

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G02B 5/124

G02B 5/128 B29D 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198129.9

[43]公开日 1999年10月6日

[11]公开号 CN 1231032A

[22]申请日 97.10.1 [21]申请号 97198129.9

[30]优先权

[32]96.10.1 [33]JP [31]260603/96

[86]国际申请 PCT/US97/17736 97.10.1

[87]国际公布 WO98/14803 英 98.4.9

[85]进入国家阶段日期 99.3.22

[71]申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 乌海尚之 畑美千流

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

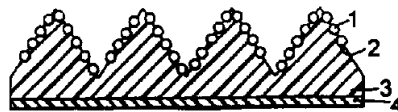
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 带嵌入逆向反射元件且能记忆形状的粘合剂层的逆向反射片及其制造方法

[57]摘要

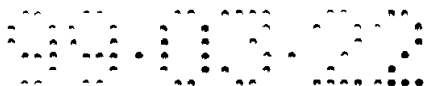
一种形成逆向反射片的方法,所述反射片包括具有带突起的第一表面的粘合剂层和部分嵌入所述表面的许多逆向反射元件,其特征在于该方法包括形成具有第一形状的粘合剂层,向其中嵌入逆向反射元件,随后激活该粘合剂层使之通过形状记忆恢复至所述第一形状。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种形成逆向反射片的方法，它包括：
 - a) 形成具有第一和第二表面的粘合剂层；
 - 5 b) 将所述粘合剂层成形成所需的第一形状，使得所述第一表面上具有一个或多个突起；
 - c) 将逆向反射元件施加至所述粘合剂层的第一表面上，使所述逆向反射元件部分嵌入所述粘合剂层，并且该粘合剂层变形成第二形状；
 - d) 激活该粘合剂层，使之恢复成带逆向反射元件的所述第一形状。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于它还包括：
 - e) 使粘合剂层稳定在所需的第一形状。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述粘合剂层包括成形成所述第一形状后，在 25℃ 储能模量至少为 3×10^6 达因/cm²，在 120℃ 储能模量小于 9×10^6 达因/cm² 的材料。
- 15 4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述粘合剂层包括成形成所述第一形状后，在 25℃ 储能模量约为 1×10^7 - 3×10^9 达因/cm²，在 120℃ 储能模量约为 1×10^5 - 5×10^6 达因/cm² 的材料。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于粘合剂层包括软化点约 80-200℃ 的材料。
- 20 6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述逆向反射元件包括微球。
7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述微球上具有反射层。
8. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述粘合剂层中分散有反射颗粒。
9. 一种逆向反射片，它包括逆向反射元件部分嵌入其表面中的粘合剂层，所述表面上具有突起，并且所述粘合剂层用形状记忆的方法成形。
- 25 10. 如权利要求 9 所述的逆向反射片，其特征在于所述粘合剂层包括聚合树脂，在 25℃ 所述树脂的储能模量至少为 3×10^6 达因/cm²，在 120℃ 储能模量为 9×10^6 达因/cm² 或更小。
11. 如权利要求 9 所述的逆向反射片，其特征在于所述逆向反射元件包括微球。
- 30 12. 如权利要求 9 所述的逆向反射片，它包括在所述微球上的反射层。
13. 如权利要求 9 所述的逆向反射片，它包括分散在所述粘合剂层中的反射颗粒。



说明书

带嵌入逆向反射元件且能记忆形状的粘合剂层的 逆向反射片及其制造方法

5

发明的领域

本发明涉及在小和大人射角均能有效逆向反射的逆向反射片及这种反射片的制造方法。

10

发明的背景

各种含微球的逆向反射片已被用作交通标记、道路标志、路面标识、显明带等。其说明性的例子包括美国专利 3,005,382(Weber)和日本公开专利申请 57-27748 公开的内容。

15

这些反射片通常包括聚合物粘合剂层和常排成单层，部分嵌入粘合剂层中并从该层上突出的许多微球。所述微球上通常具有反射层（如铝、银或介电涂层），或者在另一个实例中，粘合剂层中含有反射颗粒，如颜料颗粒（如二氧化钛、金属薄片、珠光薄片等），这种颗粒与所述微球光学上结合在一起起逆向反射作用。

当入射角与微球单层的平面基本垂直时，这些反射片能具有最有效的逆向反射性能。

20

在许多用途（如交通标记）中，标记及其上面的反射片被定向成与接近的车辆方向基本垂直，从而获得显著的逆向反射效果。

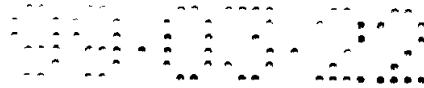
25

为了在大入射角（如反射片用于机动车侧面、隧道侧面、护栏、道路表面等遇到的情形）改进逆向反射性能，已知在反射片表面形成突起，使得至少某些微球被定向成与观察者的方向更垂直。这种结构已被广泛地用于在很大入射角需要显著逆向反射性的路面标记带上。参见，例如美国专利 No. 5,316,406(Wyckoff)。

已知有几种方法获得有载带逆向反射元件的突起物的载带层。

30

在一些实例中，将发泡组合物施加至平面基片的所需位置上，并将含粘合剂树脂和反射颜料的液体组合物（如油漆）涂覆在该基片表面上。将微球洒在该液体组合物表面上，使之部分嵌入所述组合物中。固化该组合物以便将微球固定于其中，并激活（如用热）所述发泡组合物以使部分粘合剂层突起，从而形成含微球的突起。这种方法的例子公开在日本公开专利 No. A-55-65524 和 A-57-193352。



5 在一些实例中，将由热塑性树脂制成的基片压纹成上面具有突起的表面。将含粘合剂树脂和反射颜料的涂料涂覆在该表面上，涂层的厚度足以填入凹陷部分，形成平的表面。将微球部分嵌入该表面中，并固化粘合剂树脂，将所述微球固定在粘合剂中。随后加热使基片恢复至平的形状，从而使粘合剂层变形，随粘合剂层的涂覆厚度不同而相应地形成突起。这种方法的例子公开在日本公开专利 No. A-53-46363 和 A-53-46371 中。

10 在一些实例中，使用收缩并产生褶皱的涂料。将含粘合剂材料和反射颜料的所述涂料涂覆在基片上，使微球部分嵌入于其中，随后加热使涂料干燥，使微球固定于其中，还使得涂料起皱，从而形成带微球的突起。这种方法的例子公开在日本公开专利 No. A-57-10102 中。

其它方法包括如美国专利 4,069,281(Eigenmann)和日本公开专利 No. A-58-237243 所述的形成突起并在其中部分嵌入微球；英国专利 2,251,091 公开的微球粘合在铝层上的逆向反射片；和德国专利 3,039,037 公开的侧面突起部分粘合有微球的机动车轮胎。

15 这些方法中的每一种均具有一些不足之处。由于在粘合剂层固化和/或干燥前粘合剂层仍非常软的情况下将微球嵌入其中，因此通常难以控制微球的嵌入深度。还难以形成均匀地嵌有微球具有所需形状和尺寸的突起。如果微球嵌入的深度不够，它们往往容易脱落。如果微球嵌入太深，会损害逆向反射响应。如果微球不能均匀地嵌入，形成的产物不能提供所需的逆向反射均匀性。最后，这些方法通常还难以形成在很大入射角有利于逆向反射的棱锥和棱柱状突起。

20

发明的概述

本发明提供一种在大入射角具有显著逆向反射性的逆向反射片。本发明还提供这种反射片的形成方法。

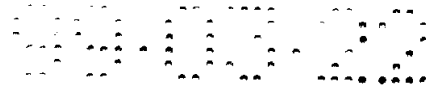
25 概括地说，本发明方法包括：

a)形成具有第一和第二表面的粘合剂层，所述粘合剂层具有或可以使之具有形状记忆性；

b)使所述粘合剂层成形成所需的第一形状，使得所述第一表面上具有一个或多个突起；

30 c)提供许多逆向反射元件；

d)将所述逆向反射元件施加至所述粘合剂层的第一表面上，使所述逆向反射元件部分嵌入所述粘合剂层，并且使该粘合剂层变形成第二形状；



e) 激活该粘合剂层, 使之基本恢复成所述第一形状同时保持逆向反射元件部分嵌入其中。通常, 在激活粘合剂层使之恢复至所述第一形状以后, 所述方法最好还包括:

f) 使粘合剂载带层稳定在所需的第一形状。

5 简单地概括, 本发明逆向反射片包括表面部分地嵌入逆向反射元件的粘合剂层。所述粘合剂层具有第一和第二表面, 所述第一表面上具有一个或多个突起, 所述突起上部分地嵌入一个或多个逆向反射元件。与目前已知有形状的或有图案的逆向反射片的一个重要的区别在于所述粘合剂层是已变形的所谓“形状记忆”材料, 在嵌入逆向反射元件后被激活, 以获得所需的最终形状。

10 本发明逆向反射片基本上在整个表面上在很大入射角下均能得到显著的逆向反射效果。本发明逆向反射片可容易地制成所需的形状或外形, 以便向所需用途提供显著的逆向反射性。

附图简述

15 下面将结合附图进一步说明本发明, 附图中:

图 1 是本发明说明性反射片第一形状的粘合剂层的剖面图;

图 2 是本发明反射片中间态的剖面图, 表示逆向反射元件部分嵌入表面中的第二形状的粘合剂层;

图 3 是最终反射片的剖面图, 其中粘合剂层已经恢复形状, 恢复至第一形状;

20 图 4 是用于本发明粘合剂层成形的模具一部分的透视图;

图 5 是实施例中用于评价逆向反射性能的装置的示意图。

这些图是理想化的, 不是按比例绘制的, 它们仅用于说明而非限制性的。

说明性实例的详细描述

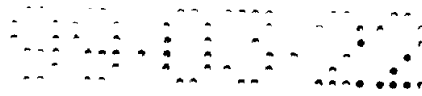
25 如上所述, 概括而言本发明方法包括:

a) 形成具有或可以使之具有形状记忆性并具有第一和第二表面的粘合剂层;

b) 使所述粘合剂层成形成所需的形状, 使得所述第一表面上具有一个或多个突起;

30 c) 提供许多逆向反射元件;

d) 将所述逆向反射元件施加至所述粘合剂层的第一表面上, 使所述逆向反射元件部分嵌入所述粘合剂层, 并且使该粘合剂层变形成第二形状;



e) 激活该粘合剂层，使之恢复成带逆向反射元件的所需第一形状。通常，所述方法最好还包括：

f) 恢复后使粘合剂载带层稳定在所需的第一形状。

5 本发明反射片中的粘合剂材料包括具有形状恢复性或形状记忆性（即激活后恢复至预定形状或外形的倾向）的聚合物材料。这种材料在压力下会由预定的第一形状变形成第二形状或外形，随后通过例如加热激活在无压缩压力下恢复至第一形状或外形。这种树脂的聚合物链的状态使其运动受到分子间物理和化学交联以及分子间的缠结的限制。这种限制使其具有形状记忆和恢复的效果。

所述树脂最好具有足够的热塑性，使之能嵌入逆向反射元件。

10 另外，所述粘合剂材料最好对逆向反射元件具有足够的粘性，使所述元件能被保留在最终产品中。同时，所述粘合剂材料最好是耐久的，即能承受所需用途的使用，至少在一个有用的使用寿命中不会不合需求地脱色、断裂、剥落等。

用动态粘弹性方法测得的粘合剂材料的储能模量（本文中以 M_0 表示）较好为：(1) 在 25 °C，至少约 3×10^6 达因/cm²，较好约为 1×10^7 - 3×10^9 达因/cm²，
15 (2) 在 120 °C，约小于 9×10^6 达因/cm²，较好约 1×10^5 - 5×10^6 达因/cm²。 M_0 可使用 RHEOMETRIX 的 RSA II 在 1Hz 频率下以压缩方式测得。这种材料可有效地并容易地用于制造各种所需第一形状的本发明粘合剂层。

如果在 25 °C 的储能模量低于该范围，形成的粘合剂层将不具有所需的形状记忆性，不能有效地恢复至所需的第一形状。另外，形成的粘合剂层不能有效地
20 保留逆向反射元件，导致移位和逆向反射效应的损失。

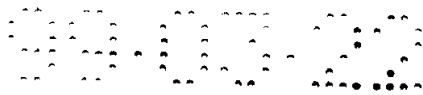
如果在 120 °C 储能模量高于所述范围，该粘合剂层的热塑性将不足以使逆向反射元件嵌入其中。结果形成的粘合剂层不能有效地保留逆向反射元件。

具体地说，在 25 °C 储能模量最好至少约为 1×10^7 达因/cm²，以在户外使用时具有长的耐久性。

25 粘合剂材料最好具有高的流动特性，以便容易并有效地将细小特征施加至模塑表面。

适用于本发明的已知形状记忆树脂的一些说明性例子包括聚冰片烯、苯乙烯-异戊二烯共聚物、聚氨酯树脂等。它们的软化点在合适的范围内，在制造过程中能有效地嵌入逆向反射元件，以有效地保持这些元件。所述软化点通常约为 80-
30 200 °C，较好约 90-180 °C。

较好单体的说明性例子包括至少一种均聚物的玻璃化温度约为 -50-80 °C 的 (甲基)丙烯酸酯单体，如丙烯酸苯氧基酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸叔丁酯。发现



这些材料表现出优良的模塑性能和固化后优良的形状记忆性能。

5 可通过混入至少一种均聚物的玻璃化温度约为 80-150 °C 的第二(甲基)丙烯酸酯单体来改进最终粘合剂层的粘结强度和耐热性。它的说明性的例子包括丙烯酸、丙烯酸异冰片酯等。根据单体的不同,所述第二单体的含量占单体总量的 0-85 重量%。例如,如果第一单体是丙烯酸异辛酯,第二单体是丙烯酸,则丙烯酸的数量最好约占 10-40 重量%。如果其含量小于 10 重量%,在 25 °C 时的储能模量会太低,使得形成的粘合剂层不具有足够的形状记忆性。如果丙烯酸含量高于 40 重量%,则在 120 °C 时的储能模量将太高,粘合剂层将不具有足够的热塑性,难以粘合逆向反射元件。

10 适用的聚合物的一些说明性例子包括丙烯酸苯氧基乙酯均聚物,约含 60-90 重量%丙烯酸异辛酯和约 10-40 重量%丙烯酸的共聚物,丙烯酸异辛酯和丙烯酸异冰片酯的共聚物以及丙烯酸叔丁酯的均聚物。

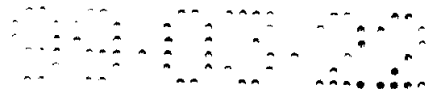
15 粘合剂层通常可通过将液态前体组合物倒入限定所需第一形状的模具中并随后原位固化而制得。但所述前体组合物具有相对高的流动特性(如在 25 °C 的粘度约为 1-100 厘泊)时,可容易地获得具有精细结构的图形。例如,在 25 °C 丙烯酸苯氧基乙酯树脂的粘度约为 8-9 厘泊。可将主要由这种树脂组成的前体组合物很快倒入具有精细图案的模具中,在与模具表面的界面上不含空气气泡。在某些情况下,前体在模具中成形前需要使其部分聚合。

20 液态前体组合物通常还包括交联剂。例如,当粘合剂层是由(甲基)丙烯酸聚合物(如丙烯酸苯氧基乙酯)制成时,它还可包括多官能(甲基)丙烯酸类单体(如 1,6-己二醇二丙烯酸酯)作为交联剂。

25 根据交联剂、粘合剂树脂等的类型,每 100 份(甲基)丙烯酸类单体中,所述组合物通常包括约 0.01-0.1 重量份,较好约 0.02-0.05 重量份的交联剂。交联剂通常会提高制得的粘合剂层的耐热性并有助于形成形状记忆特性。但是,如果组合物含有过量的交联剂,粘合剂层的热塑性将不足以使逆向反射元件能容易地嵌入其中。

30 所述模具的形状被设计成与粘合剂层所需的最终形状或外形相同。通常,该形状包括许多隆起的部分或突起,隆起部分或突起的尺寸通常相对微小,它们规则地排列在平的底面上。它们的说明性例子包括棱锥状、棱柱、圆锥、部分球体、平截头体、平行的隆起部或隆起线、平行的或嵌套的正弦形等。所需突起的形状部分是由所需的逆向反射性能和预期的使用条件所决定的。

棱锥形状的特征在于其侧面由底部向突起部分的顶部延伸。通常其侧面较好



子包括汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、碳弧灯、金属卤化物灯等。当不使用基膜时，在 UV 辐照过程中结构物最好处于惰性气氛下。

UV 光强度通常约 $50\text{-}250\text{W}/\text{cm}^2$ ，辐照剂量通常约为 $500\text{-}5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

5 在 UV 辐照过程中，液态前体组合物受辐照的一侧（相当于粘合剂层的第二表面）最好用覆盖片或基膜覆盖，这种覆盖片或基膜能透过 UV 射线但具有低的氧气渗透性并且其耐热性高于粘合剂层的耐热性。这可以对组合物进行 UV 辐照，同时保护其免遭会干扰聚合的氧的影响。同时，在后面的制造步骤（如在嵌入逆向反射元件的过程中熔融压印）中基膜可保护粘合剂层。合适的基膜的说明性例子包括聚酯膜、聚烯烃膜等。

10 根据需要，所述液态前体组合物可含有其它添加剂，其说明性的例子包括无机和有机细颗粒和填料、稳定剂、颜料等。这些添加剂最好不要不适当地影响固化机理或带给最终粘合剂层不合需求的性能。

15 固化后将粘合剂层和模具分离。根据粘合剂层和制造模具表面的材料的性能，需要在液态前体中混入脱模剂、在将液态前体施加至模具中以前将脱模剂施涂在模具表面上、或者使用分模层来获得所需的脱模性能。

图 1 表示在基膜 4 上的说明性的粘合剂层 3。

本领域的普通技术人员可容易地选择合适的逆向反射元件。逆向反射元件可以是基本独立的（即无需其它组分就完全能提供逆向反射效应），或者需要其它组分来形成所需的逆向反射性能。

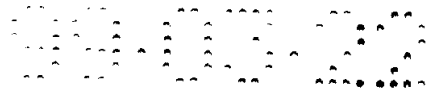
20 逆向反射元件通常是微球。本领域的普通技术人员可容易地选择合适的微球。

微球通常是玻璃、陶瓷或聚合物。在大多数情况下其折射率约为 $1.5\text{-}2.2$ ，较好约 $1.9\text{-}1.95$ 。

25 微球的平均粒径通常约为 $40\text{-}200$ 微米，较好约 $50\text{-}150$ 微米。也可使用超出该范围的微球，但是如果它们太小，则由于衍射效应会损害最终制品的逆向反射性能。较大的微球会产生较厚的产品。同时，成层的微球不能处于稠密堆积状态，会使反射片逆向反射效应的均匀性变差。

30 较好的是，微球的一部分上具有反射涂层，如铝、银的半球涂层、或介电涂层。这种微球本身可进行逆向反射。或者，微球可不含任何反射涂层，可将反射材料（如颜料薄片）混入粘合剂层中。这种光学体系与用于许多逆向反射路面标志中的体系相似。

微球通常包括一层反射层，如基本上半球状的铝涂层、银涂层或介电材料。



或者，粘合剂层至少在嵌入微球的层中含有反射颗粒。这种颗粒的说明性例子包括铝薄片、珠光颜料薄片和二氧化钛。本领域的普通技术人员可容易地选择合适的颗粒。

5 逆向反射元件通常排列在临时载体上，例如部分嵌入在纸背衬上的热塑性聚合物层中。微球用这种排列方法以所需的堆积密度排列在一个单层中（通常稠密地堆积到在最终制品中形成最大的逆向反射性能），并且其排列还便于在上面施涂反射层，如铝蒸气涂层。本领域的普通技术人员对该技术是熟知的。

同时，临时载体提供一种方便的方式，用使逆向反射元件嵌入粘合剂层的足够压力将这些元件压入粘合剂层的第一表面中。

10 将逆向反射元件嵌入粘合剂层的最佳条件部分取决于所使用的设备（如使反射片通过橡胶辊）、温度、压力、粘合剂层与所述元件的粘结时间、第一形状等。

一般来说，将逆向反射元件嵌入粘合剂层中的温度选自由粘合剂层的软化点和倾流点决定的温度范围内，通常约为 80-140 °C。如果加热温度太低，逆向反射元件的嵌入深度和粘合剂层与其形成的粘结强度将不够。如果温度太高，粘合剂层将不能恢复至所需的第一形状。

15 当向临时载体施加压力时，粘合剂层以两种通常的方式变形。在一种微小的局部方式中，逆向反射元件以点的方式与粘合剂层接触并在相当大的压力和推力下被压入粘合剂层。因此，粘合剂层的表面部分发生塑性变形。结果，使粘合剂层的这种表面部分的形状记忆性减少许多或损失。相反，在更通用的基础上，粘合剂层的突起在相对低的压力下变形。它们基本保留形状记忆性能。

20 嵌入后，剥离临时载体，使逆向反射元件部分地嵌入粘合剂层的第一表面中。较好的逆向反射元件、粘合剂层和临时载体是反射元件能择优地粘合在粘合剂层中的那种。需要在临时载体中混入剥离试剂以降低与逆向反射元件的粘性，以及/或在粘合剂层中混入偶合剂或使用其它技术以增加粘合剂材料与逆向反射元件之间的粘性。

25 图 2 显示除去临时载体后的中间产品，所述产品包括带有铝反射涂层 2 的微球 1，这些微球部分嵌入在基膜 4 上的粘合剂层 3 的第一表面中。与粘合剂层处于其第一形状的图 1 相比，图 2 中的粘合剂层 3 变形成第二形状。

30 从粘合剂层的第一表面除去临时载体并撤去压力后，将该中间产品置于由粘合剂层的玻璃化温度和树脂的倾流点限定的温度范围内。该范围通常约为 30-180 °C。如果该温度不够高，恢复形状将很慢或根本不能恢复。如果温度太高，突起中的粘合剂层将发生塑性流动，并稳定在变形的形状而非所需的第一形状。

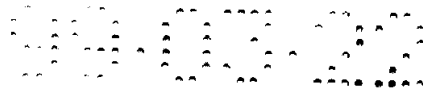


图 3 显示一个完成的反射片，它包括带有铝反射涂层 2 的微球 1，这些微球部分嵌入在基膜 4 上的粘合剂层 3 的第一表面中。与图 1 和图 2 相比，可看出粘合剂层 3 已恢复至其所需的第一形状或外形。

在某些情况下，在恢复形状后需要进一步交联粘合剂层。这个步骤有时被称为后交联或使粘合剂层稳定。后交联有利于改进环境耐久性，如改进耐热性和溶剂耐受性。还可以使粘合剂层在使用条件下具有更高的尺寸稳定性。

如果粘合剂层含有一种或多种基本不参与引发固化、形状恢复机理的交联组分，则可诱发后交联。例如，粘合剂层可含有起始交联温度高于粘合剂层进行引发成形、嵌入逆向反射元件和恢复形状的温度的组分。在另一种方法中，它可含有湿固化型交联剂，可采用在电子束辐照过程中产生的聚合物自由基而无需使用交联剂。

可共聚的交联剂的说明性例子包括热固化型交联剂，如 N-烷氧基烷基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、具有磷酸基团（包括具有活性氢原子的磷酸酯基团）的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯；湿固化型交联剂，如(甲基)丙烯酸 2-异氰酸根合乙酯、具有硅烷醇基团的(甲基)丙烯酸酯；在氧化还原剂存在下进行交联反应的具有氨基、亚硝基或硝基的(甲基)丙烯酸酯等。按所有单体计，后固化交联剂的用量通常约 0.1-5.0 重量%，较好约 0.5-3 重量%。

可将催化剂与上面任何一种交联剂一起使用，以加速交联反应。

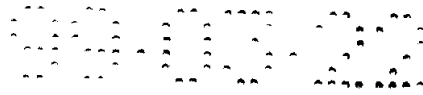
在某些情况下，需要将透明的覆盖膜层压在上面突出有逆向反射元件的粘合剂层的第一表面，以便例如在潮湿条件下获得改进的逆向反射性。在一个说明性的方法中，如果粘合剂层表现出热塑性，则可将覆盖膜层压在粘合剂层的第一表面上，随后向粘合剂层第二表面经挑选的部分施加加热和压力，使粘合剂层部分在逆向反射元件周围流动并与覆盖膜接触。美国专利 3,190,178(Mckenzie)和 4,025,159(McGrath)公开了这种方法。

本发明更详细的细节由权利要求的特征所限定。

实施例

下面将通过说明性而非限定性的实施例进一步说明本发明。除非另有说明，否则所有的量均以重量份表示。

根据 JIS Z 9117 使用如图 5 所示的设备在表 1 和表 2 所示的不同的人射角和观察角评价形成的反射片的逆向反射性能。图 5 为该试验方法的示意图，该图显示带逆向反射表面 12 的反射片 10、试样中心 13、表面 12 的法向轴 14、光源



16、入射或照明轴 17、入射角 18、接受器 20、观察轴 21 和观察角 22。

实施例 1、2 和比较例 A

5 由含 100 份丙烯酸苯氧基乙酯 (PEA, 购自大阪 Organic Chemical Company) 和 1 份光致聚合物引发剂 (DAROCURE™ 1173, 购自 Ciba-Geigy Company) 的液态单体组合物制得粘合剂层。将该组合物倒入由硅橡胶制成的模具中。

该模具具有如图 4 所示的等腰规则形状的 V-形凹槽的突起图案。间距 a 约为 1.8mm, 夹角 b 为 70°。各个凹槽的深度约为 2.47mm。

10 将该组合物倒入模具中, 使之完全填满空穴并从突起的部分溢出, 从凹槽的底部至表面的总厚度约为 2.5mm。将 50 微米厚聚酯对苯二甲酸酯膜置于该液态组合物露出的表面上。

15 该液态组合物在紫外光辐射下固化成具有所需形状的粘合剂层。该紫外光射线是由高压汞灯 (UVL-N, 购自 USHIO) 产生的剂量为 2500mJ/cm² 的射线。在 25 °C 和 120 °C 用动态粘弹性方法测得的储能模量 M₀ 分别为 1.27 × 10⁷ 达因/cm² 和 3.38 × 10⁵ 达因/cm²。

将折射率约为 1.9、平均粒径约为 70 微米的玻璃微球部分嵌入在纸上含有一层聚乙烯的临时载体上。将一层铝反射层蒸气沉积在玻璃微球露出的部分上, 其深度约为 100nm。

20 将微球层叠放在粘合剂层的第一表面上, 在临时载体的背面压上 120 °C 的熨斗, 将微球的涂覆铝的一侧嵌入粘合剂层。微球部分嵌入粘合剂层。粘合剂层的突起变形如图 2 所示。

将该结构物在约 70 °C 的烘箱中放置约 10 分钟使之恢复成第一形状。突起的形状得到恢复并且微球仍紧紧地嵌入粘合剂层中, 如图 3 所示。

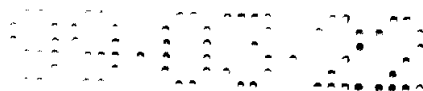
25 对于实施例 2, 如实施例 1 所述制得逆向反射片, 但是模具具有不同的形状, 间距 a 为 0.36mm, 夹角 b 为 45°。

对于比较例 A, 如实施例 1 所述制得逆向反射片, 但是使用平的塑料片代替模具, 使形成的粘合剂层是基本无突起的平面状的。

形成的逆向反射片的逆向反射性能列于表 1 和表 2。

30

表 1: 观察角 0.2°, 在指定的人射角 (以度为单位) 各个逆向反射片的逆向反射亮度 (堪/勒/米²) 如下:



| <u>入射角</u> | <u>反射片 1</u> | <u>反射片 2</u> | <u>反射片 A</u> |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| 55 | 98.2 | 185 | 181 |
| 65 | 68.6 | 123 | 30.2 |
| 75 | 47.2 | 39.1 | 1.47 |
| 80 | 31.0 | 6.64 | 0 |
| 85 | 9.6 | 0 | 0 |
| 89.9 | 0 | 0 | 0 |

表 2：观察角 1.0° ，在指定的人射角（以度为单位）各个逆向反射片的逆向反射亮度（堪/勒/米²）如下：

| <u>入射角</u> | <u>反射片 1</u> | <u>反射片 2</u> | <u>反射片 A</u> |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| 55 | 13.2 | 19.9 | 28 |
| 65 | 8.12 | 14 | 7.38 |
| 75 | 5.9 | 7.38 | 0.73 |
| 80 | 4.43 | 3.69 | 0 |
| 85 | 1.17 | 0 | 0 |
| 89.9 | 0 | 0 | 0 |

- 5 比较实施例 1、实施例 2 和比较例 A 的结果可见，本发明逆向反射片提供优良的大入射角逆向反射性能。

实施例 3 和 4

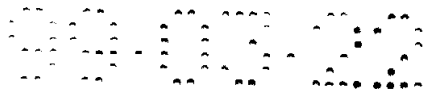
10 在实施例 3 中，如实施例 1 所述制得逆向反射片，但是使用 99 份丙烯酸苯氧基乙酯和 1 份 N-异丁氧基甲基丙烯酰胺（购自 Nitto Reiken Industries Ltd.）作为可固化的单体。

在实施例 4 中，如实施例 3 制得逆向反射片，但是在恢复形状后将粘合剂层在 180°C 加热 30 分钟进行后交联。

15 实施例 3 和实施例 4 中的反射片分别具有与实施例 1 的反射片相似的逆向反射性能。

将实施例 1、实施例 3 和实施例 4 的反射片浸泡在甲乙酮中，实施例 1 反射片的粘合剂层发生溶解，而实施例 3 和实施例 4 反射片的粘合剂层未发生溶解。

在 160°C 测定实施例 1、实施例 3 和实施例 4 反射片的储能模量，结果分别



为 1.05×10^5 、 3.75×10^5 和 1.22×10^6 达因/cm²。这些结果表明在这三种反射片中实施例 4 的反射片具有最高的热稳定性。

实施例 5-10

5 在实施例 5-10 中，如实施例 1 制得逆向反射片，但是使用下列单体组合物。测得各个反射片的 M_0 性能。

实施例 5： 90 % 丙烯酸异辛酯/10 % 丙烯酸
25 °C M_0 : 4.83×10^6 达因/cm²
120 °C M_0 : 1.77×10^5 达因/cm²

实施例 6： 80 % 丙烯酸异辛酯/20 % 丙烯酸
25 °C M_0 : 7.78×10^7 达因/cm²
120 °C M_0 : 5.53×10^5 达因/cm²

实施例 7： 70 % 丙烯酸异辛酯/30 % 丙烯酸
25 °C M_0 : 8.75×10^8 达因/cm²
120 °C M_0 : 3.60×10^6 达因/cm²

实施例 8： 30 % 丙烯酸异辛酯/70 % 丙烯酸异冰片酯
25 °C M_0 : 1.52×10^9 达因/cm²
120 °C M_0 : 9.18×10^4 达因/cm²

实施例 9： 100 % 丙烯酸叔丁酯
25 °C M_0 : 4.82×10^8 达因/cm²
120 °C M_0 : 1.14×10^5 达因/cm²

实施例 10： 97 % 丙烯酸苯氧基乙酯/3 % 丙烯酸 N-甲氧基甲酯
25 °C M_0 : 1.56×10^7 达因/cm²
120 °C M_0 : 1.24×10^6 达因/cm²

实施例 5-10 的反射片分别具有与实施例 1 的反射片相似的逆向反射性能。

在不偏离本发明精神和范围的前提下，本领域的普通技术人员可对本发明进行各种变化和改进，这是显而易见的。

说明书附图

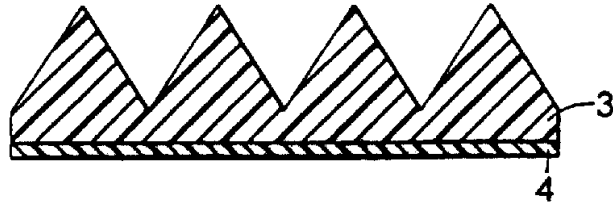


图 1

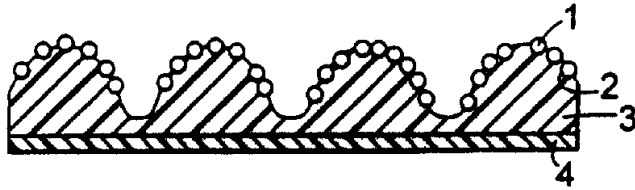


图 2

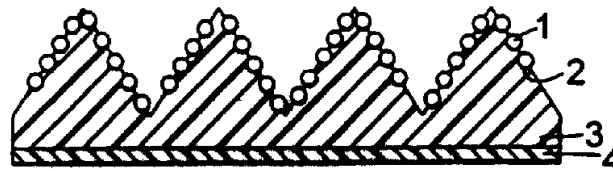


图 3

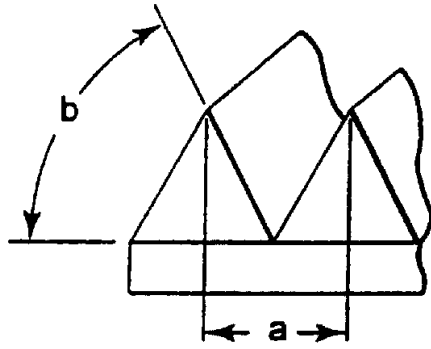


图 4

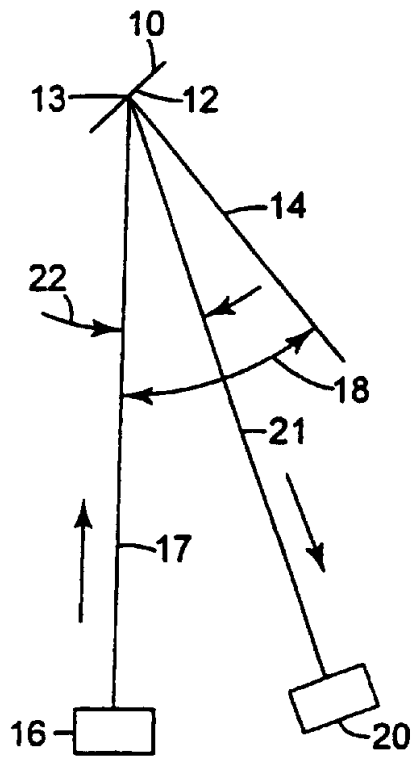


图 5