

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101421646 B

(45) 授权公告日 2012.04.25

(21) 申请号 200780013712.5

(22) 申请日 2007.03.19

(30) 优先权数据

11/379,130 2006.04.18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.10.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/064274 2007.03.19

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/124217 EN 2007.11.01

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(56) 对比文件

CN 1201531 A, 1998.12.09, 说明书第4页第8行至第14行、第9页第20行至第26行、第10页第17行至第11页第6行、第11页第13行至第18行.

CN 1133635 A, 1996.10.16, 说明书第4页第1行至第8行、第6页第12行至第19行、附图1、附图2.

US 5272562 A, 1993.12.21, 说明书第2栏第17行至第42行、附图1.

US 5691846 A, 1997.11.25, 权利要求1~3、附图1、附图4、附图5.

审查员 乌兰

(72) 发明人 比马尔·V·塔卡尔

杰弗里·O·埃姆斯兰德尔

史蒂文·M·尼尔森

道格拉斯·J·霍尔 戴维·G·舒勒

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

G02B 5/122 (2006.01)

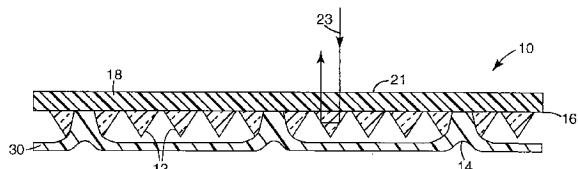
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 发明名称

包含烯属密封膜的回射制品

(57) 摘要

本发明涉及微结构化制品(例如回射制品),其具有多个(例如立体角)微结构化元件和粘附在所述立体角元件的多个部分和/或(例如柔性)本体层的多个部分上的密封膜层。所述密封膜为热塑性聚合物材料,该热塑性聚合物材料包含:量为至少约50%的烯属烃的反应产物,以及至少一种非酸性的极性单体的反应产物。



1. 一种柔性回射制品,其包括 :

弹性模量小于 7×10^8 帕斯卡的透光性聚合物本体层 ;

从所述本体层的主表面凸出的多个立体角元件 ;以及

单层或多层的密封膜,该密封膜粘附在所述本体层的至少多个部分上,使得所述密封膜与所述立体角元件保持空气界面 ;

其中与所述本体层接触的所述密封膜为热塑性聚合物材料,该聚合物材料包含 :量为至少 50 重量% 的烯属烃的反应产物,以及至少一种非酸性的极性单体的反应产物,并且所述热塑性聚合物材料包含酸改性物、酸酐改性物、一氧化碳改性物、或它们的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的柔性回射制品,其中所述烯属烃含 2 至 8 个碳原子。

3. 根据权利要求 2 所述的柔性回射制品,其中所述烯属烃为乙烯。

4. 根据权利要求 1 所述的柔性回射制品,其中所述非酸性的单体选自醋酸乙烯、烷基(甲基)丙烯酸酯单体、以及它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的柔性回射制品,其中所述密封膜还包含至少一种颜料、染料、或它们的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的柔性回射制品,其中所述密封膜是多层膜,该多层膜具有设置在所述立体角元件与第二膜层之间的密封膜层。

7. 根据权利要求 6 所述的柔性回射制品,其中所述第二膜层选自

a) 膜组合物,其包含如权利要求 1 所述的热塑性聚合物材料,并且还包含 5 重量% 至 20 重量% 的颜料,

b) 膜组合物,其包含如权利要求 1 所述的热塑性聚合物材料,并且具有与所述密封膜层不同的熔体流动指数,以及

c) 膜组合物,其包含与权利要求 1 所述的热塑性聚合物材料不同的热塑性聚合物材料,并且可任选地在所述密封膜层与第二膜层之间包括粘结层。

8. 一种回射制品,其包括 :

多个立体角元件 ;和

单层或多层的密封膜层,该密封膜层粘附在所述立体角元件的多个部分上 ;

其中与所述立体角元件接触的所述密封膜层为热塑性聚合物材料,该热塑性聚合物材料包含 :量为至少 50 重量% 的烯属烃的反应产物,以及至少一种非酸性的极性单体的反应产物,并且所述热塑性聚合物材料包含酸改性物、酸酐改性物、一氧化碳改性物、或它们的组合。

9. 一种微结构化制品,其包括 :

多个微结构化元件 ;和

单层或多层的密封膜,该密封膜粘附在所述微结构化元件的多个部分上 ;

其中与所述微结构化元件接触的所述密封膜为热塑性聚合物材料,该热塑性聚合物材料包含 :量为至少 50 重量% 的烯属烃的反应产物,以及至少一种非酸性的极性单体的反应产物,并且所述热塑性聚合物材料包含酸改性物、酸酐改性物、一氧化碳改性物、或它们的组合。

包含烯属密封膜的回射制品

背景技术

[0001] 回射片材具有使入射光转向光发射源的能力。这种能力已使得回射片材广泛用于多种制品中。回射片材基本上可分为两类：珠状片材和立体角片材。珠状片材采用多个玻璃或陶瓷微球来回射入射光。另一方面，立体角片材通常采用多个刚性的互连立体角元件来回射入射光。

[0002] 可以将镜面反射涂层（例如金属涂层）置于立体角元件的背面，以促进回射。除了金属涂层之外或用于替代金属涂层的是，还可以将密封膜施加在立体角元件的背面。密封膜在立方体的背面保持空气界面，以增强回射性。

[0003] 适合与柔性回射片材一起使用的各种密封膜已有所描述。参见（例如）美国专利 No. 5,784,197、5,691,846 和 6,318,867。

发明内容

[0004] 在一个实施例中，描述了一种柔性回射制品，其包括：聚合物透光性本体层，该本体层的弹性模量小于 7×10^8 帕斯卡，和多个从本体层的主表面凸出的立体角元件；以及粘附于本体层的多个部分上的密封膜。

[0005] 在另一个实施例中，描述了（如，回射）微结构化制品，其包括多个（如，立体角）微结构化元件以及粘附于立体角元件的多个部分上的密封膜层。

[0006] 在以上每个实施例中，密封膜为热塑性聚合物材料，其包含：量为至少约 50% 的烯属烃（例如乙烯）的反应产物，以及至少一种非酸性的极性共聚单体（如醋酸乙烯、烷基（甲基）丙烯酸酯单体以及它们的混合物）的反应产物。密封膜的热塑性聚合物材料还可以任选地包含酸改性物、酸酐改性物、一氧化碳改性物、以及它们的组合。热塑性材料的亚烷基包含 2 至 8 个碳原子，更典型地包含 2 至 3 个碳原子。烷基（甲基）丙烯酸酯的烷基通常包含 1 至 8 个碳原子，更典型地包含 1 至 4 个碳原子。

[0007] 在一些方面，密封膜包含烯属烃与至少一种共聚单体（其选自醋酸乙烯、烷基（甲基）丙烯酸酯单体以及它们的混合物）所形成的共聚物或三元共聚物。共聚物或三元共聚物通常包含约 5 重量% 至约 40 重量% 的醋酸乙烯、烷基（甲基）丙烯酸酯单体、以及它们的混合物。密封膜可以选自：酸酐改性的烯属烃 -（甲基）丙烯酸酯聚合物、酸改性的烯属烃 -（甲基）丙烯酸酯聚合物、酸 / 丙烯酸酯改性的乙烯 - 醋酸乙烯聚合物、烯属烃 - 醋酸乙烯 - 一氧化碳共聚物、以及它们的混合物。

[0008] 在另一方面，密封膜包含至少两种热塑性聚合物的共混物，并且该共混物包含：量为至少约 50% 的烯属烃的反应产物以及至少一种非酸性的极性共聚单体（如醋酸乙烯酯、烷基（甲基）丙烯酸酯单体以及它们的混合物）的反应产物。密封膜可以是整体式（即单层）膜，或是具有设置在立体角元件与一个或多个附加膜层之间的密封膜层的多层膜。

[0009] 在另一个实施例中，描述了一种制备回射制品的方法，该方法包括将密封膜热粘结在本体层的至少多个部分上。

附图说明

- [0010] 图 1 为包括密封膜的立体角回射片材的实施例的横截面图。
- [0011] 图 2 为立体角回射片材的实施例的透视图。
- [0012] 图 3 为具体化的立体角表面的透视图。

具体实施方式

[0013] 本发明涉及微结构化（例如立体角回射）制品，该制品包括几乎完全覆盖微结构化表面的密封膜（也称为密封用薄膜）。在一些实施例中，微结构被设置在（例如柔性）本体层上。微结构和本体层通常是透光的。密封膜通常粘结在本体层和 / 或（例如）立体角微结构化表面的多个部分上。尽管本发明将结合（例如柔性）回射片材进行描述，但本文所述的密封膜也适于粘结在其它微结构化表面上。

[0014] 本文中使用的术语“微结构”如美国专利 No. 4, 576, 850 中所定义和解释的那样。微结构一般是不连续体（例如制品表面的凸起和凹陷），其轮廓偏离穿过沿微结构所绘制的平均中线，使得中线上方的被表面轮廓所围绕的面积之和等于中线下方的被表面轮廓所围绕的面积之和，该中线基本平行于制品的标称表面（具有微结构）。使用光学或电子显微镜对表面上的代表性的特征长度（例如 1–30cm）进行测定，偏差的高度通常为约 +/-0.005 至 +/-750 微米。平均中线可以是平型、凹型、凸型、非球面型、或它们的组合。偏离的程度较低（例如从 +/-0.005 至 +/-0.1，或优选为 +/-0.05 微米）、并且偏离出现的次数较少或次数最少（即表面没有任何明显的不连续体）的制品可被认为具有基本“平”或“平滑”的表面。其它制品的偏离的程度较高（例如从 +/-0.1 至 +/-750 微米），并且该偏离可归因于包含多个有效的不连续体的微结构，其中多个不连续体是相同的或不同的，并以无规或有序的方式间隔开或邻接。

[0015] 结合图 1，示例性的立体角回射片材 10 包括多个立体角元件 12 与本体层 18。本体层 18 也可以称为覆膜以及基底。本体层 18 的厚度典型地为至少 20 微米，更典型地为至少 50 微米。本体层 18 的厚度通常小于 1,000 微米，典型地不大于 250 微米。立体角元件 12 从本体层 18 的第一面（通常是背面）凸出。

[0016] 立体角元件与本体层通常由透光性聚合物材料形成。这意味着聚合物能够透射给定波长的入射光中的至少 70% 的光强。更优选的是，用于本发明的回射片材的聚合物具有大于 80% 的光透射率，更优选地大于 90%。当回射片材用于除交通安全以外的用途（例如广告显示）时，光透射率可低至 5–10%。

[0017] 在一个优选的实施例中，本体层 18 为片材 10 正面上的最外层。如图 1 所示，光线穿过前表面 21 进入立体角片材 10。然后光线穿过本体部分 18，照射到立体角元件 12 的平面上，并按照箭头 23 所示的入射方向返回。本体层 18 的功能是保护片材免受户外环境因素的影响和 / 或为片材提供机械完整性。

[0018] 立体角回射片材可包括基体层，例如美国专利 No. 5, 450, 235 所示的那样。在一些实施例中，基体层与立体角元件整体构成，这意味着基体和 立方体由单一的聚合物材料形成，而不是由随后结合在一起的两种不同的聚合物层形成。尤其是对于其中回射片材是柔性的实施例来说，基体层 16 的厚度典型地在约 0 至 150 微米范围内，优选地在大约 1 至 100 微米的范围内。基体的厚度优选地不大于立体角元件的高度的 10%，更优选地为立体角元

件的高度的约 1-5%。在具有较厚基体部分的片材中,要实现各个立体角元件的分离通常更为困难。

[0019] 立体角元件 12 的高度典型地在约 20 至 500 微米范围内,更典型地在约 35 至 100 微米的范围内。虽然图 1 所示的本发明的实施例具有单一的本体层 18,但是提供一个以上的本体层 18(例如多层本体)也在本发明的范围内。密封膜 30 粘结在(例如立体角)结构化表面上,即在本体层膜的相对侧。密封膜的作用通常是保持立体角元件(例如)背面的空气界面,以增强回射性。密封膜还可以用于上色或保护立体角元件免受环境因素的影响。

[0020] 如图 2 所示,由严密的交叉连接 14 构成的网络在整个表面(例如背面)上延伸。因此,密封区域或密封支架(legs)的图案形成了单元 16。密封区域可形成各种图案,其通常为邻接的多边形,例如平行四边形、三角形和六边形。

[0021] 片材还可包括美国专利 5,784,197 所述的密封涂层、密封膜上的背衬和 / 或粘结剂层,以使得立体角回射片材可固定到基材上。

[0022] 图 3 示出了立体角元件表面的透视图,该立体角元件表面通常是制品的背面。如图所示,立体角元件 12 被设置为位于片材一侧的阵列中的配对的形式。每个立体角元件 12 的形状是具有三个暴露的平面 22 的三面棱柱。平面 22 可以彼此基本上垂直(像房间的墙角一样),同时棱柱的顶端 24 与基底的中心垂直对齐。阵列中每个立体角元件的平面 22 之间的角度通常一样,其为约 90 度。然而,该角度可以偏离开 90 度,这是众所周知的。参见(例如)美国专利 No. 4,775,219 (Appledorn 等人)。尽管每个立体角元件 12 的顶端 24 可以与立体角元件的基底中心垂直对齐(参见(例如)美国专利 No. 3,684,348),但顶端也可以如美国专利 No. 4,588,258 中所述的那样相对于基底的中心倾斜。本发明并不限于任何具体的立体角几何形状。各种立体角构造是已知的,如美国专利 No. 4,938,563、4,775,219、4,243,618、4,202,600 和 3,712,706 所述的那些。美国专利 No. 4,588,258 中所述的立体角构造可在多个观看平面之间提供宽角度的回射。

[0023] 诸如金属涂层(未示出)等镜面反射涂层也可以任选地置于立体角元件的背面,以促进回射。金属涂层可通过已知的技术(例如气相沉积或化学沉积诸如铝、银或镍等金属)来施加。可以在立体角元件的背面施加底漆层,以促进金属涂层的粘结性。

[0024] 本文所述的是用于(例如柔性)回射制品的密封膜。该密封膜为热塑性聚合物材料,其包含烯属烃的反应产物,以及至少一种非酸性单体的反应产物。

[0025] 烯属烃组分的成本较低,并且为密封膜提供了耐用性(例如耐化学品性和耐低温冲击性)。密封膜的聚合物材料的烯属烃的量通常为至少约 50 重量%。在一些实施例中,烯属烃的量为 55 重量%、60 重量%、65 重量%、70 重量%、75 重量% 或 80 重量%。含 2 个碳原子(即乙烯)至 8 个碳原子(即辛烯)的烯属烃组分通常用于制备膜,其中最常见的情况是使用少量的乙烯和(异)丙烯。

[0026] 非酸性单体可提高密封膜与本体层和 / 或立体角元件的粘合力。非酸性单体反应产物的总量典型地为至少 1 重量%,更典型地为至少 10 重量%。此外,非酸性共聚单体的反应产物的总量通常最多为约 40 重量%。非酸性共聚单体的反应产物的总量可以最多为约 32 重量% 或 25 重量%,当密封膜是整体式(即单层)膜时尤其是如此。

[0027] 优选的非酸性单体包括醋酸乙烯与烷基(甲基)丙烯酸酯。醋酸乙烯具有

$\text{CH}_3\text{COOCH} = \text{CH}_2$ 结构；而（甲基）丙烯酸酯单体为具有可聚合的 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ （即丙烯酸酯）基团或 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$ 端基（即甲基丙烯酸酯基团）的一类单体。丙烯酸酯基团往往是优选的，因为该基团比甲基丙烯酸酯基团更具活性。烷基（甲基）丙烯酸酯单体具有通用结构 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_n\text{H}_{2n-1}$ 。尽管 n 可以为 1 至 12 范围内的数字，但 n 通常不大于 8，并且丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$ 、丙烯酸乙酯 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 、甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 以及甲基丙烯酸乙酯 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ 最常用于膜的制备。

[0028] 在一个实施例中，密封膜包含烯属烃与至少一种共聚单体的共聚物或三元共聚物，所述共聚单体选自醋酸乙烯、烷基（甲基）丙烯酸酯单体以及它们的各种共聚单体混合物。因此，密封膜可包含烯属烃与醋酸乙烯的反应产物、烯属烃与单一的烷基（甲基）丙烯酸酯单体的反应产物、烯属烃与醋酸乙烯，以及至少一种烷基（甲基）丙烯酸酯单体的组合的反应产物、烯属烃与两种或更多种烷基（甲基）丙烯酸酯单体的组合的反应产物。

[0029] 密封膜的热塑性聚合物材料可以任选地包含酸改性物、酸酐改性物、一氧化碳改性物以及它们的组合。例如，密封膜可包含由烯属烃、至少一种选自醋酸乙烯、烷基（甲基）丙烯酸酯单体以及它们的混合物中的共聚单体以及至少一种另外的共聚单体（包括（例如）丙烯酸 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCOOH}$ 、甲基丙烯酸 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、（甲基）丙烯酸（例如马来酸）酐、一氧化碳以及它们的混合物）所形成的三元聚合物。这种另外的共聚单体的量通常最多为约 10 重量%。

[0030] 一般来讲，当烯属烃的百分比降低时，非酸性的极性单体的百分比会增大，从而增强密封膜的柔韧性。然而，与含有相同量的非酸性的极性共聚单体的共聚物相比，含有少量酸或酸酐改性的单体会降低柔韧性。

[0031] 适用的共聚物包括：乙烯与醋酸乙烯（EVA）、酸改性或酸酐改性 EVA、其它的改性 EVA（如酸或酸酐 / 丙烯酸酯改性的 EVA）的共聚物；乙烯 - 丙烯酸乙酯共聚物（EEA）；乙烯 - 丙烯酸甲酯共聚物（EMA）；酸或酸酐改性的乙烯 - 丙烯酸酯材料（AEA）；乙烯 - 醋酸乙烯 - 一氧化碳三元共聚物（EVACO）；乙烯 - 丙烯酸丁酯 - 一氧化碳三元共聚物（EBACO）；以及乙烯 - 丙烯酸正丁酯共聚物（EnBA）。

[0032] 适用于本发明密封膜的 EVA（乙烯与醋酸乙烯的共聚物）包括可以商品名“Elvax”得自杜邦公司的树脂。其典型的醋酸乙烯的含量在 9 至 40 重量% 的等级范围内，并且其典型的熔融指数在 0.3 至 500 分克 / 分钟 (dg/min) 的等级范围内（根据 ASTM D1238）。适用的 EVA 还包括可以商品名“Ultrathene”得自 Equistar 的醋酸乙烯 - 乙烯高级共聚物。其典型的醋酸乙烯的含量在 12 至 18 重量% 的等级范围内。适用的 EVA 还包括可以商品名 ATEVA 得自 AT Plastics 的 EVA 共聚物。其典型的醋酸乙烯的含量在 2 至 26 重量% 的等级范围内。

[0033] 示例性的市售密封膜材料如下表所述：

[0034]

一般化学描述	商品名称	共聚单体	熔融指数 (ASTM D 1238)	维卡软化点 (ASTM D1525)	熔融点 (ASTM D3417)
乙烯 - 醋酸乙烯共聚物树脂	“Elvax 3134Q”	12重量%，醋酸乙烯	8g/10分钟	71°C (160°F)	95°C (203°F)
乙烯 - 醋酸乙烯共聚物树脂	“Elvax3124”	9重量%，醋酸乙烯	7g/10分钟	77°C (171°F)	98°C (208°F)
乙烯 - 醋酸乙烯共聚物树脂	“Elvax3170”	18重量%，醋酸乙烯	2.5g/10分钟	65°C (149°F)	87°C (189°F)
乙烯 - 醋酸乙烯共聚物树脂	“Elvax3174”	18重量%，醋酸乙烯	8g/10分钟	61°C (142°F)	86°C (149°F)
乙烯 - 醋酸乙烯共聚物树脂	“Elvax3190”	25重量%，醋酸乙烯	2g/10分钟	52°C (126°F)	77°C (171°F)
酸酐改性的乙烯 - 丙烯酸酯聚合物	“Bynel 21E533”		7.3g/10分钟	122°F	181°F
改性的乙烯 - 丙烯酸酯树脂	“DuPont Bynel 22E757”		8dg/分钟	54°C (129°F)	92°C (198°F)
酸 / 丙 烯 酸 酯 改 性 的 乙 烯 - 醋酸乙烯聚合物	“DuPont Bynel 3101”		3.2dg/分钟	65°C (149°F)	87°C (189°F)
酸 / 丙 烯 酸 酯 改 性 的 乙 烯 - 醋酸乙烯聚合物	“Bynel3120”		9.5dg/分钟	57°C (135°F)	87°C (189°F)
酸 / 丙 烯 酸 酯 改 性 的 乙 烯 - 醋酸乙烯聚合物	“Bynel3126”		8.1dg/分钟	60°C (140°F)	87°C (189°F)
酸改性的乙烯 - 丙烯酸酯聚合物, 其含有中等含量至高含量的酸性共聚单体	“Bynel2002”		10dg/分钟	60°C (140°F)	91 (196°F)
酸改性的乙烯 - 丙烯酸酯聚合物, 其含有中等含量至高含量的酸性共聚单体	“Bynel2014”		7.9dg/分钟 ASTM D1238	57°C (135°F)	86°C (187°F)
酸改性的乙烯 - 丙烯酸酯聚合物, 其含有中等含量至高含量的酸性共聚单体	“Bynel2022”		35dg/分钟	58°C (136°F)	87°C (189°F)

[0035] 在另一个实施例中, 密封膜包含至少两种不同的热塑性聚合物的共混物。共混物的热塑性聚合物通常在共聚单体的类型和 / 或共聚单体的含量和 / 或分子量 (例如熔体流动指数) 方面会不同。共混物可包含两种或更多种均聚物、共聚物或三元共聚物。在这类实施例中, 共混物包含 :量为至少约 50% 的烯属烃的反应产物, 以及醋酸乙烯、烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体以及它们的混合物的反应产物。

[0036] 在一些方面, 共混物的每种聚合物均包含 :量为至少约 50% 的烯属烃的反应产物, 以及醋酸乙烯、烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体以及它们的混合物的反应产物。

[0037] 在其它方面, 共混物包含 :第一聚合物, 所述第一聚合物包含 :量为至少约 50% 的烯属烃的反应产物, 以及醋酸乙烯、烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体以及它们的混合物的反应产物; 以及第二聚合物, 其不包含醋酸乙烯、烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体以及它们的混合物的反应产物。第二聚合物通常为聚烯烃, 其占主要量的是亚烷基 (如之前所述的那些)。适用的聚烯烃包括离子键乙烯共聚物 (例如 SURLYN-8920 与 SURLYN-9910)、低密度聚乙烯, 以及聚乙烯共聚物 (其包括酸官能化聚合物, 如聚 (乙烯 -co- 丙烯酸) “EAA”、聚 (乙烯 -co- 甲基丙烯酸) “EMA”、聚 (乙烯 -co- 马来酸) 以及聚 (乙烯 -co- 延胡索酸))。作为另外一种选择, 第二聚合物可以是相容的聚氨酯聚合物。

[0038] 密封膜可以是整体式膜, 即单一的 (基本上均一的) 层。作为另外一种选择, 密封膜可以是多层膜, 其包含与至少本体层或立体角元件接触的密封膜层以及 (例如外部) 第二膜层。第二膜层也可包含 :量为至少约 50% 的烯属烃的反应产物, 以及醋酸乙烯、烷基 (甲基) 丙烯酸酯单体以及它们的混合物的反应产物。然而, 第二膜层通常与密封膜层不同。例如, 第二膜层可以具有不同的熔体流动指数、较高的亚烷基含量和 / 或不同的添加剂 (例如颜料)。第二膜层可包含聚烯烃, 如以上针对共混物所述的那些。如果第二膜层与密封膜层相异, 可以将粘结层放置在密封膜层与第二层之间。

[0039] 在一些实施例中,例如使用整体式密封膜时,按照ASTM D3418测量,密封膜的熔融点为至少约70°C、75°C或80°C。具有足够高的熔融点或维卡软化点是重要的,以确保密封膜暴露于高的户外环境温度下时不会变形。密封膜的变形会导致回射性能的下降。

[0040] 为了获得低温柔韧性与耐冲击性,密封膜通常具有相对较低的玻璃化转变温度。密封膜的玻璃化转变温度优选地低于25°C,更优选地低于10°C。通常优选的是,按照ASTM D 1238测量,密封膜的熔融指数低于25g/10分钟。具有高共聚单体含量和熔融指数的烯属烃共聚物通常更易于熔融粘结。然而,高熔融指数可导致回射性能下降。

[0041] 对于市售的共聚物或三元共聚物,供应商可能会报告醋酸乙烯或其它共聚单体的含量。可以用各种已知的定性和定量技术(例如核磁共振、气相色谱法、质谱分析以及FT-红外分析)来分析市售的膜以及适合用于制备膜的材料,以确定亚烷基、醋酸乙烯与烷基(甲基)丙烯酸酯的量。

[0042] 密封膜、立体角或本体层的组合物可以任选地包含一种或更多种反应性(例如烯键不饱和)成分和/或一种或更多种非反应性成分。可以在本体部分或立体角元件或密封膜中加入各种添加剂,如溶剂、链转移剂、着色剂(如染料)、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、加工助剂(如防粘连剂、隔离剂、润滑剂)、以及其他添加剂,如美国专利5,450,235中所述的那样。

[0043] 在一些实施例中,密封膜还包含至少一种颜料、染料、或它们的组合。据认为,可以在密封膜中使用各种遮光剂,以提高片材的白度。在至少一些实施例中,优选的是在密封膜中掺入约5重量%至约30重量%的白色颜料。20重量%的EVA树脂和80重量%的TiO₂的颜料混合物(可以商品名“4048白色VAC”(4048 White VAC)从PolyOne Corporation, Avon Lake, OH商购获得)尤其适合于添加到以乙烯-醋酸乙烯共聚物为基础的密封膜中。由于颜料的引入会降低粘合力,所以也考虑使用多层膜,其中与本体层或立体角元件接触的密封膜层具有透光性,并且一个或更多个外层包含颜料。

[0044] 本发明的立体角回射片材可通过以下步骤制备:(a)用透光性材料制成多个立体角元件;并且(b)将本体层固定在多个立体角元件上。可以根据多种已知的(或后来发现的)用于制备立体角片材的方法制备片材,参见(例如)美国专利No.3,689,346、3,811,983、4,332,847、4,601,861、5,491,586、5,642,222和5,691,846。

[0045] 在一个实施例中,该方法通常包括:提供具有成型表面的电镀镍模具(例如,加热的电镀镍模具),该成型表面具有多个适合形成所需的微结构元件(例如回射制品的立体角元件)的空腔;以及将可流动的(例如,可固化的)树脂以至少填满空腔的量涂布到成型表面上。然后使(外露的、基本上平坦的)树脂组合物表面接触本体层膜,接着固化该树脂,以形成包括粘结到覆膜上的微结构元件(例如立体角元件)阵列的复合片材。从模具上移除复合片材,如果微结构元件是通过基体连接的话,则随后对片材施加机械应力,以使得基本上每个单独的微结构元件与周围的微结构元件断裂分离。作为另外一种选择,可以使片材断裂,以形成多个立体角片段,每个片段包括两个或更多个立体角元件。(参见(例如)美国专利No.6,318,867。)

[0046] 密封膜可以部分地或完全地粘结在立体角元件上。如图1所示,由于布置在柔性本体层上的立体角元件的分离的结果,因此密封层可以至少部分地直接粘结在独立的立体角元件之间的本体层上。密封技术的示例性例子包括射频焊接、导热密封工艺、超声焊接以

及反应性组分（例如会与覆膜形成粘合作用的密封材料）。密封方法的选择在很大程度上取决于密封层和本体层的性质。

[0047] 本文所述的密封膜（尤其是整体式膜）非常适于通过相对简单和常用的热技术熔融。对于将热塑性层密封到回射立体角材料上来说，本领域中的通例是使用热压花技术，该技术形成“链节”图案形式的密封区域，该区域产生多个单独立体角元件的密封包。对热密封区域的支架或“链节”部分的仔细检查表明，对热塑性立体角元件来说，热熔融工艺导致熔融区域内的立体角元件发生显著变形。由于传导作用，密封支架的这种热变形通常远远超出实际密封的区域。如果材料中有相当数量的单独立体角元件产生如此分布，那么与未经密封的片材相比，该片材的整体光学性能会大大降低，例如降低 30-40%。

[0048] 射频（“RF”）焊接是热融合的替代方法。当射频场施加在含有极性基团的热塑性聚合物上时，极性基团与射频同相转向的倾向决定了 RF 能量被吸收并转化为极性基团的动力的程度。该动能以热能的形式传导至整个聚合物分子；如果施加了足够的 RF 能量，则聚合物将被加热至足以发生熔融。其它有关密封膜的射频粘合的信息在美国专利 No. 5,691,856 中有所描述。

[0049] 本体层与密封膜（例如密封层）或（例如立体角）微结构层的非结构化表面之间的界面（图 1 中的 16）通常包含提高粘合力的表面处理。本体层与立体角之间的界面还可以包含粘合力促进剂。各种提高粘合力的表面处理是已知的，其包括（例如）机械粗糙化、化学处理、（空气或诸如氮气等惰性气体）电晕处理（例如 US2006/0003178A1 中所述的那些）、等离子处理、火焰处理和光化学辐射。作为另外一种选择或除此之外，提高粘合力的表面处理可包括施加粘结层或底漆层。例如，可通过涂覆脂肪族聚酯聚氨酯分散体（可以商品名“QC4820”从 K. J. Quinn&Co., Seabrook, NH 商购获得）并干燥来使用聚氨酯底漆层。界面可包含提高粘合力的表面处理的任何组合。

[0050] 立体角元件往往是坚硬而且刚性的。聚合物组合物可以是热塑性物质，在柔性回射片材优选地是可聚合（即可交联）树脂的反应产物时尤其是如此。立体角元件组合物的弹性模量通常大于 16×10^8 帕斯卡，优选地大于 18×10^8 帕斯卡，并且更优选地大于 25×10^8 帕斯卡。在此所用的术语“弹性模量”是根据 ASTM D882-75b 采用静态称量方法 A，在初始的夹具间距为 12.5 厘米（5 英寸）、样品宽度为 2.5 厘米（1 英寸）、并且夹具分离的速率为 2.5 厘米 / 分钟（1 英寸 / 分钟）的条件下测得的弹性模量。

[0051] 对于微结构制品是柔性的实施例来说，本体层包含低弹性模量聚合物，以便易于弯曲、卷曲、折曲、贴合或拉伸。本体层通常具有小于 13×10^8 帕斯卡的弹性模量。该弹性模量可以小于 7×10^8 帕斯卡，小于 5×10^8 帕斯卡或小于 3×10^8 帕斯卡。一般来讲，本体层通常具有通常低于 25°C 的玻璃化转变温度。本体层通常具有至少为 50°C 的维卡软化温度。用于本体层的优选聚合物材料是抗紫外光辐射降解的，以使得回射片材可以用于长期的室外应用。

[0052] 优选地选择立体角元件的树脂组合物（和工艺条件），以使得树脂能够渗入覆膜并随后原位固化或以其他方式硬化，从而使得在固化之后，在立体角元件材料与覆膜材料之间形成互穿网络，如美国专利 No. 5,691,856 所述的那样。用电子显微镜检查回射片材时，优选的是在本体层（例如膜）与立体角元件之间观察到模糊边界，而不是清晰界面。

[0053] 在立体角组合物固化或硬化的过程中，根据立体角元件材料的组成的不同，各个

立体角元件可能会有一定程度的收缩。若覆膜的弹性模量太高，则当立体角元件在固化过程中收缩时，可能对其施加扭转应力。如果该应力足够高，则立体角元件可能被扭曲，从而导致其光学性能降低。如果覆膜的弹性模量比立体角元件材料的模量低足够多，则覆膜可能沿立体角元件的收缩方向变形，而不会对立体角元件施加会导致其光学性能发生不利的降低的变形应力。

[0054] 用来形成立体角元件的热塑性组合物通常具有低的线性成型收缩率，即小于 1%。正如美国专利 No. 5,691,845 中所述的那样，立体角可聚合树脂组合物通常在固化时收缩。优选的是，树脂在固化时收缩至少 5 体积%，更优选的是，树脂在固化时收缩 5-20 体积%。使用会收缩的树脂组合物是为了获得最小或为零的基体厚度。

[0055] 一般来讲，覆膜和立体角元件之间的模量差值通常是大约 $1.0\text{--}1.5 \times 10^7$ 帕斯卡或更高。随着立体角元件的高度减少，该模量差值有可能达到该范围的最低值，这大概是因为较小的立体角元件在固化期间不会发生如此大的程度的收缩。

[0056] 由各种热固性或热塑性聚合物组成的各种聚合物膜基底适合用作本体层。本体层可以是单层或多层膜。

[0057] 可用作柔性回射制品的本体层膜的聚合物的示例性例子包括：(1) 氟化聚合物，例如聚（三氟氯乙烯）、聚（四氟乙烯-co-六氟丙烯）、聚（四氟乙烯-co-全氟代（烷基）乙烯基醚）、聚（偏二氟乙烯-co-六氟丙烯）；(2) 具有钠离子或锌离子的聚（乙烯-co-甲基丙烯酸）离子键乙烯共聚物，例如可得自 E. I. duPont Nemours, Wilmington, Del. 的 SURLYN-8920Brand 和 SURLYN-9910Brand；(3) 低密度聚乙烯，例如低密度聚乙烯；线性低密度聚乙烯；极低密度聚乙烯；增塑型卤化乙烯聚合物，例如增塑型聚（氯乙烯）；(4) 聚乙烯共聚物，包括酸官能化聚合物，例如聚（乙烯-co-丙烯酸）“EAA”、聚（乙烯-co-甲基丙烯酸）“EMA”、聚（乙烯-co-马来酸）以及聚（乙烯-co-延胡索酸）；丙烯酸官能化聚合物，例如聚（乙烯-co-烷基丙烯酸酯），其中烷基为甲基、乙基、丙基、丁基等，或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 n 为 0 至 12，以及聚（乙烯-co-醋酸乙烯）“EVA”；和 (5) (例如) 脂族聚氨酯。

[0058] 本体层优选地为烯属聚合物材料，其通常包含至少 50 重量% 的具有 2 至 8 个碳原子的烯属烃，其中最常用的是乙烯和丙烯。

[0059] 其它本体层包括（例如）聚（萘二甲酸乙二醇酯）、聚碳酸酯、聚（甲基）丙烯酸酯（如，聚甲基丙烯酸甲酯，也称“PMMA”）、聚烯烃（如，聚丙烯，也称“PP”）、聚酯（如，聚对苯二甲酸乙二醇酯，也称“PET”）、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环烯烃共聚物、环氧树脂等。

[0060] 适用于形成立体角元件阵列的可聚合树脂可以是光引发剂与至少一种含丙烯酸酯基的化合物的共混物。优选的是，该树脂共混物含有单官能、双官能或多官能的化合物，以确保其在受辐射后形成交联聚合物网络。

[0061] 能够被可用于本发明的通过自由基机制聚合的示例性树脂的例子包括：衍生自环氧树脂、聚酯、聚醚与聚氨酯的丙烯酸类树脂；烯键不饱和化合物；含有至少一个丙烯酸侧基的异氰酸酯衍生物、除丙烯酸化环氧树脂之外的环氧树脂、以及它们的混合物与组合物。此处所用的术语丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。美国专利 4,576,850 (Martens) 公开了可用于本发明立体角元件阵列的交联树脂的例子。

[0062] 烯键式不饱和树脂包括含有碳原子、氢原子和氧原子以及可任选的氮、硫原子的

单体化合物和聚合物化合物，并且在本发明中可使用卤素。氧原子或氮原子或两者一般存在于醚、酯、氨基甲酸酯、酰胺和脲基中。烯键式不饱和化合物优选地具有低于约 4,000 的分子量，并且优选地是由含有脂肪族单羟基基团或脂肪族多羟基基团的化合物与不饱和羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸和马来酸等）反应生成的酯。此类材料通常易商购获得，并且可容易地发生交联。下文中列出了一些适用的含丙烯酸类基团或甲基丙烯酸类基团的化合物的示例性例子：

[0063] (1) 单官能化合物：

[0064] 丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛基酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯和 N,N-二甲基丙烯酰胺；

[0065] (2) 双官能化合物：

[0066] 二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸 1,6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯和二丙烯酸二乙二醇酯；以及

[0067] (3) 多官能化合物：

[0068] 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙烯酸甘油酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

[0069] 单官能化合物通常倾向于使覆膜材料更快速地渗透，并且双官能和多官能化合物通常倾向于在立体角元件和覆膜之间的界面形成交联程度更高、更牢固地粘结作用。

[0070] 其它烯键式不饱和化合物和树脂的一些代表性例子包括：苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、单烯丙基酯、多烯丙基酯和多甲基烯丙基酯（例如邻苯二甲酸二烯丙基酯和己二酸二烯丙基酯）、以及羧酸酰胺（例如 N,N-二烯丙基己二酰二胺）。

[0071] 在此可以使用阳离子型可聚合材料，其包括但不限于含有环氧基官能团和乙烯基醚官能团的材料。这些体系是通过鎓盐引发剂（例如三芳基硫鎓盐和三芳基碘鎓盐）进行光引发的。

[0072] 可聚合树脂可包含至少一种双官能环氧(甲基)丙烯酸酯、至少一种双官能(甲基)丙烯酸酯单体、至少一种具有至少三个(甲基)丙烯酸酯基团的多官能化合物以及可任选的含氮成分的组合。

[0073] 双官能环氧(甲基)丙烯酸酯和双官能(甲基)丙烯酸酯单体可以以至少约 5 重量% 和 10 重量% 以及这两个值之间的任意量存在于可聚合组合物中。通常，这类双官能(甲基)丙烯酸酯单体的量不会超过约 40 重量%。一种示例性的环氧二丙烯酸酯可从 Cytek 以商品名“Ebecryl3720”商购获得。

[0074] 多官能化合物通常以至少约 10 重量%（例如 15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量% 和这些值之间的任意量）的量存在于可聚合组合物中。通常，多官能化合物的量不大于约 70 重量%。

[0075] 由于甲基丙烯酸酯基团的活性往往低于丙烯酸酯基团的活性，因此优选丙烯酸酯官能团。

[0076] 可辐射（例如 UV）固化的组合物一般包括至少一种光引发剂。可以使用浓度为约 0.1 至约 10 重量% 的光引发剂或光引发剂组合。更优选的是，光引发剂或它们的组合以约

0.2重量%至约3重量%的浓度进行使用。

[0077] 一般来讲,光引发剂是至少部分可溶的(例如,在树脂的加工温度下可溶),并且聚合后基本上无色。光引发剂可以是有色的(例如黄色),前提条件是光引发剂在暴露于紫外光源后变得基本上无色。

[0078] 适用的光引发剂包括单酰基膦氧化物和双酰基膦氧化物。市售的单酰基膦氧化物或双酰基膦氧化物光引发剂包括:2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦,其可以商品名“Lucirin TPO”从BASF(Charlotte,NC)商购获得;乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰苯基亚膦酸酯,其也可以商品名“LucirinTPO-L”从BASF商购获得;以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯基氧化膦,其可以商品名“Irgacure819”从Ciba Specialty Chemicals商购获得。其它合适的光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮(可从Ciba Specialty Chemicals以商品名“Darocur1173”商购获得)和其它光引发剂(可从Ciba Specialty Chemicals以商品名“Darocur4265”、“Irgacure651”、“Irgacure1800”、“Irgacure369”、“Irgacure1700”、和“Irgacure907”商购获得)。

[0079] 自由基清除剂或抗氧化剂通常以约0.01重量%至0.5重量%的量被使用。合适的抗氧化剂的示例性例子包括:受阻酚醛树脂,例如那些可从Ciba-Geigy Corp以商品名“Irganox1010”、“Irganox1076”、“Irganox1035”和“Irgafos168”购得的树脂。

[0080] 当热塑性聚合物被用于(例如立方体)微结构时,其玻璃化转变温度通常大于80°C,并且其软化温度通常大于150°C。一般来讲,用于立体角层的热塑性聚合物是无定形或半结晶的。

[0081] 可用于立体角元件的热塑性聚合物的例子包括:丙烯酸类聚合物,例如聚(甲基丙烯酸甲酯);聚碳酸酯;纤维素,例如醋酸纤维素、纤维素(乙酸酯-co-丁酸酯)、硝酸纤维素;环氧树脂;聚酯,例如聚(对苯二甲酸丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯);含氟聚合物,例如聚(氯氟乙烯)、聚(偏二氟乙烯);聚酰胺,例如聚(己内酰胺)、聚(氨基己酸)、聚(六亚甲基二胺-co-己二酸)、聚(酰胺-co-酰亚胺)和聚(酯-co-酰亚胺);聚醚酮;聚(醚酰亚胺);聚烯烃,例如聚(甲基戊烯);聚(亚苯醚);聚(苯硫醚);聚(苯乙烯)和聚(苯乙烯)共聚物,例如聚(苯乙烯-co-丙烯腈)、聚(苯乙烯-co-丙烯腈-co-丁二烯);聚砜;有机硅改性聚合物(即,含有较小重量百分比(低于10重量%)的有机硅的聚合物),例如有机硅聚酰胺和有机硅聚碳酸酯;氟改性聚合物,例如全氟聚(对苯二甲酸乙二醇酯);以及上述聚合物的混合物,例如聚酯与聚碳酸酯的共混物,以及含氟聚合物与丙烯酸类聚合物的共混物。

[0082] 立体角元件的(如可聚合或热塑性)树脂可包含含氮成分,如2006年4月18日提交的美国专利申请No.60/745033中所述的那些;其以引用的方式并入本文。优选的含氮成分包括(例如)可聚合的含胺成分、(甲基)丙烯酸酯官能化的含氮成分和含氮聚合物。

[0083] 用于提高整体光返回量相当于取向的均匀性的常见方法是拼接法(tiling),即在最终制造过程中以多于一个的取向方向放置多个小的模具部分,如(例如)在美国专利No.4,243,618(Van Arnam)、美国专利No.4,202,600以及美国专利No.5,936,770(Nestegard等人)中所描述的那样。所得片材的第一立体角元件阵列的取向与相邻的立体角元件阵列的取向不同。

[0084] 所形成的回射片材卷具有由该卷的纵向边缘界定的宽度以及这样的微结构化表

面,该微结构化表面具有(例如)由三个相互交叉的凹槽限定的立体角元件阵列。一条凹槽可以基本上垂直于、平行于片材卷的纵向边缘或与片材卷的纵向边缘成0°至90°度角,这取决于模具的取向。

[0085] 回射片材由于具有柔性以及回射亮度而可用于多种用途,例如交通标志、路面标记、车辆标记和人身安全制品。回射系数RA可以根据美国联邦测试方法标准370,以-4°的入射角度、0°的取向角度以及不同的观察角度测得。在-4°的入射角度、0°的取向角度和0.2°的观察角度下,回射片材的回射系数R_A通常为至少50、100、150、200或250坎德拉/勒克斯/平方米。

[0086] 由于回射片材具有柔韧性,所以片材可应用于柔性基底,例如帆布和其它织物、波纹形表面和铆接表面以及具有简单或复合曲线的曲面。柔性回射片材也可应用于易发生热膨胀和收缩的装置(例如,诸如防撞圆筒、路锥等交通装置)。

[0087] 以下实例进一步说明了本发明的特征和优点。然而,应当理解,虽然这些实例可起到示例之用,但是不应以不当地限制本发明范围的方式理解其所用的具体成分、量以及其它条件和细节。

[0088] 实例1-5:

[0089] 包含表1中的实例1-5的密封膜的制品通过结合两种构造来制备。第一构造为位于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)载体上的密封膜;第二构造为层合在EAA膜的底漆上的立体角微结构,其中底漆在EAA膜的一侧,PET载体在EAA膜的另一侧。

[0090] 实例1-5的第一构造通过将表1中的每种树脂(可得自E.I.DuPont de Nemours and Company(“DuPont”;Wilmington,DE))挤压到大约15cm(6英寸)宽、0.05mm(0.002英寸)厚的PET载体膜上来制备。表1中每种树脂的熔融指数、熔融点与醋酸乙烯百分含量可从dupont.com网站上提供的产品数据表获得。

[0091] 将表1中的每种树脂以颗粒的形式送入1.9cm(3/4英寸)的单螺杆挤出机中,该挤出机可得自C.W.Brabender Instruments Inc.,SouthHackensack,N.J.挤出机温度分布从140°C(284°F)至175°C(347°F),使得熔融温度为约175°C(347°F)。当熔融树脂离开挤出机后,使其通过水平模具(Ultraflex-40;可得自Extrusion Dies Industries LLC,Chippewa Falls,WI)并被浇注到上文所述的PET载体上。PET载体以大约3米/分钟(10英尺/分钟)的速度移动。使PET载体上的所得熔化密封膜在橡胶辊与淬火钢支撑辊之间运动,以将熔融树脂硬化为厚度大约0.075mm(0.003英寸)的层。卷绕每个所得的第一构造,以形成卷材。

[0092] 第二构造通过将Primacor3440(EAA;可得自Dow Chemical Company, Midland, MI)以厚度为4密耳的膜的形式浇注到PET载体上来制备,所述PET载体采用上文所述的用于第一构造的挤出工艺进行制备。EAA表面用QC4820底漆(脂肪族聚酯聚氨酯,可得自K.J.Quinn&Co, Seabrook, N.H)涂覆,以使得其干燥后的最终厚度为大约2.5微米(0.0001英寸)。

[0093] 按照U.S.5,691,846中所述及其图5所示的方式,将立体角微结构布置在本体层上。立体角微结构(在将结构分离为单个立方体之前)具有3组相交的槽(如图2所示),该槽的节距(即主槽的间距)为0.007英寸,底部三角形张角的角度分别为55.5/55.5/69度,从而使立体角元件的高度为76.2微米(3.5密耳)。

[0094] 使用通过将 25 重量%的双酚 A 环氧二丙烯酸酯（可以商品名“Ebecryl3720”从 Cytek 商购获得）、12 重量%的丙烯酸二甲氨基乙酯（“DMAEA”）、38 重量%的 TMPTA（三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）和 25 重量%的 1,6-HDDA（二丙烯酸己二醇酯）进行组合而形成的树脂组合物来制备立体角微结构。该配制物含有 0.5pph 的 TPO(2,4,6- 三甲基苯甲酰二苯基氧化膦) 光引发剂。

[0095] 在室温下以 15fpm 的速度将树脂化合物浇注到加热至 140 °F 的金属工具上。通过具有间隙的橡胶轧辊将树脂组合物填满工具中立体角微结构的空穴，所述的间隙被设定为使得树脂组合物填满工具上的压花图案的空穴，并使得位于工具的基体区域上的树脂的量最少。使底漆/EAA 膜/PET 载体的底漆层与树脂的立体角微结构接触。用一个功率被设定为 360W/in 的 Fusion D 紫外灯 (Fusion D UV lamp) (可得自 Fusion Systems, Rockville, MD) 透过工具上的 PET 载体/EAA 膜/底漆来固化立体角微结构树脂。在紫外灯前面使用二向色性滤波器，以使对构造的红外加热最小化。在工具上固化立体角微结构之后，将复合物从工具上移除，用 Fusion D 紫外灯以 600W/in 的功率照射带有立体角元件的复合物的可聚合树脂一侧，以提供后紫外线辐照固化。使复合物通过被设置为 150 °F 的烘箱，以放松膜中的应力。

[0096] 以约 2J/cm²(0.25kW, 10fpm) 的能量对上文所述的每个第一构造（密封膜/PET 载体）进行电晕处理。将施加在构造的整个宽度上并与样品边缘齐平的 2 英寸宽 3M™ 聚酯条带 8403 (3M™Polyester Tape8403) (可得自 3M 公司) 放置在第一构造的密封膜和第二构造的立体角微结构上，以形成带突出部。带突出部以后将用于启动 90 度剥离粘合力测试的剥离过程。

[0097] 使用由橡胶辊与加热的金属压花辊组成的 12 英寸宽层合机将第一构造与第二构造进行层合。压花辊上具有六边形密封图案。层合压力为 25 磅 / 平方英寸，线速度为 15 英尺 / 分钟。将第一构造与第二构造送入通过辊的辊隙，使得第一构造的密封膜上的带突出部与第二构造的立体角微结构上的带突出部对齐并且面对面，以消除带突出部区域的密封，并且可以为随后的测试启动剥离过程。将第一构造的 PET 载体面独立地靠着加热的压花辊（温度为 300 °F 和 375 °F）放置。第二构造的 PET 载体面靠着橡胶辊，该橡胶辊由于与加热的压花辊相对接触而具有约 115 °F 的温度。离开层合机的制品具有粘结在立体角微结构上的密封膜和 2 个允许启动剥离粘合力测试的带突出部。

[0098] 待制品冷却至室温后，将 PET 载体从密封膜上移除，并以约 2J/cm²(0.25kW, 10fpm) 的能量对密封膜进行电晕处理。用未加热的层合机将防粘衬垫上的 3 密耳厚的丙烯酸树脂转移压敏粘合剂（与 US6,677,030 所述的类似）层合到密封膜上。

[0099] 对于表 1 中的每个实例，从每个制品上切下两个 1 英寸宽、8 英寸长的试验样品，在每个试验样品的一端保留暴露的带突出部。移除转移粘合剂上的防粘衬垫，并将密封膜上暴露的粘合剂放置在未经处理的 2.75 英寸 × 11 英寸铝板 (Q Panel Lab Products, Cleveland, OH) 上，并用 2 磅的橡胶辊以 100 英寸 / 分钟的速度前后辊压两次。在进行粘合力测试之前，在室温下将铝板上的制品调理 24 小时。

[0100] 移除施加在铝板上的制品的 EAA 膜上的 PET 载体，并将 1 英寸宽的 Scotch® 玻璃纤维条带 898 (Scotch® Filament Tape898) (可得自 3M 公司) 施加在带突出部和整个制品中的暴露的 EAA 膜的上方，以防止制品中的可延伸层被拉伸。将铝板安装在 Instron 拉

伸试验机的滑动台上,从而确保在粘合力测试过程中保持 90 度剥离角度。将带有玻璃纤维条带的带突 出部放置于拉伸试验机的上方夹具中。根据 ASTM D3330 以 12 英寸 / 分钟的夹头速度进行剥离粘合力测试。表 1 中提供的剥离粘合力值是在 300 °F 和 375 °F 的压花辊温度下独立制备的两个样品的平均值。

[0101] 表 1

[0102]

实例	树脂	熔融指数, 190°C / 2.16kg(g/10 分钟)	熔融点(°C)	醋酸 乙稀%	剥离粘合力 -300°F 的压 花辊(磅 / 英寸)	剥离粘合力 -375°F 的压 花辊(磅 / 英寸)
1	ELVAX3124	7	98	9	1.37	2.75
2	ELVAX3134Q	8	95	12	2.59	4.53
3	ELVAX3174	8	86	18	4.43	6.92
4	ELVAX3170	2.5	87	18	2.50	3.43
5	ELVAX3190	2	77	25	2.84	3.95

[0103] 表 1 中的数据显示,当熔融指数值相当时,随着醋酸乙烯的含量增加,剥离粘合力也会提高 (如实例 2 与 3 所示)。数据还显示,当醋酸乙烯的含量值相当时,随着熔融指数降低,剥离粘合力也会降低 (如实例 3 与 4 所示)。

[0104] 实例 6-10 与比较例 C1 :

[0105] 按照针对实例 1-5 所述的方法制备实例 6-10 和比较例 C1,不同的是压花辊温度为 315 °F,并且用表 2 中的树脂制备每个实例的密封膜。

[0106] 按照针对实例 6-10 所述的方法制备比较例 C1,不同的是用 Primacor3440 作为密 封膜树脂。当将第一构造和第二构造层合以形成制品时,Primacor3440 密封膜不会附着到立体角微结构上。

[0107] 按照实例 1-5 中所述的方法制备样品并测量 90 度剥离粘合力。剥离粘合力值被 列于表 2 中。表 2 中的实例 6-10 的树脂描述、熔融指数、熔融点以及维卡软化点的信息可 从 dupont. com 网站上提供的产品数据表中获得。

[0108] 表 2

[0109]

实例	树脂	树脂描述	熔融指数, 190°C / 2.16kg(g/10 分钟)	熔融点(°C)	维 卡 软 化 点 (°C)	剥 离 粘 合 力 -315°F 的 压 花 辊 (磅 / 英 寸)
6	BYNEL3126	酸 / 丙烯酸酯改性 EVA	8.1	87	60	4.87
7	BYNEL2014	酸改性的乙烯丙烯酸 酯	7.9	86	57	4.37
8	BYNEL 21E533	酸酐改性的乙烯 - 丙烯 酸 酯	7.7	83	50	8.72
9	BYNEL 22E757	改性丙烯酸酯共聚物	8	92	54	8.34
10	BYNEL3101	酸 / 丙烯酸酯改性 EVA	3.2	87	65	4.15
C1	PRIMACOR3440	EAA				0

[0110] 表 2 中的数据显示, 实例 6-10 的密封膜很好地粘附在立体角微结构上, 其中实例 8 和 9 具有最佳的附着性。比较例 C1 的密封膜没有附着到立体角微结构上。

[0111] 实例 11-15 与比较例 C2:

[0112] 按照针对实例 1-5 所述的方法制备实例 11-15 和比较例 C2, 不同的是压花辊温度为 300 °F, 并且密封膜是用 80 重量% 的表 3 中的树脂和 20 重量% 的 4048 白色 VAC(4048White VAC) (20 重量% 的 EVA 树脂与 80 重量% 的 TiO₂ 的混合物; 可得自 PolyOne Corporation, Avon Lake, OH) 制备的。

[0113] 按照针对实例 11-15 所述的方法制备比较例 C2, 不同的是用 Krystalgran PN03 (聚氨酯, 可得自 Huntsman Polyurethanes, Houston, TX) 作为密封膜树脂。按照实例 1-5 中所述的方法制备样品并测量 90 度剥离粘合力。剥离粘合力值被列于表 3 中。

[0114] 表 3

[0115]

实例	树脂 (含 20% TiO ₂ /EVA)	剥离粘合力 -300 °F 的压花辊 (磅 / 英寸)
11	BYNEL3126	2.31
12	BYNEL2014	1.97
13	BYNEL21E533	5.48
14	BYNEL22E757	5.71
15	BYNEL3101	1.86
C2	KRYSTALGRAN PN0303	0.32

[0116] 表 3 中的数据显示, 实例 11-15 的密封膜很好地粘附在立体角微结构上, 其中实例 13 和 14 具有最佳的附着性。比较例 C2 的密封膜 (聚氨酯) 对立体角微结构的粘合力非常低。

[0117] 实例 16:

[0118] 按照针对实例 1-5 所述的方法制备实例 16, 不同的是压花辊温度为 300 °F。按照针对实例 1-5 所述的方法制备样品并测量 90 度剥离粘合力。剥离粘合力值被列于表 4 中。表 4 中实例 16 的树脂描述、熔融指数与熔融点的信息可从 dupont.com 网站上提供的产品数据表中获得。

[0119] 表 4

[0120]

实例	树脂	树脂描述	熔融指数, 190°C /2.16kg(g/10 分钟)	熔融点 (°C)	剥离粘合力 - 300 °F 的压花辊 (磅 / 英寸)
16	ELVALOY4924	乙烯 / 醋酸乙烯 / 一氧化碳共聚物	15	70	5.47

[0121] 表 4 中的剥离粘合力值显示, 乙烯 / 醋酸乙烯 / 一氧化碳三元共聚物在用作密封膜时可以很好地粘附在立体角微结构上。

[0122] 实例 17 与比较例 C3 :

[0123] 按照针对实例 1-5 所述的方法制备实例 17 和比较例 C3, 不同的是压花辊温度为 300 °F。实例 17 是用 10 重量 % 的 SURLYN1705-1(可得自杜邦公司) 和 90 重量 % 的 BYNEL3126 制备的。按照实例 1-5 中所述的方法制备 样品并测量 90 度剥离粘合力。其剥离粘合力值被列于表 5 中。表 5 中实例 C3 的树脂描述、熔融指数、熔融点以及维卡软化点的信息可从 dupont.com 网站上提供的产品数据表中获得。

[0124] 表 5

[0125]

实例	树脂	树脂描述	熔融指数, 190°C / 2.16kg(g/10分钟)	熔融点(°C)	维卡软化点 (°C)	剥离粘合力 -315°F 的压 花辊(磅 / 英寸)
17	10% SURLYN 1705-1/90% BYNEL3126					3.67
C3	SURLYN1705-1	乙烯 - 甲 基丙烯酸的锌离 聚物	5-5	95	65	0.26

[0126] 表 5 中的数据显示, 密封膜可通过混合具有不同立体角粘合特性的材料来制备。在表 5 中, 比较例 C3 的 SURLYN1705-1 是较差的密封膜材料, 但其与 90 重量 % 的 BYNEL3126 混合后, 混合的组合物可以很好地粘附在立体角微结构上。

[0127] 按照美国联邦测试方法标准 370, 采用 0.2° 的观察角、0° 的取向角和 -4° 的入射角测量所得的实例 10 的立体角片材的回射系数 R_A 。四次测量的平均 R_A 为 639 坎德拉 / 勒克斯 / 平方米。

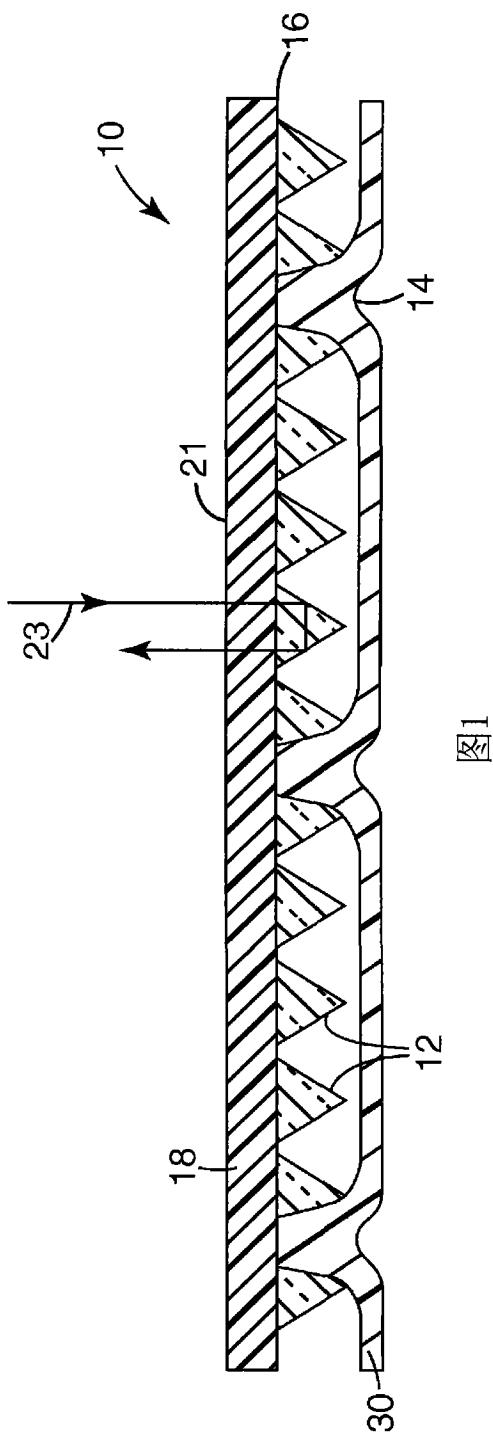


图1

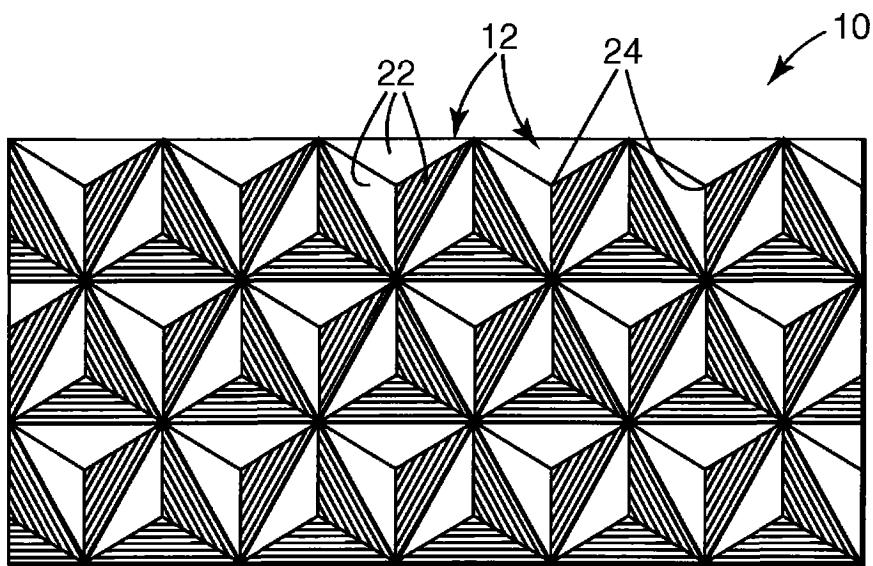


图3

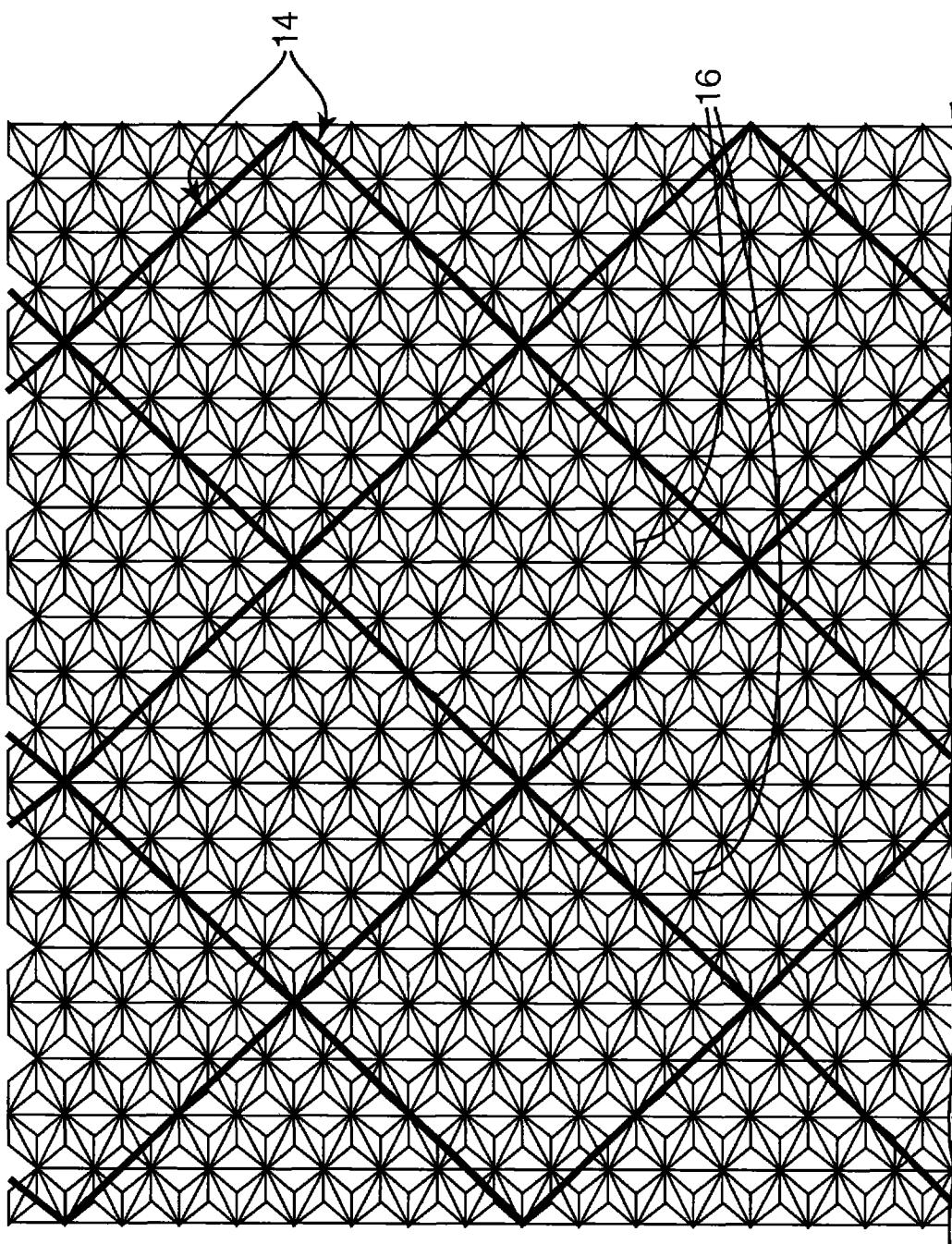


图2