

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G02B 5/128

G09F 13/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95192163.0

[45]授权公告日 1999年8月4日

[11]授权公告号 CN 1044520C

[22]申请日 95.3.2 [24]颁证日 99.3.25

[21]申请号 95192163.0

[30]优先权

[32]94.3.24 [33]US [31]08/217,440

[86]国际申请 PCT/US95/02716 95.3.2

[87]国际公布 WO95/26281 英 95.10.5

[85]进入国家阶段日期 96.9.19

[73]专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 S·F·沃尔夫 B·V·莎卡

[56]参考文献

EP360420 1990. 3.28 G02B5/128

US4,248,748 1981. 2. 3 C08L93/04

US4,919,741 1990. 4.24 B31F1/00

US5,266,402 1993. 11.30 C09J7/02

W092/20751 1992. 11.26 C09J4/00

审查员 官维京

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

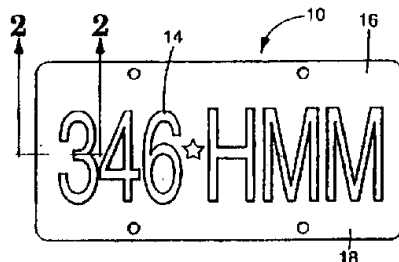
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 反光牌照板及其制备方法

[57]摘要

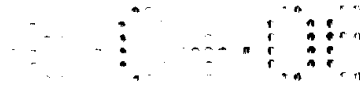
一种信息板,包括具有从其可见表面上凸出的伸出符号的压纹极性底板以及用电子束固化过的压敏粘合剂组合物粘合至极性底板可见表面上的反光片,所述粘合剂组合物包括由极性单体和丙烯酸单体聚合而成的丙烯酸聚合物。同时还披露了这种信息板的制备方法。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

- 1.一种信息板,包括具有从其可见表面上凸出的伸出符号的压纹极性底板以及用电子束固化过的压敏粘合剂组合物粘合至极性底板可见表面上的反光片,所述粘合剂组合物包括由极性单体和丙烯酸单体聚合而成的丙烯酸聚合物。
- 2.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于粘合剂组合物是热熔粘合剂组合物。
- 3.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于丙烯酸单体选自具有4-12个碳原子烷基基团的丙烯酸烷酯,具有6-12个碳原子烷基基团的甲基丙烯酸烷酯以及它们的混合物。
- 4.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于极性单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、苯乙烯磺酸、马来酸、富马酸、柠康酸及其混合物。
- 5.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于粘合剂组合物包括丙烯酸异辛酯和丙烯酸的共聚物。
- 6.如权利要求5中所述的信息板,其特征在于丙烯酸异辛酯与丙烯酸之间的重量百分比为87.5:12.5-95:5。
- 7.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于电子束剂量为30-80 kGy。
- 8.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于电子束剂量为40-70 kGy。
- 9.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于固化前粘合剂组合物的固有粘度为0.5-1.5dl/g。
- 10.如权利要求9中所述的信息板,其特征在于固有粘度为0.6-1.0dl/g。
- 11.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于极性底板是铝板。
- 12.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于反光片包括弹性、耐用和透明的覆盖膜。
- 13.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于反光片选自有嵌入的透镜的反光片和有包封的透镜的反光片。
- 14.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于所述符号包括大于一个字母数字字符。
- 15.如权利要求1中所述的信息板,其特征在于所述符号的压纹深度为0.15-0.3cm。
- 16.一种制备压纹信息板的方法,包括:
- 提供一种极性底板;
 - 提供在底部带有电子束固化过的压敏粘合剂的反光片,该粘合剂包括一种由极性单体和丙烯酸单体聚合而成的丙烯酸聚合物;
 - 通过粘合剂将反光片的底部粘合至极性底板的主表面上形成一个组合



件;

d)将该组合件压纹,形成压纹信息板,该信息板包括从极性底板主表面上突出的伸出标记。

5 17.如权利要求16中所述的方法,其特征在于粘合剂组合物是热熔压敏粘合剂组合物。

18.如权利要求16中所述的方法,其特征在于丙烯酸单体选自具有4-12个碳原子烷基基团的丙烯酸烷酯,具有6-12个碳原子烷基基团的甲基丙烯酸烷酯以及它们的混合物。

10 19.如权利要求16中所述的方法,其特征在于极性单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、苯乙烯磺酸、马来酸、富马酸、柠康酸及其混合物。

20.如权利要求16中所述的方法,其特征在于粘合剂组合物包括丙烯酸异辛酯和丙烯酸的共聚物。

21.如权利要求16中所述的方法,其特征在于丙烯酸异辛酯与丙烯酸之间的重量百分比为87.5:12.5-95:5。

15 22.如权利要求16中所述的方法,其特征在于电子束剂量为30-80 kGy。

23.如权利要求16中所述的方法,其特征在于电子束剂量为40-70 kGy。

24.如权利要求16中所述的方法,其特征在于固化前所述粘合剂组合物的固有粘度为0.5-1.5dl/g。

25.如权利要求24中所述的方法,其特征在于固有粘度为0.6-1.0dl/g。

20 26.如权利要求16中所述的方法,其特征在于极性底板是铝板。

27.如权利要求16中所述的方法,其特征在于反光片包括弹性、耐用和透明的覆盖膜。

28.如权利要求16中所述的方法,其特征在于反光片选自有嵌入的透镜的反光片和有包封的透镜的反光片。

25 29.如权利要求16中所述的方法,其特征在于将反光片粘合至极性底板上以后进行的对组合件的压纹是在一小时内进行的。

30.如权利要求16中所述的方法,其特征在于压纹的符号包括大于一个字母数字字符。

30 31.如权利要求16中所述的方法,其特征在于所述符号的压纹深度为0.15-0.3cm。

反光牌照板及其制备方法

5 早期的反光片具有露出的透镜 (exposed-lens) 的结构,但当露出的微透镜的镜片表面被水所覆盖时,这种反光片的反光性能就下降了,这个问题可通过将单层微透镜嵌入涂有平整透明覆盖膜的片中以形成有嵌入的透镜的反光片,如 Palmquist 等人 在美国专利 2,407,680 中所描述的那样,得到解决。这种覆盖膜是将热固性树脂 (如醇酸树脂或丙烯酸树脂) 溶液涂覆在微球的表面,然后固化 (通常
10 通过干燥) 后得到的。这种反光片结构使得入射光线聚焦在反光片的镜面反光层上而与反光片表面的干、湿无关。

另一种有嵌入的透镜的反光片刊登在 Tung 等人的美国专利 No.4,511,210 中。如该专利的图 6 所示,这种反光片包括底板材料 33, 它又包括压敏粘合层 25、镜面反光层 24、透明的间隔层 23 以及部分凸出于片材前表面的单层微球 21。就
15 该专利的图 2 而言,一定取向的聚甲基丙烯酸甲酯膜 26 上常涂有压敏丙烯酸酯粘合层 27 并压在露出微球的前表面上,从而将微球嵌入粘合层中,在反光片上形成透明的前表面。在施涂聚甲基丙烯酸甲酯膜前,底板材料在光学上是不完善的,要选择好底板材料的组分使得施涂平整的聚甲基丙烯酸甲酯覆盖膜后能产生显著反光的光学性能。另外,如该专利的实施例 4 所述,片材 33 可粘合在金属
20 板上,并且该金属板可被压纹成牌照板。通常,将字符和数字压纹在牌照板中以形成显明性,随后油漆或用其它方法上色,以增大与牌照板的反光背景部分的反差。然后将牌照板浸泡在牌照板涂布溶液中,使涂层干燥并固化,从而形成光学系统。常常将带溶剂的可硬化的树脂溶液用作牌照板涂布溶液。如果使用热塑性树脂 (如增塑聚氯乙烯树脂) 作为涂布溶液,则可将该溶液涂布于片材 33 的露
25 出微球的前表面,并在压纹前将其塑化。

近来,出于环境和经济上的原因,消除需用溶剂的可硬化的树脂溶液的方法引起了人们的兴趣。这种不使用上述树脂的方法是通过形成上述覆盖膜 26 和粘
合层 27, 并在片材粘合至金属板上以及压纹前将上述覆盖膜和粘合层叠合至露
30 出微球的前表面上而完成的。换言之,首先使用一种如同美国专利 No.4,511,210 的图 2 所示的反光片,然后将其粘合在金属板上,再进行压纹。这种反光片在此称为“事先核对好的” (precleared) 牌照板反光片。

Mckenzie 的美国专利 No.3,190,178 用不同的方法解决了湿润时保持反光性的问题。该解决方法包括对透镜嵌入粘合剂层中的露出的透镜型反光片进行改进。如该专利所述,用一平整透明的覆盖膜保护露出的透镜,在覆盖膜上沿着相互连
35 接的线形成的网络上用粘合剂进行密封,形成许多气密的密封单元,微球被密封

在这些单元内并具有空气界面。常将这种湿 - 反光片称为“包封透镜”反光片。该透明的覆盖膜是一种预制的塑料膜。但是，在包封 - 透镜反光片的覆盖膜下面的底板是光学上完善的，以便能够进行反光。

5 为了生产具有事先核对好的牌照板反光片的牌照板，覆盖膜常具有高度的弹性并在压纹过程中被拉伸。这种拉伸将应力施加于反光片的其它部分，如用于将反光片固定在牌照板坯料上的粘合层上。由于覆盖膜的弹性记忆，反光片很容易在数天或数星期中从牌照板坯料上，特别在邻近压纹的字符或数字处“脱落 (pop off)”或脱层。这种“脱落”是相当不希望看到的。

10 在本领域中，使用含有重量比约 90:10 的丙烯酸异辛酯和丙烯酸的共聚物以及双酰胺交联剂的粘合剂组合物将事先核对好的反光片固定在牌照板坯料上，以生产含有事先核对好的牌照板反光片的牌照板的方法是已知的。在将反光片用于牌照板坯料上之后但在压纹所得的组合物使得粘合剂在牌照板坯料表面上足够“湿润”之前间隔足够长的时间通常可缓解“脱落”的问题。美国 3M 公司推荐将其 REFLECTO-LITE™ 反光片施加在一金属底板上得到一牌照板坯料与对牌照板进行压纹之间至少间隔 48 小时。术语“湿润”指粘合剂与其涂布表面间的适应和接触的能力。低粘度粘合剂能比高粘度粘合剂更快地“湿润”牌照板坯料表面。但使用低粘度粘合剂会损害粘合剂的内聚强度，结果在压纹过程中在粘合层中会发生粘结分裂或物体分离。在粘合层中的这种粘结分裂会降低整个牌照板反光片的寿命。

20 将粘合剂交联可增加其内聚强度，但同时也增加了其粘度，从而增加了粘合剂湿润牌照板坯料表面所需的时间。人们非常希望减少将反光片施加于牌照板坯料上与压纹操作之间的时间间隔，使得牌照板制造商不需要将压纹前的组合物储存较长的时间。

25 本发明提供一种通常很少出现“脱落”问题、并且其中的事先核对好的反光片与其底层信息板坯料(即底板)之间具有良好适应性的反光信息板(如牌照板)。本发明信息板包括电子束固化过的粘合剂，这种粘合剂具有高内聚强度、快速湿润特性以及高粘结强度。本发明还提供一种生产这种板的方法，该方法相当方便且工艺时间较以往均短。

30 使用具有快速湿润特性的粘合剂通常可使本发明信息板用成本-效益生产操作，最好是一种连续的操作，进行生产，这是由于在反光片施加在信息板坯料上与压纹该组合物之间所需的时间间隔相当小。最好在连续的制造、操作中相继地进行施加反光片和压纹的步骤。

35 简单地说，本发明信息板包括一个压纹过的极性底板 (polar substrate)，该底板具有从可见表面上凸出的伸出标记，和通过被电子束固化过的、含有丙烯酸聚合物的压敏粘合剂组合物粘合在极性底板的可见表面上的反光片。与其它交联粘合剂技术相比，本说明书描述的电子束交联能提供更优良的结果。

“压敏”是指粘合剂的一种特性，它可使涂有粘合剂的片只需与粘合剂要与之相粘的极性底板相接触便可粘合。一旦涂有粘合剂的片与极性底板相接触，若不首先将它从极性底板上剥离，它就不能再到处流动了。

5 在另一个实例中，本发明涉及一种压纹信息板的生产方法，简单地说，它包括：

a)提供一种极性底板；

b)提供一种具有电子束固化过的、底部涂有压敏粘合剂的反光片，该压敏粘合剂含有丙烯酸聚合物；

c)通过粘合剂将反光片的底部粘合至极性底板的主表面上形成一种组合件；

10 d)将该组合压纹，形成含有从极性底板主表面上凸出的伸出标记的压纹信息板。

本发明的优点在于本方法可使用快速、很方便的工艺加以实施，从而在工业生产中具有现实的优越性。

参照附图，现对本发明作进一步的说明，其中

15 图 1 是一个信息板（如牌照板）的正视或顶视图，它包括一个极性底板和粘在其上的、带有根据本发明的电子束固化过的粘合剂的反光片；

图 2 是放大的沿图 1 中的信息板的 2-2 线的局部横截面图，示意地将反光片表示为单层以便说明信息板的压纹特性；

20 图 3 是一个信息板的放大的局部截面图，该信息板包括一个有嵌入的透镜的反光片和一个极性底板；

图 4 是一个信息板的放大的局部截面图，该信息板包括一个有包封的透镜的反光片和一个极性底板；

图 5 是另一个信息板的正视或顶视图，其中四个 Ω 形是四种不同压纹深度的压纹。

25 这些理想化的附图不是用来确定比例的，仅用于说明本发明而不对本发明构成任何限制。

30 参照图 1 和图 2，本发明的信息板（如牌照板）10 包括极性底板 12（见图 2），该信息板通常由铝制成，在其上压出一个或多个伸出的标记或字符 14。通常通过压纹使字符 14 伸出（即向外突出）于信息板 10 的前表面 16；即当观看图 1 时，字符 14 朝观看者的方向突出。参照图 2 可很好地理解这一点。字符 14 相对于信息板 10 其它部分的压纹深度通常约 60-120mils（0.15-0.30cm）。如果需要也可以使用超出此范围的压纹深度。信息板 10 通常具有一个或多个压纹字符 14，这种字符可包括选自一个或多个要求的字符和/或符号（如星、州的标识、国家标志等）的字母数字字符。例如，机动车牌照板常含有 4-8 个字母数字字符

35 以及一个或多个特殊的符号。

通常希望第一表面 16 至少有部分是反光的以便就是在晚上以及相当远的距离

观看信息板 10 时也相当明显。通常希望提供一种强烈反光的信
息板以便在其上仅投射有很微弱的光线时也能在相当远的距离外
看见它。这就是反光片位于信息板底板前面的原因。此外，由于
在干燥和湿润条件下可获得良好的反光性，因而常至少部分地
采用封闭式透镜排列（如有嵌入的透镜或有包封的透镜的反光
片）。如图 2 所示，反光片 18 位于极性底板 12 的前面。横截面
图 2 仅显示了一个压纹字符 14，没有显示出反光片 18 的实际结
构或将片 18 固定至极性底板 12 上的片 18 的粘合层。一种常用
的该反光片是一种可容易粘合至极性底板上的有嵌入的透镜的
反光片。这种反光片是众所周知的，并且一般可用图 3 的放大
的横截面示意图表示。第二种可使用的反光片是一种有包封的透
镜的反光片，这种反光片的示意图可参见图 4。

为了简化起见，在横截面图 3 和图 4 中没有表明压纹字符 14。
在图 3 中，信息板 110 包括了粘合至极性底板 12 上的有嵌入的透
镜的反光片 118。片 118 包括通常是平整和透明的覆盖膜 120、
单层微球 122、透明的间隔层 124、镜面反光层 126 以及根据本
发明的电子束固化过的粘合剂层 128。覆盖膜 120 常为弹性的、
耐用的并且是透明的，可以具有任何要求的结构。例举在图 3
中的覆盖膜 120 包括外层 130 和内层 132。Bailey 等人的美国
专利 No.4,663,213 披露了一系列合适的覆盖膜，其中之一包括
有丙烯酸单体形成的共聚物外层和氨基甲酸酯内层。Tung 等
人的美国专利 No.4,511,210 披露的覆盖膜包括一定取向的聚
甲基丙烯酸甲酯外层和压敏丙烯酸酯粘合剂内层。无论如何，
内层应与微球紧密地相配合并与微球和在微球间的间隔层 124
的表面紧密地粘合，从而提供一种有嵌入的透镜的反光片。

参照图 4，信息板 210 包括一个粘合在极性底板 12 上的有包
封的透镜的反光片 218。片 218 包括覆盖膜 220、微球单层 222、
粘合剂层 224、镜面反光层 226 以及根据本发明的电子束固化
过的粘合剂层 228。覆盖膜 220 可以与图 3 所示的片 118 的
覆盖膜 120 相似，因此包括外层 230 和内层 232。但是在该
实例中，内层 232 沿着相互连接的线组成的网络与粘合层 224
密封，形成许多密封的单元，从而将微球密封在这种单元中
并且微球具有空气界面。

反光片的覆盖膜最好具有良好的拉伸性以便该反光片能很容
易地弯曲，从而与压纹在信息板中伸出的标记或字符相接触，
以便在压纹后覆盖膜不发生破碎、开裂或脱落。为了使信息
板在阴模/阳模上压纹至约 2.5mm 深而覆盖膜不发生开裂，
覆盖膜的伸长率至少为约 100%（使用 ASTM 试验方法 D882-80a），
最好至少约 200%。问题是具有这种伸长性能的覆盖膜常具
有弹性记忆，从而趋于恢复伸长前的形状。这种弹性记忆向反
光片的其余部分施加一个力，如上面所描述的那样，该力常
会增加反光片从极性底板上脱落的可能性。如果使用电子束
固化过的粘合剂组合物将反光片粘合至极性底板上，发现可
以很大程度上解决脱落的问题。这种粘合剂组合物具有良好的
湿润特性、高的内聚强度，并且对于极性底

板（如铝牌照板坯料）具有高的粘合性能。用电子束辐照交联的粘合剂组合物比用其它方法交联的粘合剂组合物具有更优越的性能。

5 如上所述，本发明使用的粘合剂组合物是有压敏性的。出于环境的原因，本发明使用的压敏粘合剂组合物最好是“热熔”组合物，有时将其称为“HMPSA”或“热熔压敏粘合剂”。“热熔”粘合剂组合物是固态的，通常不含溶剂，使用时将其加热至粘度低得足以能够进行涂布或施涂在底板上，然后将其冷却至环境温度使之产生粘力。可以使用任何常规的方法如辊涂、蘸涂、挤出和喷涂。然后对粘合剂进行电子束辐照，形成具有优越性能的压敏粘合剂以用于本发明。热熔粘合剂为 100 % 固态从而不需要溶剂。本发明使用的较好的热熔压敏粘合剂组合物是那些在 350°F (177°C) 时熔融粘度约 500-100,000 毫泊 (0.5-100 牛顿秒/米²) 的粘合剂组合物。但是，应该知道，如果需要，可使用其它压敏粘合剂组合物如溶剂灌铸粘合剂膜。

合适的丙烯酸聚合物包括由极性单体和丙烯酸单体共聚而成的共聚物。合适的丙烯酸单体为具有约 4-12 个碳原子烷基基团的丙烯酸烷酯单体、具有约 6-12 个碳原子烷基基团的甲基丙烯酸烷酯单体及其两者的混合物。例如可使用下列丙烯酸单体：丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸（2-乙基）己酯、甲基丙烯酸（2-乙基）己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯及其混合物。合适的极性单体的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、苯乙烯磺酸、马来酸、富马酸、柠康酸及其混合物。较好的丙烯酸聚合物可由丙烯酸异辛酯或丙烯酸（2-乙基）己酯作为丙烯酸单体、丙烯酸或甲基丙烯酸作为极性单体组成。丙烯酸和极性单体的重量百分比的比例分别约为 87.5:12.5-95:5，较好为约 87.5:12.5-93:7，最好约 90:10。总的来说，丙烯酸单体的百分比越高，粘合剂就越粘，反之，极性单体的百分比越高，剪切性（shear properties）就越强。在此使用的粘合剂组合物最好包括由丙烯酸异辛酯和丙烯酸单体以重量百分比为 90:10 的比例形成的丙烯酸聚合物。

25 通常使用约 3-8 兆拉德 (30-80kGray)，最好使用约 4-7 兆拉德 (40-70kGray) 的电子束剂量对粘合剂组合物进行固化。如果电子束剂量太低，产生的粘合剂将会使密封失败，反光片将会从底板上脱落。如果电子束剂量太高，产生的粘合剂层太脆使得粘合剂层降低与底板的粘附强度。固化前的粘合剂组合物的固有粘度约为 0.5-1.5dl/g，较好约为 0.6-1.0dl/g，最好约为 0.75dl/g。具有这种粘度的组合物较容易加工和操作。应该知道，根据本发明也可以使用固有粘度超出此范围的组合物。

35 粘合层应该足够厚以便向反光片和底板提供良好的粘性。增加粘合层的厚度可降低底板/粘合剂层界面上的应力而改善粘性，但是这种粘合剂层通常会增加成本。合适的粘合剂厚度也部分地取决于反光片的相对硬度、底板的光洁度等。通常，粘合剂层的厚度约为 0.5-5mils (12-130 微米)，最好约为 1.0-2.0mils (25-50 微米)。

在本发明中可用作底板材料的例子包括铝片和钢片。常对这种材料进行处理以改善反光片的粘性，和/或底板的耐用性。例如，常在钢片上镀锌（如 0.1mil（2.5 微米）厚的镀层）；涂布镍/锌；涂布锌；涂布锌并磷化；或电镀。这种处理层应能例如经受得住压纹步骤而不在底板材料的表面上发生剥落或开裂。本发明也可使用未经处理的铝片或钢片。

本发明方法包括如下步骤：

a) 提供一种极性底板；

b) 提供在底部带有电子束固化过的压敏粘合剂的反光片，该粘合剂包括一种丙烯酸聚合物；

10 c) 通过粘合剂将反光片的底部粘合至极性底板的主表面上形成一个组合件；

d) 将该组合件压纹，形成压纹信息板，该信息板包括从极性底板主表面上突出的伸出标记。

在现有工艺中，将反光板粘合至底板以及将该组合件进行压纹之间需要许多时间，本发明不同于现有工艺，能将这两个步骤在 1 小时内完成。

15 实施例

通过下列实施例将对本发明作进一步说明，这些实施例不对本发明构成任何限制。除非另有说明，所有的量都以重量份表示。

在各个实施例和比较例中，反光片制备如下。将 91 份乙烯单体和 9 份熔体指数为 10.0 的丙烯酸单体（Dow Chemical Co. 的 PRIMACOR™3440）的挤塑级热塑性高分子量共聚物与含有 2.5 份 U.V. 吸收剂、1.0 份位阻胺类光稳定剂和 0.5 份抗氧化剂的耐老化稳定剂体系相混合。将该稳定化的聚合物从单螺杆挤塑机上挤出至双轴向取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯载体底基上（以后称之为“PET 载体”）得到 50 微米厚的薄膜。该稳定聚合物的熔融温度据信为 280℃。

将挤出的膜，作为图 3 覆盖膜 120，叠合至反光片 118 上，该反光片 118 包括一平均直径约 60 微米、折射率约 2.26 的玻璃微球单层，微球基本上完全嵌入间隔层中，该间隔层含有增塑剂和聚乙烯缩丁醛（polyvinyl butyral）树脂并通过其羟基基团交联成基本为热固性状态。在微球下面的并通过间隔层隔开的是厚度约 100 毫微米的气相沉积铝镜面反光层。覆盖在铝层上的是厚度约 1.5mils（37.5 微米）的本主题的压敏粘合剂层。在各个实施例中使用相同的粘合剂厚度以提供一良好的基础，在该基础上比较所取得的结果。

除非另有说明，否则使用下列试验方法。

凝胶含量

凝胶含量指示了粘合剂的交联程度（因此是粘合剂内聚强度的指示性数值），其最好约为 60-80%。凝胶含量定义为在一种良好的有机溶剂中进行溶解时，在一特定的粘合剂样品中不溶物所占的百分比。其测量方法是：将 0.5g 粘合剂样品放在细筛孔的金属丝筛网上，并将筛网和样品浸泡在 100 毫升乙酸乙酯试剂中，样

品溶解 48 小时后将样品和筛网移出试剂并将该样品在 200°F (93°C)干燥 30 分钟, 冷却至室温, 将样品称重得到最终重量, 将粘合剂的最终重量与其初始重量相比计算凝胶含量, 并以重量百分比表示。

固有粘度

5 固有粘度 (“ I.V.”) 指示了未固化的粘合剂制剂的分子量或构成固化了的粘合剂制剂的聚合物的缠结程度。固有粘度在粘合剂交联前进行测量并由经改进的、用乙酸乙酯作为溶剂的 ASTM D1601-78 法进行测定, 用 No.50 CANON-FENSKE™ 粘度计作为测量仪器。测量在 25 °C 进行并将测量结果换算成 dl/g。

脱落

10 为评估各种粘合剂的抗脱落性, 将粘合剂叠合至反光片的铝镜面反光层 (即底部) 上并剥去释放衬片。然后将得到的反光片的底部叠合至 0.8mm 厚经铬酸盐处理过的铝板 (按照 ASTM B-449-67, 第二组) 的主表面上 (该铝板作为具有极性的底板的牌照板坯料) 形成一个组合件。用一个压力为 40 磅/英寸² (2.75×10^5 N/m²) 的压合辊将反光片压在铝板上形成叠合。接着, 使用一个阴/阳模将不同的压纹图案压在反光片和铝板的组合件中, 形成四个如图 5 所示 Ω 形伸出的字符。该压纹是在不早于叠合后 30 分钟并不晚于叠合后 60 分钟时进行的。得到的信息板 20 包括四个 Ω 图形 22, 24, 26, 28, 各为 74.1mm 高、52.6 宽, 凸出铝板主表面的压纹深度分别为 2.00、2.25、2.50、2.75mm。各个 Ω 形字符右下方的 V 形 (见图) 的内角为 48°。字符的边以 60° 的内角向内倾斜使得各个字符的顶部比底部稍微窄小 (可参见图 2)。

20 将压纹牌照板在室温和室内湿度下储存约 4 周后, 可通过目测检查定性地观察反光片从牌照板坯料上脱落或脱层以及通过使用尺测量反光片和牌照板坯料在 Ω 形 V 形区域 (压纹深度为 2.25mm) 之间的毫米距离进行定性观察。反光片从铝牌照板坯料上脱落的量列于表中, 并用毫米表示。

25 实施例 1 和比较例 C1

用如下的溶液聚合方法制备丙烯酸粘合剂: 将 90 份丙烯酸异辛酯单体和 10 份丙烯酸单体加至由 65 份庚烷和 35 份丙酮组成的 100 份溶剂中。向该溶液中加入 0.1 份 E.I.DuPont de Nemours of wilmington, Delaware 制的商品牌号为 VAZO™64 的 2,2'-偶氮二异-丁腈自由基引发剂。将反应混合物放入一个 1 升的烧瓶中, 并以 1 升/分钟的速率通入氮气, 通氮气的时间为 2 分钟。然后将烧瓶盖上盖, 在 61 °C 反应 24 小时。产生聚合物的固有粘度为 0.73 (乙酸乙酯), 并用乙酸乙酯/异丙醇为 94/6 的混合物稀释至固体含量为 52.6%。

35 通过蒸馏将上述粘合剂溶液中的溶剂从粘合剂制剂中基本完全除去。然后将得到的无溶剂的热熔粘合剂组合物加热至 180 °C 并将其以每 4 英寸 × 6 英寸面积 9.5 格令 (每 10.2cm × 15.2cm 0.62g) 的涂布厚度挤出在释放纸上。将该粘合剂冷却至室温, 然后覆盖 1.5mil (37.5 微米) 厚的聚乙烯衬片用以保护。

然后, 如前面所述用总剂量为 3-8 兆拉德 (30-80kGray) 的电子束射线对粘合剂进行辐照固化, 将电子束设置在 175keV 并调节束流至要求的电子束剂量, 电子束穿透聚乙烯衬片对粘合剂进行辐照, 不同辐照剂量的粘合剂用下面实施例 1A-1F 表示.

5 对于比较例 C1, 向上述粘合剂溶液中以每克固态粘合剂加入 12.7 微当量 (μ eq) 的比例加入双酰胺交联剂. 该双酰胺交联剂的详细名称为 N,N'-双-1,2-亚丙基间苯二酰胺 (N,N'-bis-1,2-propyleneisophthalamide) 的有机溶剂溶液. 将适当量的双酰胺溶液和丙烯酸粘合剂溶液混合, 并使用刮刀设置在 4mil (100 微米) 间隙的刮刀涂布机将上述混合液涂布在硅树脂释放衬片上. 将涂布后的溶液在空气中干燥 10 分钟以除去大部分溶剂, 然后在 150 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟使体系有效地交联并产生 1.5mil (37.5 微米) 厚的厚粘合剂层.

10 实施例 1A-1F 和比较例 C1 的固化条件、凝胶含量和得到的脱落结果列于表 1.

表 1

实施例	固化	凝胶含量 (wt.%)	脱落 (mm)
C1	12.7 μ eq 双酰胺	72	2.5
1A	30kGy	59	5.5
1B	40kGy	68	3.0
1C	50kGy	74	1.5
1D	60kGy	79	1.5
1E	70kGy	81	2.0
1F	80kGy	84	3.0

15

如表 1 所示, 使用电子束剂量大于约 4 兆拉德 (40kGy), 小于约 8 兆拉德 (80kGy) 的电子束固化粘合剂时, 明显地减小了脱落的量.

实施例 2

20

用类似于比较例 C1 所描述的方法将为实施例 1A-1F 以及比较例 C1 制备的丙烯酸粘合剂溶液涂布在一释放衬片上, 但此时在涂布前不加入双酰胺交联剂. 粘合剂在室温空气中干燥 10 分钟后, 将衬片和粘合剂在 65 $^{\circ}$ C 加热 5 分钟以除去残留的痕量溶剂.

25

将在衬片上经干燥的粘合剂放置在 175keV、50kGy 剂量的电子束射线中辐照, 此时在粘合剂的上面没有衬片. 然后将粘合剂叠合至反光片上并用实施例 1A-1F 和比较例 C1 相同的方法进行脱落试验. 4 星期后, 在叠合反光片 2.25mm Ω 形的 V 形区域测定其脱落, 结果是 1.0mm.

实施例 3 和比较例 C3

5 另一种溶液聚合得到的丙烯酸粘合剂制备如下：将 95 份丙烯酸异辛酯和 5 份丙烯酸单体加至在一个 1/4 加仑棕色瓶中、由 94 份乙酸乙酯和 6 份异丙醇组成的 81.8 份溶剂中。向该溶液中加入 0.2 份 VAZO™ 64 热自由基引发剂。以 1 升/分钟

10 的流量向瓶中的溶液吹入氮气，吹入 2 分钟后，将该瓶在 55 °C 的水浴中摇晃 24 小时。该样品不经进一步稀释就进行使用。该聚合物的固有粘度为 0.67，粘合剂溶液的固体含量为 53.4%。

在比较例 C3 中，将 9.16 微当量 (μ eq) 如比较例 C1 中所述的双酰胺交联剂加入至实施例 3 的粘合剂中。将适量的双酰胺溶液和丙烯酸溶液相混合并使用刮刀设置在 4mil (100 微米) 间隙的刮刀涂布机将其涂布在硅树脂释放衬片上。将涂布溶液在空气中干燥 10 分钟以除去大部分溶剂，然后在 150 °C 加热 5 分钟使体系产生交联。

15 实施例 3 和比较例 C3 粘合剂的固化条件、凝胶含量和得到的脱落结果列于表 2。

表 2

实施例	固化	凝胶含量 (wt%)	脱落 (mm)
C3	9.16 μ eq 双酰胺	69	4.3
3	50kGy	70	3.0

实施例 4 和比较例 C4

20 用如下溶液聚合方法制备丙烯酸粘合剂：将 93 份丙烯酸异辛酯和 7 份丙烯酸单体加至在一个 1/4 加仑棕色瓶中、由 94 份乙酸乙酯和 6 份异丙醇组成的 81.8 份溶剂中。向该溶液中加入 0.2 份 VAZO™ 64 热自由基引发剂。以 1 升/分钟的流量向瓶中的溶液吹入氮气，吹入 2 分钟后，将该瓶在 55 °C 的水浴中摇晃 24 小时。该样品不经进一步稀释就进行使用。该聚合物的固有粘度为 0.69，粘合剂溶液的固体含量为 53.8%。

25 在制备比较例 C4 的粘合剂时，将 10.91 微当量 (μ eq) 如比较例 C1 中所述的双酰胺交联剂加入至实施例 4 的粘合剂溶液中。将适量的双酰胺溶液和丙烯酸溶液相混合并使用刮刀设置在 4mil (100 微米) 间隙的刮刀涂布机将其涂布在硅树脂释放衬片上。涂布溶液在空气中干燥 10 分钟以除去大部分溶剂，然后在 150 °C 加热 5 分钟使体系产生交联。

30 实施例 4 和比较例 C4 粘合剂的固化条件、凝胶含量和得到的脱落结果列于表 3。

表 3

实施例	固化	凝胶含量 (wt%)	脱落 (mm)
C4	10.91 μ eq 双酰胺	68	3.5
4	50kGy	68	2.5

5 实施例 5

用如下溶液聚合方法制备丙烯酸粘合剂：将 87.5 份丙烯酸异辛酯和 12.5 份丙烯酸单体加至在一个 1/4 加仑棕色瓶中，由 94 份乙酸乙酯和 6 份异丙醇组成的 81.8 份溶剂中。向该溶液中加入 0.2 份 VAZO™ 64 热自由基引发剂。以 1 升/分钟 10 的流量向瓶中的溶液吹入氮气，吹入 2 分钟后，将该瓶在 55 ℃ 的水浴中摇晃 24 小时。该样品不经进一步稀释就进行使用。该聚合物的固有粘度为 0.73，粘合剂溶液的固体含量为 43.9%。

在制备比较例 C5 的粘合剂时，将 11.59 微当量 (μ eq) 如比较例 C1 中所述的双酰胺交联剂加入至实施例 5 的丙烯酸型粘合剂溶液中。将适量的双酰胺溶液 15 和丙烯酸溶液相混合并使用刮刀设置在 4mil (100 微米) 间隙的刮刀涂布机将其涂布在硅树脂释放衬片上。涂布溶液在空气中干燥 10 分钟以除去大部分溶剂，然后在 150 ℃ 加热 5 分钟使体系产生交联。

实施例 5 和比较例 C5 粘合剂的固化条件、凝胶含量和得到的脱落结果列于表 4。

20

表 4

实施例	固化	凝胶含量 (wt%)	脱落 (mm)
C5	11.59 μ eq 双酰胺	71	3.3
5	50kGy	69	0.3

本发明的各种改进和变化对本领域中具有一般技艺的人来说是相当明显的， 25 因此附加的权利要求不应该认为仅包括本说明书特定的实施例。

说明书附图

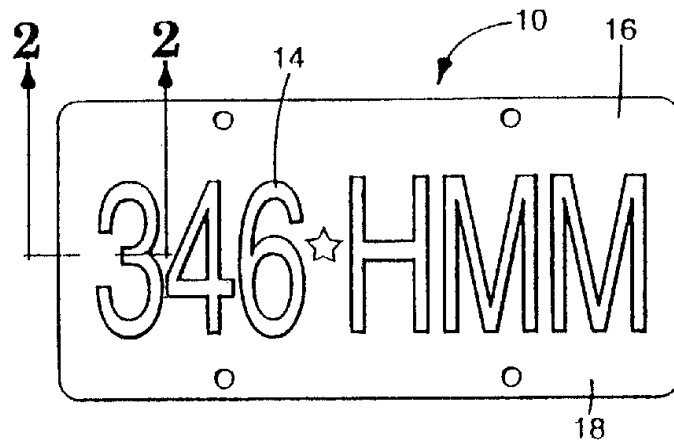


图 1

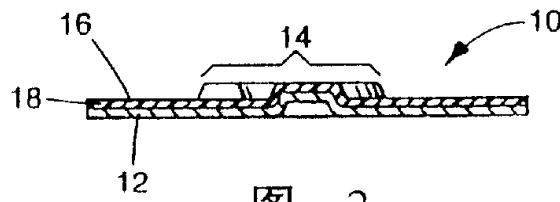


图 2

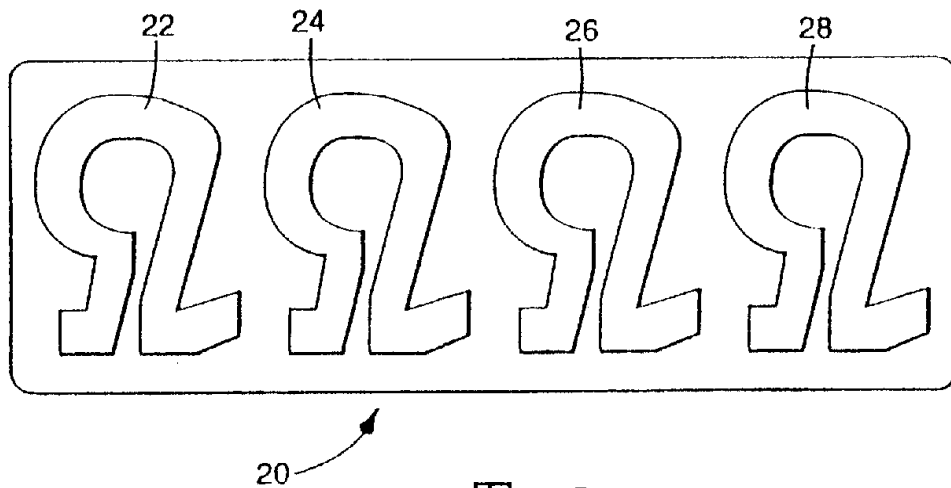


图 5

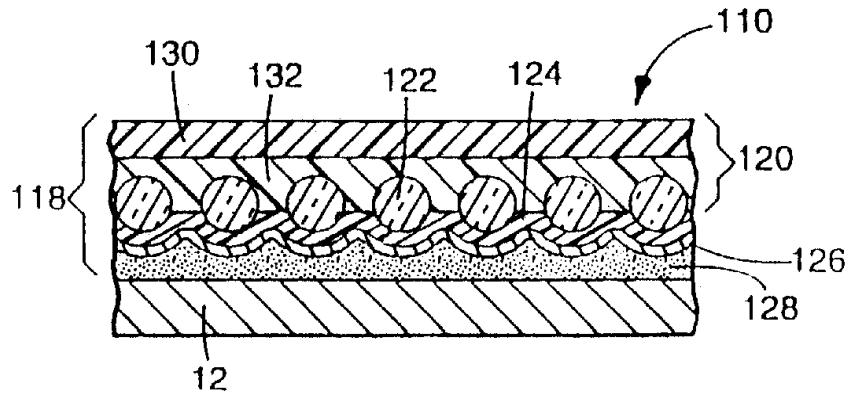


图 3

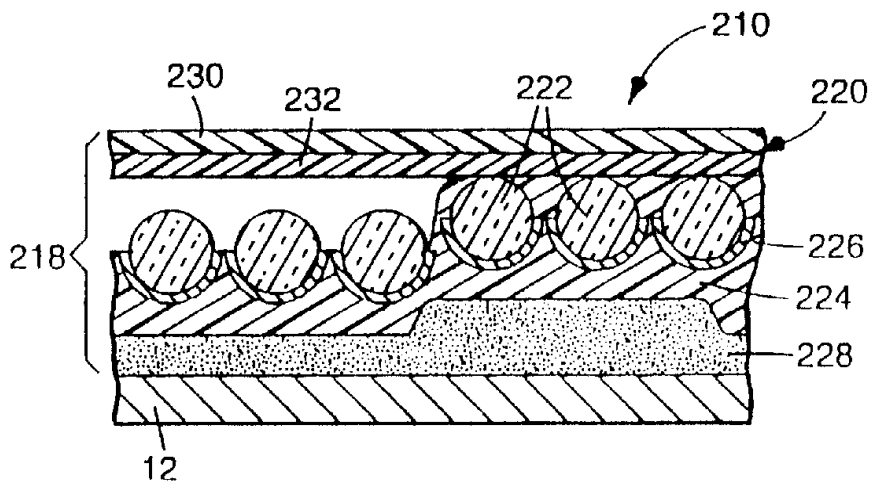


图 4