

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198944.3

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1091409C

[22] 申请日 1997. 8. 28

[21] 申请号 97198944.3

[30] 优先权

[32] 1996. 10. 23 [33] US [31] 08/735,724

[32] 1997. 6. 20 [33] US [31] 08/879,897

[86] 国际申请 PCT/US97/15125 1997. 8. 28

[87] 国际公布 WO98/17466 英 1998. 4. 30

[85] 进入国家阶段日期 1999. 4. 19

[73] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 B·V·塔卡尔 A·I·埃弗拉尔茨

[56] 参考文献

EP481634 1992. 4. 22 B32B3/30

审查员 齐 健

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

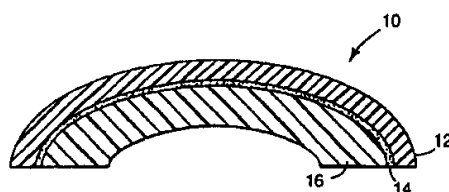
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 包括可弯曲逆反射片的制品和将交联增粘的丙烯酸粘合剂粘合在弯曲基底上的方法

[57] 摘要

一种制品,它包括(a)表面能低于 45 达因/厘米²的弧形基底;(b)可弯曲的逆反射片;和(c)交联增粘的压敏粘合剂,用于将所述的片粘合在所述的弧形基底上。该粘合剂包括:(i)约 65-99 重量份的至少一种选自第一类非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,以及它们的混合物的单体,其中的烷基有约 4-12 个碳原子,该单体作为均聚物其玻璃化温度低于 -25℃;(ii)约 1-10 重量份能与组分(i)的单体共聚的极性单体;(iii)任选的 0-约 25 重量份能与组分(i)和(ii)共聚的非极性烯键不饱和的单体,该单体是选自丙烯酸烷基酯、N-烷基丙烯酰胺及其组合,其均聚物的溶解度参数不大于 10.50,而 T_g 大于 15℃;(iv)以组分(i)、(ii)和(iii)总重量为基准计,约 1-65 重量份的增粘剂;和(v)以组分(i)、(ii)和(iii)总重量为基准计,任选的约 0-1 重量份

的交联剂。本发明的另一个实施方案是采用 UV 本体聚合来制造本发明的制品的方法。



知识产权出版社出版

权利要求书

1.一种制品,它包括:

(a)表面能低于 $45 \times 10^{-1} \text{ N/m}^2$ 的弧形基底(16);

5 (b)可弯曲的逆反射片(12); 和

(c)交联增粘的压敏粘合剂(14),用于将所述的片粘合在所述的基底上,所述的粘合剂包括:

10 (i)65-99重量份的至少一种选自第一类非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及它们的混合物的单体,其中的烷基有 4-12 个碳原子,该单体作为均聚物其玻璃化温度低于 -25°C ;

(ii)1-10 重量份能与组分(i)的单体共聚的极性单体;

(iii)任选的 0-25 重量份能与组分(i)和(ii)共聚的非极性烯键不饱和的单体,该单体是选自丙烯酸烷基酯、N-烷基丙烯酰胺及其组合,其均聚物的溶解度参数不大于 10.50,而 T_g 大于 15°C ;

15 (iv)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计,1-65 重量份的增粘剂; 和

(v)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计,任选的 0-1 重量份的交联剂。

2.如权利要求 1 所述的制品,其特征在于所述的弧形基底(16)具有范围在 2.5 厘米-1.5 米的曲率半径。

20 3.如权利要求 1 所述的制品,其特征在于所述的粘合剂,以组分(i)、(ii)和(iii)为 100 重量份计,还包括 1-10 重量份的增塑剂。

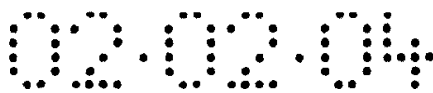
4.如权利要求 3 所述的制品,其特征在于所述的增塑剂是选自聚乙二醇醚、聚环氧乙烷、磷酸酯、脂族羧酸酯、苯甲酸酯、磺酰胺、芳族羧酸酯、以及它们的混合物。

25 5.如权利要求 1 所述的制品,其特征在于所述的极性单体是选自烯键不饱和的羧酸、烯键不饱和的磺酸、烯键不饱和的磷酸、丙烯酰胺、N,N-二烷基取代的丙烯酰胺、N-乙烯基内酰胺、丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯、以及它们的混合物。

6.如权利要求 1 所述的制品,其特征在于所述的非极性烯键不饱和单体是选自丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯和 N-辛基丙烯酰胺。

30 7.如权利要求 1 所述的制品,其特征在于所述的增粘剂是选自松香酯类、氢化树脂的酯类、氢化的 C_9 芳烃树脂类和萜烯酚醛树脂类。

8.如权利要求 1 所述的制品,其特征在于所述的粘合剂可通过电子束、UV 辐照、热活化法或湿致固化来交联。



9.如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述的可弯曲反射片(12)是选自微球片和立方角片。

10.如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述的可弯曲的反射片(12)能施用到一个曲率半径约为 2.5 厘米的柱上, 同时保持良好的逆反射性。

5 11.如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述的可弯曲的反射片(12)包括:

(a)一主体部分, 有一包括弹性模量小于 7×10^8 帕的聚合物材料的主体层; 和

(b)许多从主体的第一面突出的立方角元件, 所述的元件包括弹性模量大于 16×10^8 帕的聚合物材料。

10 12.如权利要求 11 所述的制品, 其特征在于所述的可弯曲的反射片(12)还包括一密封层。

13.如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述的弧形基底(16)是交通控制装置。

14.如权利要求 13 所述的制品, 其特征在于所述的交通控制装置是选自柱、锥、筒体和前锥体。

15 15.如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述的弧形基底(16)是机动车的部件。

16.如权利要求 15 所述的制品, 其特征在于所述的机动车部件是挡板或挡泥板。

20 17.如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述的弧形基底(16)包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、增塑的聚氯乙烯、以及它们的共聚物。

18.一种将交联增粘的丙烯酸粘合剂粘合在低表面能的弧形基底上的方法, 该方法包括下列步骤:

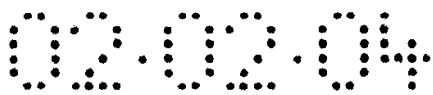
(a)将 100 重量份包括组分(i)、(ii)、(iii)、(vi)和任选的组分(v)的前驱体放入一个容器, 该前驱体包括下列组分:

25 (i)65-99 重量份的至少一种选自第一类非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯以及它们的混合物的单体, 其中的烷基有 4-12 个碳原子, 该单体作为均聚物其玻璃化温度低于 -25°C ;

(ii)1-10 重量份能与组分(i)的单体共聚的极性单体;

30 (iii)任选的 0-25 重量份能与组分(i)和(ii)共聚的非极性烯键不饱和的单体, 该单体是选自丙烯酸烷基酯、N-烷基丙烯酰胺及其组合, 其均聚物的溶解度参数不大于 10.50, 而 T_g 大于 15°C ;

(v)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计, 任选的 0-1 重量份的交联剂;



(vi)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计，0.01-1 重量份的光引发剂；

(b)使装有所述前驱体的容器经受低强度紫外光辐照，制得可热熔涂布的粘合剂；

5 (c)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计，加入 1-65 重量份的增粘剂，并在一个挤塑机中熔融混合所述的增粘剂和所述的可热熔涂布的粘合剂，物理分散该容器，制得一配混增粘的热熔涂布粘合剂；

(d)将所述的配混增粘的热熔涂布粘合剂挤出在一个衬料上；

(e)使所述的配混增粘的热熔涂布粘合剂经辐照制得交联的粘合剂；

(f)将所述的交联的粘合剂施用在弧形低能表面或逆反射片上；和

10 (g)将逆反射片结合在弧形低能表面，所述的交联粘合剂放置在逆反射片和弧形低能表面之间。

19.如权利要求 18 所述的方法，其特征在于首先将配混增粘的热熔涂布粘合剂施用在可弯曲的反射片上然后交联。

20.如权利要求 18 所述的方法，其特征在于在步骤(a)将增粘剂和任选的增塑剂
15 加入容器。



说明书

包括可弯曲逆反射片的制品和
将交联增粘的丙烯酸粘合剂粘合在弯曲基底上的方法

5

本发明领域

本发明涉及逆反射制品，该制品包括弧形低表面能的基底、可弯曲的逆反射片和一层压敏粘合剂。更具体而言，本发明涉及具有优良的低温性能的交联增粘丙烯酸粘合剂，该粘合剂尤其适用于粘合低表面能的弧形基底。

10

本发明背景

逆反射材料具有使入射光改变方向回到其光源的性能。这种性能有利于逆反射片在许多制品中得到广泛使用。逆反射片最常用于平的非挠性制品，例如道路标志和路障。但是，更多遇到的是要求用于不规则或弧形表面的情况。例如，逆反射片粘合在交通控制装置，如交通锥(traffic cone)、杆、筒(鼓)、管、或前锥体的不规则表面，或粘合在机动车挡板或挡泥板上，这些都要求片能粘合在不同周长的弧形表面。当其下层表面为不规则或弧形时，要求逆反射片具有良好的适顺性和柔韧性，而不会有损于逆反射性能。

还存在这样的情况，即下层的基底的膨胀率和收缩率不同于逆反射片。例如，对 40°C(104°F)的温度下降，交通控制装置，例如 20°C 的线性热膨胀系数为 $200 \times 10^{-6}(\text{m/mK})$ 的低密度聚乙烯筒，约收缩 0.80%。对同样的温度变化，20°C 的线性热膨胀系数为 $57 \times 10^{-6}(\text{m/mK})$ 的聚碳酸酯的逆反射片，仅收缩 0.23%。因此，该筒的收缩为逆反射片的 3.5 倍多。由于逆反射片包裹在筒的外面，普通的逆反射片会随温度变化起皱并在筒上鼓起。这种情况下，逆反射片最好能适应热膨胀和热收缩的差别而牺牲其逆反射性，并不从基底上鼓起。而且，片和筒之间的粘合剂最好也能适应热膨胀和热收缩的差别。

交通控制装置和机动车部件中常常有低能的不规则表面或弧形表面。另外，这些基底要能经受气候和温度的波动，以及机动车的冲击。逆反射片和粘合剂最好在这些约束下仍都能在这些基底有良好的性能。

有两种常用类型逆反射片，即微球逆反射片和立方角(cube-corner)逆反射片。本领域众所周知的微球逆反射片，有时称作“珠状”片，该片使用许多微球，微球通常至少部分镶嵌在粘合剂层中，并且有相关的镜面反射材料或漫反射材料(如颜料颗粒、金属小片或蒸汽涂层等)。微球彼此分开，所以微球不会严重地影响反



射片的弯曲能力。在美国专利 3,190,178(Mckenzie)、4,025,159(Mckenzie)和 5,066,098(Kult)中公开了这类逆反射器的说明性例子。

立方角片通常使用许多刚性互连的立方角元件来逆向反射入射光。本领域已知有许多类型的柔性立方角片。可参阅美国专利 3,992,080(Rowland)、

5 4,576,850(Martens)或 5,450,235(Smith 等)。

本领域已知有许多对低能基底具有优良粘合力的压敏粘合剂(PSA)，它们包括但不限于，橡胶基粘合剂、增粘的 KRATON™、非极性的丙烯酸酯、增粘丙烯酸和聚 α -烯烃。

10 但是，在低温，暴露于化学品和其它道路污染物后，并不是所有的粘合剂在弧形表面上(特别是那些有膨胀和收缩的基底)都性能完美，并且具有足够的耐天候性。

由于粘合剂的缺陷，柔性反射片常出现分层、鼓胀、甚至爆脱。因此，具有在这些约束下仍性能良好的粘合剂的制品将是有利的。

15

本发明概述

本发明提供了逆反射制品，它包括具有低能表面的弧形基底、可弯曲的立方角反射片和压敏粘合剂层，还提供了制造这类制品的方法。

20 本发明的制品包括(a)表面能低于 $45 \times 10^{-1} \text{N/m}^2$ 的弧形基底；(b)可弯曲的逆反射片；和(c)交联增粘的压敏粘合剂，用于将反射片粘合在弧形基底上。该粘合剂包括(i)约 65-99 重量份的至少一种选自第一类非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及它们的混合物的单体，所述的烷基有约 4-12 个碳原子，该单体作为均聚物其玻璃化温度低于 -25°C ；(ii)约 1-10 重量份能与组分(i)的单体共聚的极性单体；(iii)任选 0-约 25 重量份能与组分(i)和(ii)共聚的非极性烯键不饱和的单体，该单体是选自丙烯酸烷基酯、N-烷基丙烯酰胺及其混合物，其均聚物的溶解度参数不大于 10.50，而 T_g 大于 15°C ；(iv)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计，约 1-65 重量份的增粘剂；和(v)以组分(i)、(ii)和(iii)的总重量为基准计，任选约 0-1 重量份的交联剂。

30 弧形基底包括但不限于，交通柱(曲率半径约为 0.025 米(1 英寸))、筒(曲率半径约为 0.23 米(9 英寸))、前锥体(曲率半径约为 0.91 米(3 英尺))和有轨电车(曲率半径约为 1.5 米(5 英尺))。曲率是曲线方向相对于弧长度的变化率。一点上的曲率半径是该点的曲率的倒数。(参阅 Calculus and Analytical Geometry, Thomas, 4th ed., Addison Wesley)。本发明的弧形基底可以有多于一个的曲率半径。例如，交



通锥的曲率半径随方向变化。本发明较好的弧形基底的曲率半径范围约为 2.5 厘米(1 英寸)-1.5 米(5 英尺)。

可弯曲的反射片可以是微球型或立方角型，足够柔软，并能与基底表面一致。本发明的另一个实施方案是采用 UV 本体聚合制造本发明的制品的方法。

5

附图简述

图 1 是本发明的说明性制品的剖面图(放大的)，该制品包括逆反射片(12)，用压敏粘合剂层(14)将逆反射片(12)粘合在弧形的低表面能基底(16)上。

该图未按比例绘制，仅用于说明，而不构成限制。

10

说明性实施方案的详细描述

本发明提供了一种制品，该制品包括可弯曲的逆反射片、弧形聚合物低能基底以及用于将该可弯曲的反射片粘合在该基底上的粘合剂。

15 本发明的粘合剂在反射片和基底之间提供了良好的粘合力，尽管可弯曲的反射片可以有“刚性”背衬，而基底有一弧形和低能的表面。而且，本发明的制品所包括的粘合剂能较好地适应热膨胀和热收缩，具有对恶劣气候的耐力、抗机动车冲击，并且具有优良的低温施用性和性能。并不是所有在实验室条件下对低能表面具有优良性能的粘合剂(如橡胶基粘合剂、增粘的 KRATON™、聚α烯烃聚合物、非极性的丙烯酸酯基粘合剂、增粘的丙烯酸粘合剂等)都能满足这些标准。

20 基底的弧形特性要求粘合剂具有高的剪切强度。通过极性单体的相互反应、交联或它们的组合可达到高剪切强度。较硬的片材也可能影响它在弧形基底上的剪切性要求。本发明的可弯曲反射片可以有一个相对刚性的背衬。例如，密封层或背衬层可以包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯或聚(对苯二甲酸乙二醇酯)。

本发明的制品可以有凹基底或凸基底。

25 该反射片可以重叠、使边缘接触地拼接、或使边缘相互不接触来放置。在基底上可以粘合一个以上的片。无论片如何放置，片与基底之间热膨胀系数差别一直是一个重要的因素。

该基底有一个低能表面，因此要求低粘合模量。本文中低能表面定义为低极性和低临界表面张力(约小于 $45 \times 10^{-1} \text{N/m}^2$ ，小于 $40 \times 10^{-1} \text{N/m}^2$ 为佳)的表面。

30 一般在粘合剂中加入增粘剂和增塑剂，以改善表面的润湿性。例如，在粘合剂中可加入相容和稳定的增粘剂，例如松香酯、萜烯酚醛树脂、或烃树脂。尽管使用增粘剂极大地改善了室温粘性和以按低速剥离力(0.3 米/分钟(12 英寸/分钟))

度量的粘合强度，但是包含这些增粘剂提高了 PSA 的玻璃化温度(Tg)，降低了低温性能和低温施用性。增塑剂一般可提高粘合强度，但降低了剥离强度。

另外，如果在 PSA 中加入大量增粘剂或增塑剂，还会出现粘合剂剪切强度和内聚强度的损失。而且有些增粘剂对粘合剂的耐天候性产生不利影响。

5 对用于本发明的粘合剂要求其具有优良的低温施用性和低温性能。较好的 PSA 可在约-1℃至4℃(30-40°F)的范围施用在弧形基底上。较高数量的极性单体会对低温性能(如冲击性和粘性)产生不利影响。本发明的粘合剂较好的在至少约-7℃至-1℃(20-30°F)，更好的在至少低至约-17℃(0°F)，具有优良的冷冲击性。在要求的温度下用 88.5 千米/小时(55mph)运行的机动车冲击本发明的制品，来评价冷冲击性能。

10 用于本发明的粘合剂的玻璃化温度(Tg)，按照 DMA(动态力学分析)测定，一般在约 0℃至-40℃范围，较好的在约-15℃至-30℃。Tg 值在优选范围能使粘合剂具有优良的剥离强度和优良的低温性能。

15 本发明的制品要经受恶劣气候的条件，如极端温度、大气中的污染物、道路上的盐、以及红外光、可见光和紫外光。丙烯酸型 PSA 具有优良的室外耐久性，而橡胶基 PSA 由于其烃类弹性体的化学不饱和性，其抗紫外线和抗氧化的稳定性差。

20 本发明的交联增粘的丙烯酸粘合剂令人惊奇地满足了所有这些要求，而一般在低能表面上性能良好的其它粘合剂均在一个或多个方面存在缺陷。

压敏粘合剂

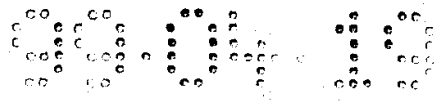
使用一种粘合剂将可弯曲的反射片粘合在具有低表面能的弧形基底上。本发明中使用的粘合剂是压敏粘合剂。对立方角反射片，一般粘合剂层压在密封件的一面。对微球反射片，粘合剂层压在背衬的一面。

25 本发明较好的粘合剂对弧形的聚合物低表面能基底具有优良的粘合力，并具有耐天候性、低温性能和施用性。

本发明的粘合剂是交联增粘的丙烯酸型压敏粘合剂。

丙烯酸酯和甲基(丙烯酸)酯

30 用于本发明粘合剂的丙烯酸共聚物，其用量较好的在约 65-99 重量份范围，约 78-98 重量份为佳，约 95-98 重量份更好。有用的丙烯酸共聚物包括至少一种选自第一种非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的及其混合物的单体，所述



的烷基包括 4-约 12 个碳原子。这样的丙烯酸酯或甲基丙烯酸作为均聚物，其玻璃化温度一般低于约-25 °C。相对于其余共聚单体，这一单体的量较高会使 PSA 具有较高的低温粘性。

- 优选的丙烯酸酯或甲基丙烯酸单体包括但不限于，选自丙烯酸正丁酯(BA)、
- 5 甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯(IOA)、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸异癸酯、以及它们的混合物的那些单体。

特别优选的丙烯酸酯包括选自丙烯酸异辛酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、以及它们的混合物的那些单体。

10

极性单体

可以使用少量(一般约为 1-10 重量份，约 2-7 重量份为佳，约 2-5 重量份更好)的极性单体，如羧酸，来提高压敏粘合剂的内聚强度。使用更多量的这类极性单体会减小粘性，并降低其低温性能。

- 15 有用的可共聚的酸性单体包括但不限于：选自烯键不饱和的羧酸、烯键不饱和的磺酸、烯键不饱和的磷酸。这样的化合物例子包括选自丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、丙烯酸 β -羧基乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯等、以及它们的混合物。

- 其它有用的可共聚的单体包括但不限于，丙烯酰胺、N,N-二烷基取代的丙烯
- 20 酰胺、N-乙烯基内酰胺和丙烯酸 N,N-二烷基氨基烷基酯。说明性例子包括但不限于：选自 N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二甲基氨基丙酯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等、以及它们的混合物。

25

非极性烯键不饱和单体

- 非极性烯键不饱和单体是按照 Fedors 法(见聚合物手册，Bandrup 和 Immergut)测定其均聚物溶解度参数不大于 10.50， T_g 大于 15 °C 的单体。这类单体的非极性性质可提高粘合剂对低能表面的粘合力。这些非极性烯键不饱和单体是选自丙
- 30 烯酸烷基酯、N-烷基丙烯酰胺、以及它们的组合。其说明性例子包括但不限于，丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、N-辛基丙烯酰胺、或它们的组合。

可以任选地加入 0-25 重量份的非极性烯键不饱和单体。

增粘剂

要达到对低能表面的高粘合特性，对丙烯酸压敏粘合剂最常用的增粘剂包括
5 萜烯酚醛类、松香类、松香酯类、氢化松香酯类、合成烃树脂类及它们的组合。

氢化松香酯和氢化的 C₉ 芳烃树脂类是优选的增粘剂，因为其性能优势，包括高水平的“粘性”、室外寿命、抗氧化性、以及在丙烯酸 PSA 后交联中有限的干扰。

增粘剂的加入量，以非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、极性单
10 体和非极性的烯键不饱和单体为 100 份，约为 1-65 份，以达到要求的“粘性”。但是，增粘剂的加入量，以非叔烷基醇的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、极性单体和非极性的烯键不饱和单体为 100 份，一般约为 1-50 份。较好的约为 15-50 份。但是，加入增粘剂可能会降低丙烯酸 PSA 的剪切强度和内聚强度，提高 T_g，对低温性能来说不希望这样。

15

交联剂

为了提高丙烯酸压敏粘合剂的剪切强度和内聚强度，一般在 PSA 中加入交联
添加剂。常用的主要有两种交联剂。第一种交联添加剂是热交联添加剂，如多官能的氮丙啶。一个例子是 1,1'-(1,3-亚苯基二羰基)-二-(2-甲基氮丙啶)(CAS
20 No.7652-64-4)，在此称作“双酰胺”。可以在聚合后在溶剂基的 PSA 中加入这样的化学交联剂，并在烘干涂布的粘合剂期间通过加热来活化该交联剂。

在另一个实施方案中，使用依靠自由基进行交联反应的化学交联剂。例如过
氧化物之类的试剂可作为自由基的来源。当充分加热时，这些前驱体会产生自由
基，自由基使聚合物进行交联反应。常用的产生自由基的试剂是过氧化苯甲酰。
25 只需要少量的自由基产生剂，但需在高于双酰胺试剂所要求的温度下完成交联反应。

第二种化学交联剂是光敏交联剂，它由高强度紫外(UV)光活化。用于热熔丙
烯酸 PSA 的两种普通的光敏交联剂是二苯酮和共聚到 PSA 聚合物中的 4-丙烯酰
氧二苯酮。可以后加入到溶液聚合物中并通过 UV 光活化的另一种光交联剂是三
30 嗪；例如 2,4-二(三氯甲基)-6-(4-甲氧基-苯基)-s-三嗪。这些交联剂可通过人工光源，如中压汞灯或 UV 黑光产生的紫外光活化。

能水解的可自由基共聚的交联剂，例如单烯键不饱和的单、二、三烷氧基硅

烷化合物也是可使用的交联剂，这些化合物包括但不限于，甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(Union Carbide Chemical and Plastics Co.以“Silane A-174”商品名称销售的产品)、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷等。

- 5 以丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、极性单体和非极性的烯键不饱和单体为 100 重量份，交联剂用量一般约为 0-1 重量份。

除了热敏、湿敏、或光敏交联剂外，也可以使用高能量的电磁辐射，如 γ 或电子束辐照来达到交联。这种情况下，不需要使用交联剂(即组分(v))。

10 其它添加剂

因为丙烯酸压敏粘合剂具有优良的氧化稳定性，一般不需要抗氧剂和 UV 吸收剂之类的添加剂。

在热熔丙烯酸 PSA 中可使用少量的热稳定剂，以提高加工期间的热稳定性。

15 增塑剂

- 为了优化粘合剂的剥离和低温性能，可任选以少量的增塑剂(小于 10 重量份)与增粘剂组合，来调节 T_g 。加入本发明粘合剂的增塑剂可选自许多销售的产品。各种情况下，加入的增塑剂必须能与配方中使用的增粘的丙烯酸 PSA 相容。增塑剂的代表包括聚氧乙烯芳基醚、己二酸二烷基酯、磷酸 2-乙基己基二苯基酯、磷酸叔丁基苯基二苯基酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、甲苯磺酰胺、二丙二醇二苯甲酸酯、聚乙二醇二苯甲酸酯、聚氧丙烯芳基醚、二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛和己二酸二丁氧基乙氧基乙基酯。
- 20

聚合方法

- 25 本发明使用的粘合剂可通过常规的自由基聚合方法聚合。

例如，可以在配备有搅拌器、温度计、冷凝器、加料漏斗和热表(thermowatch)的四口反应器中投入组分(i)、(ii)、(iii)、和任选的(iv)和(v)。然后，在加料漏斗中加入浓缩的热自由基引发剂。在整个反应器、加料漏斗和其内含物中通入氮气形成惰性气氛。通入氮气冲洗后，加热反应器中的溶液至引发剂的活化温度，从加料漏斗加入引发剂，在反应过程中搅拌该混合物。

30

另一种聚合方法是紫外光(UV)辐照引发 100 % 的固体单体混合物的两步聚合方法。首先，以合适的比例混合低粘度单体，并在该混合物中加入光引发剂，通入

氮气冲洗该混合物以除去溶解的氧。经短时间的 UV 光辐照得到部分聚合的浆料，该浆料粘度适中，能很容易地涂布。在该浆料中再加入光引发剂和交联剂。最后涂布该浆料(同时与氧隔开)至要求的厚度，一般约为 0.01-0.25 毫米(0.5-10 密耳)。涂布过程中，该浆料经一排低强度 UV 光辐照以完成聚合和交联该粘合剂。

5 还可以采用另一种聚合方法，该方法制得的粘合剂可以通过挤塑机涂布。这种方法中，在一个塑料容器中放入单体和光引发剂(即前驱体)以及任选的增粘剂、交联剂和增塑剂，并加入链转移剂，保证聚合后的分子量足够低，使聚合物能挤出。该容器的材料一般选自乙烯-乙酸乙烯酯、乙烯-丙烯酸、聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯和离聚物膜。加料后的容器经低强度 UV 辐照(辐照强度为 1-10 $2\text{mW}/\text{cm}^2$)，在容器内制得聚合的组合物。将该容器和其中的组分送入一个挤塑机，在此容器被物理粉碎，并在挤塑机中加入其它的组分(如增粘剂)后熔融混合。制得的熔融组合物然后热熔涂布在衬料上，制得包括高分子量 PSA 的组合物，其中有少量塑料容器材料，一般为 3 % 或更少，之后经 UV 辐照或电子束辐照交联该粘合剂。

15 也可以采用反应挤塑法，如美国专利 4,619,979 和 4,843,134(均为 Kotnour 等)中所述的连续式自由基聚合法，来制备本发明使用的 PSA。反应挤塑法是一种无溶剂方法，与 UV 辐照不同，它是通过热来引发聚合。单体和引发剂一起送入挤塑机。改变各处挤塑机的温度来控制聚合反应。可加入链转移剂来控制分子量和防止形成凝胶。在挤塑机终端获得的粘合剂可热熔涂布，并通过 UV 光或电子束
20 固化，以提高其粘结强度。

可弯曲的逆反射片

本发明的制品包括一可弯曲的反射片。该可弯曲的反射片可以是微球基的或立方角基的。合适的可弯曲逆反射片为本领域已知，它们包括但不限于，美国专利 25 5,066,098(Kult 等)、5,069,964(Tolliver 等)、5,064,272(Bailey 等)、4,896,943(Tolliver 等)、3,551,025(Bingham 等)、4,950,525(Bailey 等)、5,008,142(Wilson 等)、5,262,225(Wilson 等)、5,491,586(Philips 等)、5,264,063(Martin 等)、5,415,911(Zampa 等)、5,213,872(Pricone 等)、EP 0714040 和美国专利 5,514,441(Pohto 等)。

30 本发明的可弯曲反射片可施用到曲率半径为 2.5 厘米(1 英寸)的柱上，同时保持良好的逆反射性。

逆反射性可根据 ASTM E809 和 ASTM E12.08 中提出的方法测量。

优选的实施方案包括美国专利 5,450,235(Smith 等)中所述的可弯曲的逆反射片。这种可弯曲的反射片包括：一主体部分，该主体部分包括含可透光的聚合物材料的主体层和许多从主体的第一面突出的立方角元件，该聚合物的弹性模量小于 7×10^8 帕。立方角元件包括弹性模量大于 16×10^8 帕的可透光的聚合物材料。

- 5 “弹性模量”定义为按照 ASTM-D 882-75b，采用静态重量法 A，以 12.7 厘米(5 英寸)的最初夹具间隔，2.45 厘米(1 英寸)的样品宽度和 2.54 厘米/分钟(英寸/分钟)的夹具分开速度测定的弹性模量。

- 10 这种可弯曲的立方角逆反射片包括许多立方角元件和一主体部分。该主体部分可以包括一底层和主体层。主体层的作用一般是保护该片不受环境因素破坏和/或提供反射片以显著的机械整体性。底层紧邻立方角元件底部。立方角元件从主体部分第一面即后面突出。底层的厚度一般在约 0-150 微米的范围。主体层厚度一般在约 20-1000 微米的范围。立方角元件的高度一般在约 20-500 微米的范围。

- 15 最好在立方角元件的背面施用一密封层，以在立方体背面保持一个空气界面来增强逆反射性。较好的密封层包括弹性模量小于 7×10^8 帕的聚合物材料。还可以使用金属蒸汽涂层(如铝)。然后涂敷粘合剂层，使该片固定在弧形基底上。

- 适用于立方角元件的热塑性聚合物的例子包括丙烯酸聚合物(如聚甲基丙烯酸甲酯)；聚碳酸酯；纤维素(如乙酸纤维素、(乙酸-共-丁酸)纤维素、硝酸纤维素)；环氧树脂；聚酯(如聚(对苯二甲酸丁二醇酯)和聚(对苯二甲酸乙二醇酯))；含氟聚合物；聚酰胺；聚醚酮(polyetherketone)；聚醚酰亚胺(polyetherimide)；聚烯烃；
20 聚(苯硫)；聚苯乙烯和聚苯乙烯共聚物；聚砒；硅氧烷改性的聚合物；氟改性的聚合物；以及它们的混合物。

- 适合于底层的聚合物材料包括适合于立方角元件的那些聚合物材料。底层还可以由如主体层中使用的较软的聚合物构成。用于底层的合适的聚合物包括但不限于，氟化聚合物、离聚物的乙烯共聚物、低密度聚乙烯、增塑的乙烯基卤化物的聚合物、聚乙烯共聚物、脂族和芳族的聚氨酯、以及它们的混合物。
25

在立方角元件的主体部分可以加入着色剂、UV 吸收剂、光稳定剂、自由基清除剂或抗氧剂、加工助剂，如抗粘连剂、剥离剂、润滑剂、以及其它的添加剂。

- 本发明的另一个优选的实施方案使用了 U.S.S.N.08/631,856(Janovec)(于四月
10 日申请)中所述的反射片。该申请中公开的反射片能适应下层聚合物基底的膨胀和收缩。该片有一枕形或弧形微结构的构件，该构件以规则的图案粘合在密封部件上。该片包括：(a)微结构的逆反射构件，有一主体和许多从所述的主体的第一面突出的立方角元件；(b)密封构件；和(c)交叉线的网，使所述的主体部分的所
30

述第一面和所述的密封构件相互粘合形成规则图案的小室，从而使所述的片包括：(i)正常状态，其中所述的微结构的构件是弯曲的，该构件基本上平行于所述的密封构件；和(ii)压缩状态，所述的微结构构件成拱形，所述的密封构件基本为平的。较好的立方角元件是选自丙烯酸、聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯和交联的丙烯酸酯。较好的密封构件是选自聚氨酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚乙烯共聚物、乙烯丙烯酸甲酯共聚物、乙烯丙烯酸乙酯共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、以及含聚合增塑剂的聚氯乙烯。

本发明还有一个优选的实施方案，使用了 WO95/11464(Benson 等)中所述的反射片。披露的这种超软反射片包括：(a)具有两维排列的独立的立方角元件的逆反射层，逆反射层包括第一聚合物材料；和(b)包括第二聚合物材料的覆盖层。该复合材料包括直接粘合在覆盖层上的立方角元件，基本上没有位于它们中间的底部结构。第一聚合物材料的弹性模量约大于 25×10^8 帕。较好的第一聚合物材料是选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、多官能丙烯酸酯单体的交联聚合物。第二聚合物材料是弹性模量约小于 13×10^8 帕的热塑性材料。较好的第二聚合物材料是选自离聚物的乙烯共聚物、脂族聚氨酯、芳族聚氨酯、以及它们的组合。

弧形的低能基底

可弯曲的逆反射片可以粘合在各种弧形低能表面。说明性例子包括但不限于机动车车身(挡板)、挡泥板和交通控制装置(如交通柱、锥、筒)。

许多的聚合物可以用于制造这些低能表面。例如，挡泥板可以是橡胶基的，而交通控制装置可包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、增塑的聚氯乙烯和它们的共聚物。

这些基底的曲率半径较好的在约 2.5 厘米(1 英寸)-1.5 米(5 英尺)的范围。

在弧形的基底上可以施用一片或多片反射片。片可以是“闭合的环”或有空隙。而且，反射片可以重叠，或施用时边缘接触但不重叠。

可以手工或通过机械设备将逆反射片施用在这些基底上。可参阅美国专利 5,047,107(Keller 等)，其中公开了将反射片施用在交通控制装置上的机械设备。

实施例

参考下面的非限制性实施例和试验方法，进一步描述本发明。除非特别指出，所有的份、百分数和比例均按重量计算。

逆反射片

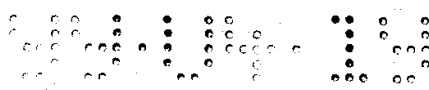
按照下述方法制备用于实施例的逆反射片:

将熔融的聚碳酸酯(MAKROLON™2407, 可从 Bayer Corp., Pittsburgh, PA 购得)浇注在一个加热的具有微结构的镍工具上, 该工具上有微立方棱柱形凹槽, 深度约为 86 微米(0.0034 英寸)。微立方凹槽由配对的立方角元件形成, 立方角的光轴与主槽成 8.15° 斜角, 如美国专利 4,577,258(Hoopman)中所概述的。镍工具的厚度为 508 微米(0.02 英寸), 加热至 215.6°C (420°F)。温度为 287.8°C (550°F) 的熔融的碳酸酯, 在 1.03×10^7 - 1.38×10^7 帕(1500-2000psi)压力下, 浇注在该工具上 0.7 秒, 以复制微立方凹槽。在填满立方凹槽的同时, 额外的聚碳酸酯在该工具上面沉积为连续底层, 厚度约为 51 微米(0.002 英寸)。当表面温度约为 190.6°C (375°F) 时, 在连续的聚碳酸酯底层的上表面, 层叠预先挤出的 71 微米(0.0028 英寸)厚的脂族聚酯型氨基甲酸酯主体层(MORTHANE™PN03-214, 可从 Morton International, Seabrook, NH 购得)。用室温空气冷却该镍工具和聚碳酸酯和层叠的聚氨酯主体层 18 秒, 至 71.1 - 87.8°C (160 - 190°F) 之间的温度, 使层叠材料固化形成微结构的构件。然后从镍工具上取下该构件, 该构件有一个基本平坦的第一表面, 在其第二表面有许多立方角。

采用下面的方法制造密封构件。挤塑 60 % 脂族聚酯型氨基甲酸酯(MORTHANE™PN03-214)和 40 % 芳族聚酯型氨基甲酸酯(包括 50 % 芳族聚酯型氨基甲酸酯, ESTANE™58810, 可从 B.F. Goodrich Co., Cleveland, OH, 和 50 % 二氧化钛, 预先在双螺杆挤塑机中混合并造粒)的混合物。密封构件的一面由 51 微米(0.002 英寸)厚的 PET 膜保护。

随后, 以大约相同的速度将微结构的构件和密封构件送入压花钢辊和有 75 肖氏 A 级压痕硬度计硬度的橡胶辊之间的辊隙。钢辊上的压花图案为 0.86×2.54 厘米(0.34×1 英寸)的长方形图形。

使微结构构件的 PET 膜与橡胶辊接触, 露出立方角面。使密封构件的 PET 膜与压花钢辊接触, 露出密封构件(即背面粘合)。压花钢辊加热至 216°C (420°F)。辊以 1.52 米/分钟(5 英尺/分钟)的速度转动, 辊隙上施加的力保持在 43 牛顿/厘米(25 磅/英寸)。当构件通过辊隙时, 在露出的密封构件和微结构构件的立方角之间产生粘合。然后除去这两个 PET 保护膜。



粘合剂

将各实施例中提到的粘合剂组合物(约 63 微米(0.0025 英寸)厚)层叠在密封构件的未粘合一面。

5

弧形基底

按照美国专利 5,026,204(Kulp 等)中所概述的, 将该反射片手工施用到交通控制筒或柱上。

10

低密度聚乙烯筒(购自 Traffix Devices Inc., San Clemente, CA)高约为 1.2 米(4 英尺), 有 5 个逐缩的环, 每个环均比下一个环略大, 将该筒压制成一个整体。该筒的曲率半径在约 20-25 厘米(8-10 英寸)范围。该筒的底部分开压制。

所述的柱(购自 Bent Manufacturing, Huntington Beach, CA)高约 1.2 米(4 英尺), 曲率半径在约 2.4-5 厘米(1-2 英寸)的范围。

15

将筒或柱放在以 1.52 米/分钟(0.5 转/分钟)旋转的心轴上。然后加热至表面温度达到 49 °C (120°F)。该加热模拟了一些制造商在火焰处理该筒或柱后施用逆反射片时采用的操作条件。加热后, 立即将该片人工施用到筒或柱上。

然后该筒或柱冷却至室温。

实施例 1

采用热循环试验和冷冲击试验评价下面的粘合剂。

20

样品 1: 橡胶基粘合剂(比较例)

采用电子束交联 50/50 的丁二烯橡胶(TAKTENE™220, Bayer Corp., Organe, TX)和 PICCOLYTE™A 135 增粘剂(Hercules, Wilmington, DE)的混合物。225KeV 下剂量在 2-7 兆拉德(Mrad)范围, 产生 0.2-0.35 的凝胶比值。

25

采用下面的方法获得凝胶比值。称取约 0.3 克粘合剂样品, 放在不锈钢的细丝筛网上。叠合该筛网并于室温下将其浸在约 100 毫升的 THF 中 3 天。从溶剂中取出时, 将粘合剂样品在约 93 °C (200°F)干燥 30 分钟, 重新称重。粘合剂未交联的部分被溶剂萃取。凝胶比值是最终粘合剂的重量与最初粘合剂重量的比值。该方法也用于其它样品。

30

用 Bohlin VOR 流变仪, 由动态力学测量中的最大 $\tan \delta$ 测得, 该粘合剂的 T_g 约为 -20 °C。

样品 2：增粘的嵌段共聚物(比较例)

在溶剂中混合 39 % (重量) SOLPRENE™411(Fina, Dallas, TX 的一种 SBS 共聚物)、 9 % (重量)FINAPRENE™502(Fina 的一种 SBS 共聚物)和 52 % (重量)的 PICCOLYTE™A 135 增粘剂(Hercules)的混合物, 并涂布。通过聚苯乙烯相物理交联该粘合剂。

样品 3：增粘的非极性丙烯酸酯

将下列组分混合在一起:

95 份 IOA(丙烯酸异辛酯), 可从 CPS Chmical, Old Bridge, NJ 购得

4.75 份 IBA(丙烯酸异冰片酯), 可从 Sartomer Co., West Chester, PA 购得

0.25 份 AA(丙烯酸), 可从 BASF Corp., Charlotte, NC 购得

将该混合物倒入一个塑料容器(乙烯-乙酸乙烯酯)。装满的容器经 UV 黑光辐照, 完全聚合该粘合剂。然后, 容器和其中的物料送入一个 149 °C (300°F)下反向旋转的双螺杆挤塑机(Leistritz, Somerset, NJ), 在其中放入约 15-30 份增粘剂(REGALREZ™6108, 可从 Hercules 购得), 制得的组合物热熔涂布在一个衬料上。之后, 挤出的涂层经电子束(在 225KeV 的电压下约 5-8 兆拉德的剂量)辐照交联该粘合剂。凝胶比值在 0.45-0.62 范围。

样品 4：微增粘的非极性丙烯酸酯(比较例)

将下列组分混合在一起:

75 份 IOA

24.5 份 IBA

0.5 份 AA

采用实施例 3 中所述的方法聚合, 不同之处是加入 5pph 的增粘剂。电子束的剂量从 225KeV 下的 3 兆拉德变化至 6 兆拉德, 凝胶比值在 0.35-0.65 范围。

样品 5：增粘的丙烯酸酯

将下列组分混合在一起:

97 份 IOA

3 份 AA

采用样品 3 中所述的方法聚合, 不同之处是加入约 20-40pph 的增粘剂(FORAL™85, 可从 Hercules 购得)。电子束的剂量范围为 225KeV 下的 4-7 兆拉

德, 凝胶比值在 0.36-0.61 范围。

样品 5: 增粘的丙烯酸酯

将下列组分混合在一起:

98 份 IOA

2 份 AA

5 按照样品 5 中所述聚合。

样品 7: 增粘的聚 α -烯烃(比较例)

按照下面比值混合聚辛烯和增粘剂:

70 份聚辛烯(可从 Eastman Chemical, Kingsport, TN 购得),

10 30 份 REGALREZ™1126(可从 Hercules 购得)。

然后加入 0.12 % (重量)的叔丁基蒽醌(Aldrich, Milwaukee, WI)作为 UV 交联剂, 各组合物在 800mJ/cm² 的 UV 能下交联。得到的凝胶比值在约 0.45-0.6 范围。

样品 8: 未增粘的丙烯酸(比较例)

15 将下列组分混合在一起:

93 份 IOA

7 份 AA

在溶剂(乙酸乙酯)存在下聚合。然后加入交联剂(0.05pph 双酰胺), 并将制得的粘合剂涂布在一衬料上。

将这些样品层叠在上面所述的交通控制筒上, 采用热循环和冷冲击试验进行评价。

20

热循环

将约 1.5-1.8 米(5-6 英尺)长、约 0.14 米(5.5 英寸)宽的片的样品放在一个被加热的筒上。这些片完全包裹该筒并重叠约 5-8 厘米(2-3 英寸)。

25 室温下保持 1 天, 检查反射片是否脱开。随后每个筒放在约 -1 °C (30°F) 的冷藏车中。2-3 天后, 再次检查反射片是否脱开。

评价体系

对在筒上观察到的分层或鼓起规定等级。2-5 的评价等级值规定如下:

- 5 在片的整个宽度(5.5 英寸(0.14 米))出现分层, 沿其长度方向有 2-3 厘米分层
- 4 在片的整个宽度出现分层, 但在长度方向的分层较窄(约 1 厘米)
- 3 >50 % 的片宽度(约大于 2.75 英寸(0.07 米))上分层
- 2 <50 % 的片宽度(约小于 2.75 英寸(0.07 米))上分层

冷冲击试验

- 进行热循环试验后, 以 88.5 千米/小时(55mph)行驶的卡车冲击该筒。在约-11 °C (12°F)下冲击表 1 中列出的样品, 在约-18 °C (0°F)下冲击表 2 中列出的样品。然后肉眼检查筒。根据片是否从筒上脱落评价为“合格”或“不合格”。结果列于表 1 和表 2。

表 1

样品	评价中从 49 °C (120°F) 冷却至室温时 各等级的缺陷数				从室温冷却至-1 °C (30°F)时各等级的 缺陷数				评价>3 的 总数	-11 °C (12°F) 的冷冲击
	5	4	3	2	5	4	3	2		
1	4	0	0	0	0	0	0	1	4	合格
2	0	0	3	2	0	1	5	23	9	不合格
3	0	0	0	2	0	0	2	2	2	合格
4	1	1	4	3	0	0	0	3	6	不合格
7	0	1	2	5	0	0	1	1	4	不合格
8	0	1	2	4	0	0	3	4	6	不合格

表 2

样品	增粘剂量 (pph)	电子束 剂量 (兆拉德)	凝胶 比值 n	评价中从 49 °C (120°F)冷却至室温时 各等级的缺陷数		重叠拼接 中的鼓起*	-18 °C (0°F) 的冷冲击
				3	2		
3	19	4	0.37	1	8	是	合格
3	19	5	0.49	2	1	是	合格
3	19	6	0.54	0	1	是	合格
3	19	7	0.61	1	7	是	合格
3	25	5	0.41	0	3	是	合格
3	25	6	0.50	0	3	是	合格
3	25	7	0.55	0	1	是	合格
3	25	8	0.61	0	7	是	合格
3	29	6	0.55	0	3	是	合格
3	29	8	0.62	1	7	是	合格
5	39	5	0.56	0	1	否	合格
5	30	5	0.62	1	2	否**	合格

*在片的整个宽度上鼓起

**有些鼓起，但在整个宽度上

5

实施例 2

室温下，使用表 3 列出的粘合剂组合物将上述可弯曲的反射片施用在聚乙烯筒上。将筒放在约 49 °C (120°F) 的烘箱内 3 天。

然后取出筒，并在室温下保持约 24 小时。

再将筒放在约 -1 °C (30°F) 的冷藏车内约 1 周。

10

然后分析该筒的分层和鼓起。用上面定义的等级评价粘合剂的性能。

表 3

样品	FORAL85 增 粘剂量, pph	电子束剂量 (兆拉德)	每个等级的缺陷数				重叠拼接中 的鼓起
			5	4	3	2	
6	30	4	0	0	0	0	0
6	30	5	0	1	0	0	3
6	30	6	0	0	0	2	0
6	30	7	0	0	0	1	2
6	30	8	0	0	1	1	4
6	39	4	0	0	0	0	0
6	39	5	0	0	0	0	0
6	39	6	0	0	0	0	0
6	39	7	0	0	0	0	3
6	39	8	0	0	0	0	4
5	30	4	0	0	0	0	0
5	30	5	0	0	0	0	0
5	30	6	0	0	0	0	3
5	30	7	0	1	0	0	4
5	30	8	0	0	0	1	4
5	39	4	0	0	0	0	0
5	39	5	0	0	0	1	0
5	39	6	0	0	0	1	3
5	39	7	0	0	0	0	1
5	39	8	0	0	0	0	0

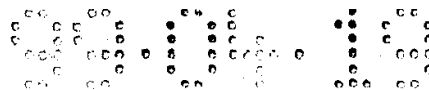
一般优选较大的增粘剂和较低剂量的电子束。

实施例 3

- 5 采用上述方法，将重叠在上述逆反射片上的粘合剂组合物样品 6(23 % (重量) 增粘剂(30pph)，经 8 兆拉德电子束处理)施用到筒上。将片切成不同长度，然后按下面方法施用到筒上：

A) 有一个 2.5-5 厘米(1-2 英寸)的重叠拼接的单片(约 1.5 米(5 英尺)长)

B) 每片长约 0.75 米(2.5 英尺)的双片，有两个 2.5-5 厘米(1-2 英寸)的重叠拼接，



C)每片长约 0.6 米(2 英尺)的三片, 有三个 2.5-5 厘米(1-2 英寸)的重叠拼接, 采用热循环试验评价各反射片: 将片施用在室温下的筒上后, 将筒放在 49 °C (120°F)的烘箱中 24 小时, 再在室温下保持 48 小时后检查片的分层。然后将筒放在-1 °C (30°F)的冷藏车中 48 小时, 再次检查分层。采用上述定义的评价体系来评价粘合剂。结果列于表 4。

表 4

样品	加热至 49 °C (120°F)后的室温下	-1 °C (30°F)
A	5-在重叠拼接处	5-在重叠拼接处 等级 3 有 2 处
B	4-在两个重叠拼接处	4-在重叠拼接处 等级 2 有 2 处
C	4-在所有重叠拼接处	5-在所有重叠拼接处

实施例 4

10 将样品 5 的粘合剂组合物(有 39pph 增粘剂和电子束剂量为 4 兆拉德)层叠在 40 厘米(16 英寸)的逆反射片上, 然后采用上述方法, 将其绕曲率半径为 2 英寸的交通锥放置。热循环试验(实施例 3 中所述的)后未观察到分层。

15 本发明领域的技术人员应该理解在不偏离本发明的范围和精神下可以对本发明进行修改和变动。应该理解本发明不受在此揭示的说明性实施方案和实施例的限制, 这些实施例和实施方案只是作为例子, 本发明的范围仅受权利要求书的限制。

说明书附图

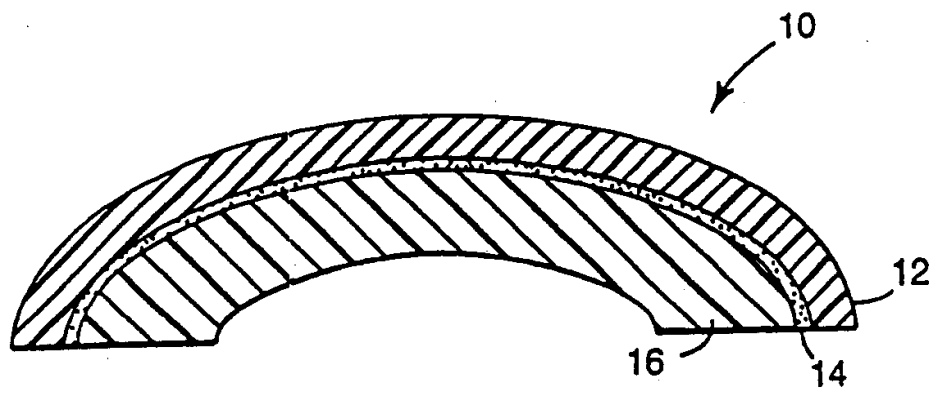


图 1