)[NCO 基/OH 基团]=0.9(当量比)]混合。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值，及交联树脂的特性值示于表 1，制得的密封透镜型定向反光片的性能示于表 2。这样得到的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候性试验后，显示出了在定向反光性能方面小的降低率和透光保护膜几乎不剥皮的优良性能。

实施例 3

使用与实施例 1 中相同种类的 PET 膜，施加生成增强层的树脂溶液，干燥后生成厚约 $30\mu\text{m}$ 的增强层。上述的树脂溶液由 100 份 50% 固体丙烯酸树脂溶液[由 MMA20%、EA65%和 HEMA 15% (T_g :约 2°C ， M_w : 约 120000、OH 基团含量: 约 1.15 当量/kg) 共聚制得的丙烯酸树脂的乙酸乙酯/甲苯溶液]与 14 份 75% 固体 HMDI 型交联剂(与实施例 1 的相同)[NCO 基/OH 基团=0.9(当量比)]混合制备的。然后将如实施例 1 中所使用的树脂组合物的生成相同支持膜的溶液施加在这种增强层上，干燥后生成厚约 $75\mu\text{m}$ 的支持膜，因而得到了有增强层的支持膜层合制品。然后用如实施例 1 中所描述的方法制备定向反光片，

只是使用这种层合制品代替了实施例1中所使用的支持膜。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值，及交联树脂的特性值示于表1，制备的密封透镜型的定向反光片的性能示于表2。这样制得的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候性试验后在定向反光性能小的降低率方面和透光膜几乎不剥皮方面显示出了优良的性能。

实施例4

用与实施例3的相同方法生成有增强层的支持膜层合制品。用与实施例1相同的方法，使用这种层合制品制备定向反光片，不同的是实施例1中未拉伸的丙烯酸树脂膜被厚约 $50\mu\text{m}$ 的聚偏二氟乙烯树脂膜(DENKI KAGAKU KOGYO K.K., “DX膜”)代替，该聚偏二氟乙烯树脂膜是挤出一模压在厚为 $50\mu\text{m}$ 的PET膜上，而且部分热熔和热成形是按如下方式进行的，即用将透光膜外罩在支持膜层合制品上，其中它的聚偏二氟乙烯树脂膜一侧面向玻璃珠，并一起通过间隙，聚偏二氟乙烯树脂膜的PET膜一侧与橡胶辊接触。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值，及交联树脂的特性值示于表1，这样制备的密封透镜型定向反光片的性能示于表2。这样制得的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候性试验后在定向反光性能的小的降低率方面和透光保护膜几乎不剥离方面有优良的性能。

比较例1

用与实施例1相同的方法制备定向反光片，不同的是支持膜是

由如下制备的树脂组合物溶液制造支持膜：100 份 50% 固体的丙烯酸树脂溶液[由 MMA 25%、EA70%和 HEMA 5%(T_g ：约 0°C 、 M_w ：约 20000、OH 基含量：约 0.38 当量/kg，剪切应力： $8.5 \times 10^2 \text{Pa}$ 共聚制得的丙烯酸树脂的乙酸乙酯/甲苯溶液]与 15 份 TiO_2 混合。这样得到的丙烯酸树脂溶液再与 33 份 15%的 CAB 固体 MIBK 溶液(与实施例 1 使用的相同)和 5 份的 75%固体 HMDI 型交联剂(与实施例 1 的相同)[NCO 基/OH 基=1.0(当量比)]混合。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值，及交联树脂的特性值示于表 1，制备的密封透镜型定向反光片的性能示于表 2。上述的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候性试验后表明，在定向反光性能方面降低率是相当大的，且透光保护膜的剥皮也很显著。这样的产品不可能有足够的耐气候性。

比较例 2

定向反光片用与实施例 1 相同的方法制备，不同的是制造支持膜的树脂组合物的溶液是按如下制备：100 份 40% 固体丙烯酸树脂溶液[由 MMA40%、EA55%和 HEMA 5%(T_g ：约 16°C ， M_w ：约 40000、OH 基含量：约 0.38 当量/kg，剪切应力： $8.4 \times 10^3 \text{Pa}$) 共聚制备的丙烯酸树脂的乙酸乙酯/MIBK 溶液]与 40 份 TiO_2 混合。生成的丙烯酸树脂溶液再与 1.4 份 75%固体 HMDI 型交联剂(与实施例 1 的相同)[NCO 基/OH 基=0.35(当量比)]混合。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值，及交联树脂的特性值示于表 1，而制备的密封透镜型定向反光片的性能示于表 2。在恶劣的耐气候性试验后，上述的密封透镜型定向反光片显示



出相当大的定向反光性能的降低率和透光保护膜的显著剥皮。这样的产品不能够得到充分地耐气候性。

比较例 3

用与实施例 1 相同的方法制备定向反光片, 不同的是支持膜是由如下制备的树脂组合物溶液制造: 100 份 50% 固体丙烯酸树脂溶液[由 MMA 34%、EA61%和 HEMA 5%(T_g : 约 10°C , M_w : 约 150000、OH 基含量: 约 0.38 当量/kg, 剪切应力: $1.5 \times 10^4 \text{Pa}$) 共聚得到的丙烯酸树脂的乙酸乙酯/甲苯溶液]与 15 份 TiO_2 混合。生成的丙烯酸树脂溶液再与 33 份 15% 的 CAB 固体 MIBK 溶液(与实施例 I 的相同)和 5 份 75% 固体 HMDI 型交联剂(与实施例 1 相同)[NCO 基/OH 基=1.0(当量比)进一步混合。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值, 及交联树脂的特性值示于表 1, 制备的密封透镜型定向反光片的性能示于表 2。上述的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候性试验中, 显示出了定向反光性能的相当大的降低率和透光保护膜的显著剥皮。因此, 这种产品不可能得到足够的耐气候性。

比较例 4

用与实施例 1 相同的方法制备定向反光片, 不同的是在其上转移了玻璃珠的支持膜在室温下老化 20 天, 使支持膜基本上完全交联, 在后面的热熔和成型阶段, 使金属辊的表面温度为约 190°C 。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值, 及交联树脂的特性值示于表 1, 制备的密封透镜型的定向反光片的性能示于表 2。



上述的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候试验下，显示出了定向反光性能的相当大的降低率和透光保护膜的显著剥皮。这样的产品不能够得到充分的耐气候性。

比较例 5

用与实施例 1 相同的方法制备定向反光片，不同点如下：通过在 PET 膜上涂覆由 100 份 30% 固体丙烯酸树脂溶液[由 MMA 55% 和 EA45% (T_g : 约 30°C , M_w : 约 40000、OH 基含量: 0 当量/kg, 剪切应力: $8.3 \times 10^3 \text{Pa}$) 共聚合生成的丙烯酸树脂的乙酸乙酯/甲苯溶液]与 9.4 份 TiO_2 混合制备的树脂组合物溶液、然后生成的丙烯酸树脂溶液与 5 份二丙烯酸 1, 6-己二醇酯 (HDDA) 和 0.15 份硬脂酸进一步混合制备的树脂组合物的形成支持膜的溶液, 制得厚约 $60 \mu\text{m}$ 的支持膜, 将其干燥(支持膜的剪切应力: $8.3 \times 10^3 \text{Pa}$); 作为透光保护膜, 使用厚约 $75 \mu\text{m}$ 、未拉伸的丙烯酸树脂膜, 其总透光率为约 93%; 在部分热熔和成型阶段时具有网状隆起线部分的金属辊的表面温度约 150°C ; 在部分热成型后, 用 190KV 电子射线以 1.5 毫拉德的剂量照射支持膜使其交联基本完全。

构成支持膜的树脂组合物的组成和各种特性值, 及交联树脂的特性值示于表 1, 制备的密封透镜型定向反光片的性能示于表 2。上述的密封透镜型定向反光片在恶劣的耐气候试验中显示出了定向反光性能相当大的降低率和透光保护膜的显著剥皮。这样的产品不可能获得足够的耐气候性。

在表 2 中所列试验项目所采用的测量方法如下:

00.08.28

表 1

项目	树脂组合物						
	可热熔树脂						
	树脂组成 (wt%)			官能团	Tg	分子量	剪切应力 (180℃)
	MMA	EA	HEMA				
实施例号	MMA	EA	HEMA	(当量/kg)	(℃)		(Pa)
实施例 1	34	61	5	0.38	10	40,000	6.5×10^3
实施例 2	22	63	15	1.15	5	70,000	7.7×10^3
实施例 3	34	61	5	0.38	10	40,000	6.5×10^3
实施例 4	34	61	5	0.38	10	40,000	6.5×10^3
比较例 1	25	70	5	0.38	0	20,000	8.5×10^2
比较例 2	40	55	5	0.38	16	40,000	8.4×10^3
比较例 3	34	61	5	0.38	10	150,000	1.5×10^4
比较例 4	34	61	5	0.38	10	40,000	1.2×10^6
比较例 5	55	45	0	0	30	40,000	8.3×10^3

表 1 (续)

项目	树脂组合物					
	交联剂		纤维素 衍生物		TiO ₂	MI 值 (g/10 分钟)
	种类	含量(NCO/OH) 当量比	种类	数量 (重量份)	数量 (重量份)	
实施例 1	SUMIDUR N	1.0	CAB	9.9	30	1300
实施例 2	SUMIDUR N	0.9	CAB	9.9	30	1100
实施例 3	SUMIDUR N	1.0	CAB	9.9	30	1300
实施例 4	SUMIDUR N	1.0	CAB	9.9	30	1300
比较例 1	SUMIDUR N	1.0	CAB	9.9	30	5000
比较例 2	SUMIDUR N	0.35	—	—	75	1500
比较例 3	SUMIDUR N	1.0	CAB	9.9	30	100
比较例 4	SUMIDUR N	1.0	CAB	9.9	30	1>
比较例 5	HDDA	—	—	—	31	1500

表 2

项目	交联树脂			耐候性试验			
	剪切应力 (180℃) (Pa)	拉伸强度 (70℃) (MPa)	断裂伸长 (0℃) (%)	反射性能		降低率 (%)	缩减 长度 (mm)
				试验前 (cd/1 × · m2)	试验后 (cd/1 × · m2)		
实施例 1	1.2×10^6	3.72	36	340	340	0	0
实施例 2	1.4×10^6	11.17	22	330	320	3	0
实施例 3	1.2×10^6	3.72	36	350	340	3	0
实施例 4	1.2×10^6	3.72	36	350	340	3	0
比较例 1	9.5×10^5	1.86	63	320	270	16	2
比较例 2	9.4×10^4	1.76	12	310	250	19	3
比较例 3	1.3×10^6	4.21	31	310	240	23	3
比较例 4	1.2×10^6	3.63	36	300	230	23	4
比较例 5	9.2×10^4	1.18	9	320	250	22	2

(1)耐气候性试验

将待测试的定向反光片切割成 50mm×50mm 大小,从定向反光片剥离聚硅氧烷处理的 PET 隔离膜。将反光片粘附在铝板上,并置入一加速耐气候性试验器中,(Suga Shikenki K. K. “Photo Control Weather - O - Meter”),进行 500 个小时的加速耐气候性试验。然后取出粘贴的试验样品,在冷—热循环试验器 TABAI ESPECCo., “热冲击室 TSR - 63”中进行热冲击试验,其中一个循环由如下阶段组成,重复 300 次:

冷—热循环条件:

-40°×30 分钟→室温×15 分钟→145℃×30
分钟→室温×15 分钟

(测量项目)

(1—1)反光性能的降低率(%)

利用下面的测量装置,测量在耐气候性试验前和后的定向反光性能,通过下面的公式计算出反光性能的降低率:

$$\text{反光性能的降低率}(\%) = 100 - \frac{\text{耐气候性试验后的定向反光性能}}{\text{耐气候性试验前的定向反光性能}} \times 100$$

定向反光性能的测量装置:

Advanced Retro Technology, INC., “型号 920”

角度量的条件:选用的观察角 0.2°,λ 射角 5°。

(1—2)缩减长度(mm)

在耐气候性试验后透光保护膜的缩减长度是从边缘到最大的缩减位置来测量,记录测量的长度值作为缩减长度。

(1—3)保护膜的剥离长度(mm)

在耐气候性试验后,部分试验样品的透光保护膜和支持膜之间的粘接被破坏,测量从边缘到最长的破坏部分位置的长度。记录测量长度值作为保护膜的剥离长度。

如上所述,本发明的密封型定向反光片的重要特征在于使用由树脂组合物组成的支持膜,所述的树脂组合物包括一可热熔的树脂和交联剂,所述的可热熔树脂在交联前,与通用的相比有极低的剪切应力。因而支持膜可以生成均匀结构和均匀的形状,在部分热熔和热成型的场合下,上述的支持膜形成连接壁,部分连接透光保护膜和支持膜,同时在上述两膜之间保留空间。而且,在连接壁生成后,上述的支持膜当它的交联反应进展时,生成不熔的交联树脂,其强度可与一般的产品相比,或优于它,提高了连接壁本身的强度。因此,甚至在恶劣条件下使用,密封型定向反光片都具有优良的耐气候性。

说明书附图

图 1

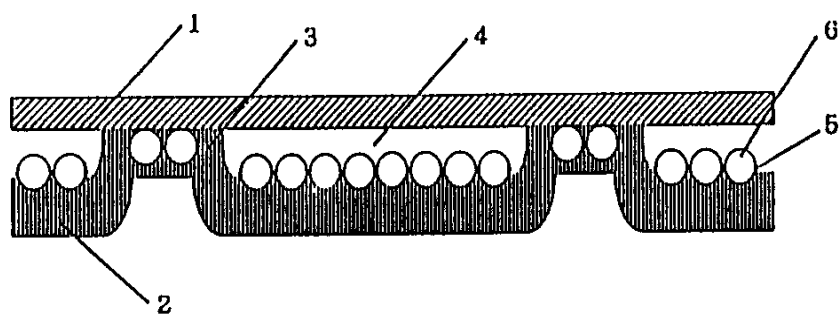


图 2

