

公 告 本

申請日期	91.2.4.
案 號	91101890
類 別	G02B 27/18

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

574508

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	逆反射物件與方法
	英 文	RETROREFLECTIVE ARTICLE AND METHOD
二、發明人 創作	姓 名	1. 歐西 亞金平 歐屋蘇 OSEI AKYEMPEM OWUSU 2. 布來迪 肯尼迪 卡特 BRANDT KENNEDY CARTER
	國 籍	均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	均美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心 3M CENTER SAINT PAUL, MINNESOTA U.S.A.
	代 表 人 姓 名	吉拉德 F. 柴爾尼維 GERALD F. CHERNIVEC

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 索號： ，☐有 ☐無主張優先權美國 2001年02月14日 09/783,361 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於逆反射物件及其他有用於許多運用的物件，如反射性鞋類、反射性服裝、及逆反射招牌及道路標誌。

發明之背景

傳統上使用塑化聚氯乙烯(PVC, polyvinyl chloride)膜及膠布於許多逆反射物件運用包括反射性鞋類、反射性服裝、及逆反射招牌及道路標誌。PVC具有許多優點使其成為於此類運用中的選擇材料。例如，可將塑化PVC膜輕易地運用至許多不規則表面。因此，可將以PVC為基本的逆反射薄片稍微加熱至室溫以上並伸長覆蓋鉚釘並進入小的凹口中，如同可能存在於可能運用如此的逆反射薄片的基材上。曾經試圖作為PVC的取代物的材料已經發現當延伸時經歷瓶頸或其他非線性變形，因此使得此類材料不適於延伸期間不均勻變形為不可接受的運用中。

通常使用塑化劑於PVC膜中以便使得膜更有彈性及更可延伸。然而，PVC塑化劑可降低相鄰黏著層的性能，降低逆反射薄片黏附至基材。PVC塑化劑也可移動進入並因而降低逆反射薄片的性能。

此外，有一漸增的考慮，特別是在歐洲及日本市場，關於掩埋或焚化PVC材料的環境影響。PVC僅具有有限的再循環利用性。

許多堅硬、相對較高模數包裝膜(如糖果包裹用的扭轉膜)曾由等規(結晶)聚丙烯及烴樹脂製成，包括說明於美國

五、發明說明(2)

專利編號3,278,646、3,361,849、3,666,836、4,032,493、4,289,831、4,394,235、5,091,237、5,128,183、5,212,009、5,213,744、5,246,659、5,290,635、5,451,455、5,543,223、5,560,948及5,777,055、及於歐洲專利說明書編號EP 0 681 914 B1中。美國專利編號5,085,943也說明由聚丙烯及煙樹脂製成的扭轉膜，說此膜具有增加的堅硬度。PCT世界專利申請案編號WO 98/38041、WO 99/2331及WO 99/51432說明多層膜具有含等規聚丙烯及許多包括不規則性聚丙烯的改質劑之核心層。歐洲專利說明書編號EP 0 763 422 A1提及許多多層膜含有低模數聚丙烯於內層，及提及但未舉例說明含有低模數聚丙烯及煙樹脂混合之膜層。

由等規聚丙烯及煙樹脂製成的纖維係說明於，例如，美國專利編號4,115,620及5,171,628及歐洲專利申請案編號0 399 792 A3。

熱熔膠、密封劑及其他組合物含有(其中包括)不規則性(非晶形)聚丙烯及許多煙樹脂係說明於許多參考資料中，包括美國專利編號3,341,626、3,983,206、4,048,376、4,081,415及4,279,659。美國專利編號4,999,231說明澆鑄熱熔膠膜用於地毯裡襯上，其中膜含有(其中包括)不規則性聚丙烯、煙樹脂及碳酸鈣填料。美國專利編號4,692,370說明一種纖維狀的塗料由(其中包括)不規則性聚丙烯及聚松烯樹脂製成的熱熔材料之膨脹細繩製成。美國專利編號5,047,462、5,248,719及5,472,764說明塗料組合物含有(其中包括)許多不規則性共聚物及煙樹脂。歐洲專利申請

五、發明說明(3)

案編號0 557 593 A2說明包裝膜含有(其中包括)煙樹脂及蠟。將不規則性聚丙烯提及為一種可能的蠟。

PVC代替膜係說明於，例如，美國專利編號5,112,674、5,132,074及5,460,861中。

發明之概述

在一個觀點中，本發明提供一種逆反射物件含有多個逆反射元件及包含有聚烯烴及煙樹脂混合物之膜，其中聚烯烴為半結晶型並具有適度結晶性及分子量，或聚烯烴為非晶形並具有充分高分子量，而充分的煙樹脂存在於混合物中，以便該膜大致為類似乙烯基。於本發明的一些具體實施例中，此膜為彈性體，而於其他具體實施例中此膜為非彈性體。在本發明另外的具體實施例中，此膜為順應的、適於懸垂的、或由手可線性變形的。在本發明再另外的具體實施例中，將此膜充分地定位所以此膜具有小於約1.1之變形率。

在另一個觀點中，本發明提供逆反射物件含有多個逆反射元件及包含上述混合物之核心及由不同材料製成的一或多層之多層膜。

本發明亦提供製造逆反射物件的方法包含步驟有：提供具有多個逆反射元件的逆反射構件、擠壓出含有上述混合物之層的膜、及將此膜貼至逆反射構件。

本發明提供具有類似乙烯基特徵及性能的逆反射物件。可將本發明的逆反射物件及方法修改以提供特定需要的物理性質於室溫(20°C)及高溫，且可提供使用現存塑化PVC

五、發明說明(4)

膜逆反射物件之可行的取代物。以目前材料價格，本發明相較於許多PVC膜，能夠令人滿意地降低原料成本。

圖式之簡單說明

圖1為一種暴露的鏡片逆反射物件之橫剖面圖。

圖2及圖3為一種密封的鏡片逆反射物件之橫剖面圖。

圖4為一種封裝的鏡片逆反射物件之橫剖面圖。

圖5為一種暴露的稜鏡型逆反射物件之橫剖面圖。

圖6為一種密封的稜鏡型逆反射物件之橫剖面圖。

圖7為一種封裝的稜鏡型逆反射物件之橫剖面圖。

圖8為一種捲起的招牌物件之分解橫剖面圖。

圖9a為一種彈性逆反射物件之橫剖面圖，由聯結圖8的裡襯構件至圖7之封裝的稜鏡型逆反射物件製成。

圖9b為另一種彈性逆反射物件之橫剖面圖。

圖10為有用於製造封裝的稜鏡型逆反射物件之層壓方法之側視圖。

圖11為說明對於聚烯烴及烴樹脂之不同混合物的 $\tan \delta$ 對溫度之曲線圖。

圖11a為說明對於三種塑化PVC樹脂之 $\tan \delta$ 對溫度之曲線圖。

圖12為說明對於幾種聚烯烴及烴樹脂混合物的儲存模數對溫度之曲線圖。

圖12a為說明對於三種塑化PVC樹脂之儲存模數對溫度之曲線圖。

圖13為說明對於幾種聚烯烴及烴樹脂混合物的張力模

五、發明說明(5)

數，於澆鑄膜或不同二軸方位比例之曲線圖。

圖14為說明對於幾種聚烯烴及烴樹脂混合物的變形率，於澆鑄膜或不同二軸方位比例之曲線圖。

圖14a為說明對於含有50：50聚烯烴及烴樹脂混合物的膜之應力-張力曲線，於澆鑄膜或不同二軸方位比例之曲線圖。

圖15為說明對於幾種聚烯烴及烴樹脂混合物的殘餘應力，於澆鑄膜或不同二軸方位比例之曲線圖。

圖16為說明對於幾種聚烯烴及烴樹脂混合物的張力回復，於澆鑄膜或不同二軸方位比例之曲線圖。

圖17為說明由聚烯烴及烴樹脂混合物製成的幾種膨脹膜之張力模數之曲線圖，於機械及橫切的方向測量。

圖18為說明由聚烯烴及烴樹脂混合物製成的幾種膨脹膜之變形率之曲線圖，於機械及橫切的方向測量。

圖19為說明由聚烯烴及烴樹脂混合物製成的幾種膨脹膜之殘餘應力之曲線圖，於機械及橫切的方向測量。

圖20為說明由聚烯烴及烴樹脂混合物製成的幾種膨脹膜之張力回復之曲線圖，於機械及橫切的方向測量。

圖21為說明對於聚烯烴及烴樹脂之混合物及對於塑化PVC的 $\tan \delta$ 對溫度及儲存模數對溫度之曲線圖。

圖22為說明對於含有安定劑的聚烯烴及烴樹脂之混合物於風化後在60°光澤的變化之曲線圖。

圖23為說明對於含有安定劑的聚烯烴及烴樹脂之混合物於風化後顏色變化之曲線圖。

五、發明說明(6)

圖24為說明對於聚烯烴及烴樹脂之不同混合物的 $\tan \delta$ 對溫度之曲線圖。

此等圖示，其為理想化，不按比例排列及僅意欲作為舉例用及非限制性。

詳細說明

在逆反射物件中的逆反射元件通常為珠狀(如透明玻璃或陶瓷球體)或微結構稜鏡(如頂角反射稜鏡或其他稜鏡的結構)。該元件通常經由一光徑逆反射入射光，包含通過該元件、自位於元件後以合作的光學關係之適當塗層(如金屬層)或其他界面(如空氣界面)反射、及返回通過元件並從那裡朝向光源。適當的逆反射物件包括暴露的元件、密封的元件、或封裝的元件類型之珠狀及稜鏡物件。暴露的鏡片逆反射物件之舉例性實例包括揭示於美國專利編號2,326,634(Gebhard等人)、2,354,018(Heltzer等人)、2,354,048(Palmquist)、2,354,049(Palmquist)、2,379,702(Gebhard)、及2,379,741(Palmquist)中者。密封的鏡片逆反射物件之舉例性實例包括揭示於美國專利編號2,407,680(Palmquist等人)、3,551,025(Bingham等人)、3,795,435(Schwab)、4,530,859(Grunzinger, Jr.)、4,664,966(Bailey等人)、4,950,525(Bailey)、5,064,272(Bailey等人)、及5,882,771(Klein等人)。封裝的鏡片逆反射物件之舉例性實例包括揭示於美國專利編號3,190,178(McKenzie)、4,025,159(McGrath)、4,663,213(Bailey等人)、5,069,964(Tolliver等人)、5,714,223(Araki等人)、

五、發明說明(7)

5,812,316(Ochi等人)及5,784,198(Nagaoka)。稜鏡型逆反射物件之舉例性實例包括揭示於美國專利編號5,138,488(Szczzech)、5,450,235(Smith等人)、5,614,286(Bacon等人)、5,691,846(Benson等人)、5,706,132(Nestegard等人)、5,714,223(Araki等人)、5,754,338(Wilson等人)、及5,914,812(Benson等人)。

圖1說明一種暴露的鏡片逆反射物件20含有具第一主要觀看表面13及相反的主要表面17之珠黏合層26。在本發明的一個具體實施例中，可將珠黏合層26由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成，並可攜帶多個透明珠22。此等珠子具有露出空氣的部分及於其上具有反射塗層24的對面半球體部分。如此之暴露的鏡片物件可能有用於，例如，作為衣服或鞋類用的反射裝飾及作為交通錐上的薄膜。

圖2說明一種密封的鏡片逆反射物件30其含有具觀看表面33之表面構件32及於其上具有黏著層36的對面主要表面37。透明珠22具有由表面構件32密封的第一個半球體部分，及由空間塗佈層35容納於相對於反射層34在合作位置的第二相對半球體部分。可將表面構件32由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。如此之密封的鏡片物件可能有用於，例如，作為公路信號或車牌用的反射薄膜。

圖3說明類似於圖2之一種密封的鏡片逆反射物件38，但是具有一透明表層塗膜39於其上。透明表層塗膜39，或表面構件32，可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。如此之密封的鏡片物件可能有用於，例如，公路信號、車牌或道

五、發明說明(8)

路標誌。

圖4說明一種封裝的鏡片逆反射物件40，其多層表面構件41具有觀看表面43、能夠承受風化的空氣暴露層42、核心層44、及能夠經由密封支架的式樣48黏至密封構件46之下層45。透明珠22具有第一個半球體空氣暴露部分，及具有反射層24於其上並嵌入密封構件46中的第二個相對半球體部分。密封構件46具有一主要表面47與觀看表面43對立。表面構件41、密封構件46及密封支架的式樣48形成多個封裝的氣室49環繞珠22的空氣暴露部分。核心層44、暴露層42或表面構件41的下層45可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。如此之封裝的鏡片物件可能有用於，例如，作為緊急標記(如海上生命安全用之海上的運用)上的反射表面及作為公路信號的薄膜。

圖5說明一種經反射器塗佈的稜鏡型逆反射物件50，含有具主要觀看表面53的多層表面構件51、能夠承受風化的空氣暴露層52、核心層54、及能夠黏至逆反射元件56之下層55。逆反射元件56具有微結構稜鏡面58，其可為未經塗佈或可具有光學反射塗層59於其上。可將逆反射元件56以多種方式形成，包括澆鑄光可硬化的漿體於適當的模子中，凹凸印刷熱可塑性膜，及其他對於熟悉本技藝者常見的技術。核心層54、暴露層52或表面構件51的下層55可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。暴露層52及下層55可彼此為相同或不同。如物件50之稜鏡型逆反射物件可能有用於，例如，反射的鞋類、反射的服裝、及作為公路信號用的

五、發明說明(9)

薄膜。

圖6說明類似於圖5之一種稜鏡型逆反射物件60，但是具有一下層65靠在光學反射塗層59上，因此保護其免於環境影響及包圍逆反射元件56。下層65、核心層54、暴露層52或下層55可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。暴露層52及下層55可彼此為相同或不同。如物件60之稜鏡型逆反射物件可能有用於，例如，反射的鞋類、反射的服裝、及作為公路信號用的薄膜。

圖7說明一種封裝的稜鏡型逆反射物件70之橫剖面圖，含有具主要觀看表面73的表面構件71、具逆反射元件75形成微結構表面的逆反射構件74、及具主要表面77的密封構件76。熟悉本技藝者將了解，可將密封構件76黏至微結構表面，或至逆反射構件74的內部，或至表面構件71以形成密封支架78環繞多個封裝的氣室79。表面構件71或密封構件76可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。逆反射構件74也可為所謂「提高的脊」構件如示於上面所提美國專利編號5,914,812中。如此稜鏡型逆反射物件可能有用於，例如，反射的鞋類、反射的服裝、及作為公路信號用的薄膜。

圖8說明一種具有表面構件81、逆反射構件82、密封構件83、纖維網85(包括多絲細繩86)及裡襯構件87之捲起的招牌80之分解橫剖面圖。於一個較佳具體實施例中，密封構件83與逆反射構件82(或若需要，與表面構件81)形成密封支架84以界定氣室89於稜鏡88後。當將招牌裝好，裡襯構件87及密封構件83概括纖維網85。表面構件81、密封構

五、發明說明(10)

件83或裡襯構件87可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。

圖9a說明一般類似於圖8之一種逆反射物件90之橫剖面圖，但是利用多層膜91取代裡襯構件87製造。多層膜91具有內密封層92、核心層93及外層94。內密封層92、核心層93或外層94可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。

圖9b說明一般類似於圖8之一種逆反射物件95之橫剖面圖，但是利用多層膜96、97及98分別取代表面構件81、密封構件83、及裡襯構件87，及利用不同密封支架建造術製造。多層表面構件96具有空氣暴露層99、核心層100及下層101。逆反射構件82具有稜鏡88。多層密封構件97具有經由密封支架88b黏合至下層101的黏合層102及能夠黏合至多層裡襯構件98的核心層103。裡襯構件98具有核心層104有可受風化的層105層壓至此。纖維網細繩86夾於封構件97及裡襯構件98之間。多層膜96、97及98的一或多層可由上述聚烯烴及烴樹脂混合物製成。

圖10說明藉由熱層壓製造具有多層膜106及逆反射構件107之彈性逆反射物件之一種方法。多層膜106具有密封層108、核心層109及可受風化的層110。密封層108及可受風化的層110可彼此為相同或不同。在製造密封支架111常見的熱形成技術中，將多層膜106及逆反射構件107通過圖案浮雕滾筒112及相對的滾筒113之間。在浮雕滾筒113上的圖案突出物114強迫密封層108進入逆反射構件107上部分的凹入處111。較佳將浮雕滾筒112的溫度保持足夠高以便持久的熱黏合形成於密封支架111。可將相對的滾筒113保持

五、發明說明(11)

接近室溫。視需要，可將密封層深深地推入逆反射構件107，於棱鏡基座底下，並進入下層(未示於圖10中)中。除了熱形成技術，可使用其他技術，如超音波焊接、無線電頻率焊接、熱融合、及反應焊接。

可將上述聚烯烴及烴樹脂混合物以一般類似於現存PVC膜的方式使用於逆反射物件中。然而，此混合物的物理性質於某些方面可被操縱，如下將更詳細地說明。因此，此混合物在逆反射物件中可模仿，或可能蓄意地不同於PVC的性能。部分混合物說明於2001年2月14日申請的同在申請中申請案序號09/783,356標題「塑化聚氯乙烯的取代」中，將其揭示以引用方式並於本文中。

我們已觀察到使用於本發明的一些混合物之測出物理性質在將混合物製備後短暫可變化。因此，我們較喜歡藉由形成混合物、加工它成為膜狀、而後等後至少再7至10天(更佳至少約1000小時)再進行物理性質測量。通常我們希望形成混合物，而後立即加工此混合物成為完成的膜。然而，因為使用於本發明中一些混合物物理性質變化的天性，在某些情況中可能希望形成混合物，等待適當時間以便混合物的物理性質到達理想的狀態，再加工混合物成為完成的膜。

與本發明有關所使用的用詞「似乙烯基」將使用來談論具有厚度約0.05至0.1毫米，如上述熟化至少7至10天的膜樣品特性。此特性可由手於室溫下評估。藉由將膜樣品置於拇指及食指之間並屈曲或用其他方式感覺膜樣品來偵測

五、發明說明(12)

其是否類似類似紙張厚度的塑化PVC膜樣品，可評估膜樣品以決定是否其大體上為似乙烯基。

使用於本發明中的部分混合物為「非彈性體」。藉由於膜樣品上做兩個間隔基準的標記，伸長此膜樣品直到基準的標記之間的長度加倍(或換言之，直到已將樣品伸長100%)，使伸長的樣品無限制放鬆(如在工作臺上)，並再5分鐘後測量基準的標記之間的長度，可評估膜樣品以決定是否其為非彈性體。對於非彈性體膜樣品，5分鐘後基準的標記之間的長度將會是原來長度的至少150%。對於本發明的一些混合物或方法，膜樣品將經歷更進一步的鬆弛，24小時後基準的標記之間的長度將會小於原來長度的150%。然而，如此的進一步鬆弛並非必須，對於本發明混合物及方法的較佳子集合，24小時後基準的標記之間的長度將維持為原來長度的至少150%。

本發明的一些具體實施例利用膜為順應的、適於懸垂的、可線性變形的、或此等特徵之任何組合之混合物。此等用詞將使用來談論具有厚度約0.05至0.1毫米，如上述熟化至少7至10天的膜樣品特性。此特性可由手於室溫下評估。藉由將一塊10公分正方的膜樣品拉緊並嘗試擠拇指穿過膜樣品，但不使膜樣品破裂，以決定是否至少有2公分深，大體上可在膜中做出符合拇指壓痕，及恰當將拇指移去後是否至少有1公分深的壓痕會維持，可評估膜樣品決定是否其大體上為「順應的」。藉由將一塊5毫米寬10公分長的膜樣品掛在水平伸長的食指上來偵測膜樣品末端是否垂直地懸

五、發明說明(13)

掛，可評估膜樣品決定是否其大體上為「適於懸垂的」。藉由抓住一塊1公分寬10公分長膜樣品的末端並拉開膜樣品的末端約5公分來決定膜樣品是否會變形而不發生可見的局部化變形之瓶頸或冷拉區，可評估膜樣品決定是否其大體上為「可線性變形的」。於F. Rodriguez所著的"聚合物系統的原理"199頁中(McGraw Hill, 1970)將線性變形進一步說明如下：「當我們拉開橡皮的整塊，我們以移動整塊相同比例移動此段的端點至新位置。」

視需要利用具有其他紙張厚度的膜樣品也可將上述特徵評估。熟悉本技藝者將了解若具有紙張厚度大於0.1毫米的膜樣品具有一或多項上述特徵，則具有紙張厚度約0.1毫米的膜將也可能如此。熟悉本技藝者也將了解本發明膜之理想紙張厚度將視目的的逆反射物件運用而變化，可利用具有許多紙張厚度的膜，包括其紙張厚度小於0.05毫米或大於0.1毫米的膜。

可使用許多聚烯烴類於本發明中。較佳的是，聚烯烴為具有至少兩個碳原子的單體聚合物或單體共聚物。用於本發明的聚烯烴類可包括多於一種結構遍及其鏈長度。例如，聚烯烴可包括立體規則等規或間規結構，以及非晶形、不規則性結構，或其組合。如同由霍雷的化學物質精裝字典(Hawley's Condensed Chemical Dictionary)(12版)中所定義，“等規”聚合物為當所有骨架鏈的原子在一個平面時，所有非骨架結構部分的原子基團同時位於骨架鏈原子之上或之下之結構者。如同由霍雷的化學物質精裝字典

五、發明說明(14)

(Hawley's Condensed Chemical Dictionary)(12版)中所定義，"間規"聚合物為當所有骨架鏈的原子在一個平面時，非骨架結構部分的原子基團以某種對稱及再現的方式位於骨架鏈原子之上及下之結構者。如同由霍雷的化學物質精裝字典(Hawley's Condensed Chemical Dictionary)(12版)中所定義，"不規則性"聚合物為當所有骨架鏈的原子在一個平面時，原子基團隨機排列於骨架鏈原子之上及下之結構者。一般了解，大體上不規則性聚合物為非晶形，並缺乏良好界線之結晶熔點。

高度立體規則等規或間規以及高度不規則性聚烯烴類皆不適於使用於本發明中。使用過度立體規則(高度結晶)聚烯烴將使得含有此聚烯烴的膜過度堅硬且無彈性，因此有損於理想的似乙烯基性能。除非聚合物的分子量充分大，利用過量非晶形聚烯烴類將使得含有此聚烯烴的膜過度柔軟且脆弱。因此聚烯烴應為充分半結晶性且有適當的分子量，或聚烯烴應為非晶形且應有充分高的分子量，所以由聚烯烴及烴樹脂製成的膜大致為如上述之似乙烯基。結晶性(在半結晶性材料的情況中)及分子量(在半結晶性或非晶形材料的情況中)所需程度部分將視使用的聚烯烴及烴樹脂相對量及類型而定。其也視是否使用定向而定，因為如同以下更加詳細地說明，對於一些混合物，使用定向將使用別的方法脆弱的混合物得以加工成大致似乙烯基膜。

使用於本發明的聚烯烴類包括聚乙烯類或聚丙烯類如乙烯及丙烯共聚物、混合等規性聚丙烯類、乙烯/丙烯共聚

五、發明說明(15)

物、乙烯/丙烯/1-丁烯三共聚合物、乙烯/丁烯共聚合物(如乙烯/1-丁烯共聚合物)、乙烯/己烯共聚合物、乙烯/辛烯共聚合物、乙烯/丙烯酸甲酯及乙烯/苯乙烯共聚合物。較佳的聚烯烴類包括已知為“彈性的聚烯烴”(“FPO”, Flexible Polyolefin)或“熱塑聚烯烴”(“TPO”, Thermoplastic Polyolefin)合金者,如REXFLEX™ FPO 100、200及300系列聚丙烯類及REXFLEX™ WL230聚丙烯類(以前可購自亨斯邁公司(Huntsman Corp.))、ADFLEX™熱塑聚烯烴及聚丁烯1710A(來自Basell Polyolefins)、ATTANE™、AFFINITY™及INDEX™乙烯共聚合物(來自道化學品公司(Dow Chemical Co.))、EASTOFLEX™不規則性聚丙烯或丙烯/乙烯共聚合物(來自伊士曼化學產品(Eastman Chemical Products))、ENGAGE™聚烯烴(來自杜邦道彈性體(DuPont Dow Elastomers))、EXACT™乙烯共聚合物如D201至9018系列共聚合物(來自艾克森化學產品(Exxon Chemical Products))、“EOD”系列間規聚丙烯如EOD 9628, “類型 4280”經改質的聚丙烯及Z9470丙烯/乙烯共聚合物(來自芬娜油及化學公司(Fina Oil and Chemical Co.))、VESTOPLAST™乙烯/丙烯/丁烯共聚合物(來自迪高沙-赫司斯(Degussa-huls)公司的子公司Creanova Inc.), 及其混合物。

可將許多烴樹脂用於本發明中。適當的烴樹脂有脂肪族、芳香族或混合的脂肪族及芳香族結構。一般烴樹脂將含有某些程度之不飽和性。然而,可將烴樹脂完全或部分氫化以便改變不飽和的程度及烴樹脂的其他性質如其Tg或其

五、發明說明 (16)

熱氧化安定性。也可將聚合反應條件或其他製程參數改變以改變樹脂性質如顏色、分子量、熔化黏度等。適當的煙樹脂包括PICCO™、PICCODIENE™及PICCOVAR™系列之芳香族煙樹脂(如PICCO 1104、2100、5120、5140、6085及6100、PICCODIENE 2215、及PICCOVAR AP10及AP25)、PICCOTAC™及PICCOPALE™系列之脂肪族煙樹脂(如PICCOTAC 95及115、及PICCOPALE 100)、ADTAC™系列之液體脂肪族煙樹脂(如ADTAC LV)、HERCOTAC™、MBG™及PICCOLYTE™系列之混合的芳香族及脂肪族煙樹脂(如HERCOTAC AD1115、AD4100、1148及1149、MBG223、及PICCOLYTE HM90、HM106及C135)、REGALITE™、REGALREZ™及“DCPD”(二環戊二烯)系列之部份或完全氫化後的煙樹脂(如REGALITE V1100、V1120、V3100、V3120、R1090、R1100、R1125、R5100、R7100S、T1090、T1105、T1125及T1140、及REGALREZ 1018、1085、1094、1126、1128、1139、3102及6108)、HERCOLITE™、KRISTALEX™、PICCOTEX™、PICCOLASTIC™及ENDEX™系列之苯乙烯或甲基苯乙烯”純單體”煙樹脂(如KRISTALEX 1120、3070、3085、3100、3115及5140、PICCOTEX 75、LC、100及120、PICCOLASTIC A5、A75及D125、ENDEX 155及160、及HERCOLITE 240及290)及PICCOLYTE™系列之萘烯樹脂，其所有皆可購自大力士公司(Hercules Inc.)、ARKON™煙樹脂(來自荒川化學公司(Arakawa Chemical))、煙樹脂(來自亞利桑那化學公司(Arizona Chemical Co.))、ESCOREZ™煙樹脂(來自艾克森化學產品(Exxon Chemical

五、發明說明 (17)

Co.))、煙樹脂(來自弗格森及孟思(Ferguson & Menzies))、WINGTACK™煙樹脂(來自固特異化學(Goodyear Chemical))、CLEARON™煙樹脂(來自麗子祐史株式會社(Yasuhara Yushi Kogyo))、及其混合物。

應使用充分的煙樹脂以致於由此材料製成的膜大體上如上述為似乙烯基且非彈性體。煙樹脂的需求量部分視使用的聚烯烴的量及類型以及煙樹脂的類型而定。作為一般的規則，混合物含有至少約5重量%，更佳至少約10或甚至20重量%，及最佳自約30重量%至約60重量%煙樹脂為較佳。於較高煙樹脂含量(如大於約50重量%)，及視使用的材料而定，未定位或僅稍微定位的膜可能呈現不良(如脆弱)機械性質。然而，含有如此較高煙樹脂含量的膜利用充分高定位比例(如3×3或更大)定位的膜將具有改善的機械性質。用詞“定位比例”意指伸展後膜樣本的長度比相同的樣本在伸展前的長度。以如“3×3”格式指定的定位比例意指二軸的定位其中指示的定位比例為在各兩個(通常為垂直)方向上。

較佳的是，聚烯烴及煙樹脂的混合物為“可相容的”。由此意指在室溫利用肉眼觀察時，混合物不呈現總相分離。當混合物呈現單一Tg或單一熔點，或當由混合物製成的膜不含有不連續相區域(除了聚烯烴的晶粒)也可將可相容性認為是存在，具有直徑大於約100奈米，更佳不大於約20奈米，由利用掃描式電子顯微鏡測量。因此由混合物形成的膜樣品將大致為澄清(如透明)及大致無顯著薄霧或其他

五、發明說明(18)

總相分離的證據。然而，混合不一定需要為完全可相容。在某些情況中，部分可互溶的混合物可能比完全可相容的混合物為佳，因為部分可互溶的混合物可呈現小的二級T_g峰，因而相較於完全可相容的混合物可具有變寬的使用溫度(如增加的低溫彈性)。在某些情況中，部分可互溶的聚烯烴混合物，其本身呈現一些不相容性的證據，當將其與一或多種烴樹脂混合時，將呈現降低的不相容性。

對於某些運用，本發明的物件形成順應的膜。如上述藉由手，或藉由施予圓形膜至150毫米直徑半球體心軸，可將順應性評估。較佳的是，對於順應的膜，可將至少100毫米直徑，更佳至少120及最佳至少140毫米直徑的膜樣品於室溫下運用至心軸而不起皺。

對於某些運用，本發明的物件形成適於懸垂的膜。如上述藉由手，或藉由測量張力模數，可將適於懸垂性評估。張力模數為物件堅硬度的一種測量。市面上可購得的塑化PVC材料的張力模數不同，但是對於高級塑化PVC，張力模數通常範圍於室溫為約100及1000 MPa。利用如以下實例2中所述的伸長至斷裂測試，可將張力模數評估。使用於本發明中的聚烯烴及烴樹脂混合物希望具有充分低的張力模數，以至於由混合物製成的膜將表現如同塑化PVC。在充分高的定位比例以上(如大於約2×2或3×3定位)，定位傾向於增加定位的混合物之張力模數。然而，當與聚烯烴單獨比較時，混合物的張力模數傾向於在低溫較堅硬(更高模數)及在高溫更柔軟(更低模數)。此等特性幫助製造膜，其具

五、發明說明 (19)

有類似溫度相關表現之塑化PVC膜之張力模數。例如，藉由製作煙樹脂及定位比例之量，可將本發明的混合物用來製造薄膜，其在室溫為充分堅硬，以便可將其輕易地運用至一基材上，同時在稍微升溫時(如以加熱槍加熱此膜)為充分地順應，以便可將膜慢慢的做好成為與基材中表面不規則物(如鉚釘及皺狀於卡車面板的側面上)符合。此等特性為非常需要於使用於一些逆反射物件(如用於帆布覆蓋的卡車之反射紙)的膜，利用其他聚合物或聚合物混合物非常難以模仿。如此膜之感受到的堅硬度將正比於其張力模數及膜厚度的三次方。較佳的是，在室溫下測量，混合物具有張力模數小於約1400 MPa，更佳的是於約10 MPa及約700 MPa之間，更佳的是於約300及約650 MPa之間。

對於某些運用，本發明的物件形成如上述用手可線性變形的膜。可線性變形的表現可以不同方式表示特點。例如，物件的屈伏表現可利用應力-張力測驗測量，如使用於實例2中及示於圖14a中。通常而言，屈伏點為應力值，於此再進一步給予張力時，物件經歷顯著的整形變形。在非線性變形中，將屈伏點在應力-張力圖中表示為第一點，其中發生張力增加而不增加應力。此典型代表在應力-張力曲線中局部最大值，恰為樣品開始經歷局部非均勻伸長。於圖14a中的曲線140顯示非線性變形。點143為曲線140觀察到的屈伏點。在線性變形中，應力-張力曲線通常不呈現局部最大值，而是呈現在變形全程期間增加的應力。通常，如此曲線將在某程度之張力呈現深刻的改變於斜率。通常將

五、發明說明(20)

此轉折點認為是可線性變形材料的屈伏點。於圖14a中的曲線142顯示線性變形。點146為轉折點並認為是曲線142的屈伏點。

屈伏應力為在觀察到或視為屈伏點時的應力。對於非線性變形，拉扯應力為恰於觀察到的屈伏點之後於應力上局部的極小值。於圖14a中點143的垂直高度顯示曲線140的屈伏應力而點144的垂直高度顯示曲線140的拉扯應力。對於線性變形，在視為屈伏點之後於應力上無局部的極小值，因此無拉扯應力。

屈伏張力為在觀察到或視為屈伏點時的張力。對於非線性變形，拉扯張力為觀察到的屈伏點之後應力再度等於屈伏應力時的張力。於圖14a中點143的水平寬度顯示曲線140的屈伏張力，而點145的水平寬度顯示曲線140的拉扯張力。對於線性變形，在視為屈伏點之後於張力上無局部的極小值，因此無拉扯張力。

“頸縮指數”為拉扯張力對屈伏張力的比例，為大於或等於一的數目。對於線性變形，將頸縮指數視為等於一。

“變形指數”為拉扯應力對屈伏應力的比例，為大於或等於一的數目。對於線性變形，將變形指數視為等於一。

頸縮指數及變形指數兩者皆作為變形非均勻度的測量。可使用任一指數來描繪材料的特性。於隨後的說明中，我們將集中在變形指數。隨著變形指數接近一，物件的變形變得更加線性。市售塑化PVC材料的變形指數不同，但對於高級塑化PVC，變形指數通常於室溫範圍為約1.0至約1.1

五、發明說明(21)

之間。使用於本發明的聚烯烴及烴樹脂混合物希望具有足夠低的變形指數以便由此混合物製成的膜會呈現線性變形。加入烴樹脂至聚烯烴傾向於增加混合物的變形指數，定位傾向於降低定位的混合物之變形指數。此等特徵幫助製造具有模仿塑化PVC膜的線性變形表現之變形指數之膜。對於逆反射膜，達到線性變形性質為特別困難且特別重要。例如，當延伸有圖案的逆反射膜至不規則表面上時，應不將圖案嚴重地扭曲且應將圖案打算有的視覺外觀保留。藉由製作烴樹脂量及定位比例，可將本發明的混合物用來製造線性變形的膜同時保持理想黏彈反應之高應力鬆弛及低張力復原。此表現幫助製造類似於塑化PVC膜呈現的停頓伸張手性質及永久固定特徵的膜。對於逆反射膜此等特徵為非常希望，且利用其他聚合物或聚合物混合物非常難以模仿。較佳的是，混合物具有變形指數小於約1.2，更佳小於約1.1，最佳為等於至約1.0。

對於某些運用，本發明的物件形成展現“停頓伸張”特徵。由停頓伸張，我們意指當將本發明的逆反射物件伸張超過其屈伏點，其將會平均地變形，在去除應力時將大致保持其變形後的結構並呈現極小的復原。也可藉由首或藉由利用儀器評估停頓伸張性能。當利用儀器，傳統上可將停頓伸張藉由測量殘餘應力及張力復原值作為特徵。殘餘應力及張力復原兩者皆為時間-及溫度-相關的材料性質。殘餘應力為測量已經伸長100%(100%張力)且維持於伸長點一分鐘的物件保留的應力。張力復原為時間-及溫度-相關

五、發明說明(22)

之伸長的物件於應力鬆弛時回到其原始長度之程度測量。市售塑化PVC材料的殘餘應力及張力復原值不同，但對於高級塑化PVC，殘餘應力通常60秒後於室溫範圍為約3至約10 MPa之間，而張力復原通常24小時後於室溫範圍為約65至約98%之間。使用於本發明的聚烯烴及烴樹脂混合物希望具有選定的殘餘應力及張力復原值以便由此混合物製成的膜會表現類似塑化PVC膜。對於本發明的膜之概括而言，殘餘應力及張力復原值將獨立地變化。換言之，造成殘餘應力值增加的變化常常(但非永遠)造成張力復原值降低。然而，吾人已發現加入烴樹脂至聚烯烴以非直線方式改變混合物的鬆弛特性。在較低烴樹脂加入程度時，當定位比例增加時，殘餘應力增加。然而，在充分高烴樹脂加入程度及充分高定位比例時，隨著烴樹脂含量增加殘餘應力降低。張力復原傾向於隨著烴樹脂加入程度增加而降低。此特性定幫助製造具有接近地模仿許多塑化PVC膜特性之殘餘應力及張力復原值組合之膜。對於在逆反射物件中的膜，此等特徵為非常希望，且利用其他聚合物或聚合物混合物非常難以模仿。較佳的是，混合物60秒後於室溫具有殘餘應力小於約20 MPa，更佳小於約15 MPa，最佳小等約5 MPa。較佳的是，混合物24小時後於室溫具有張力復原小於約80%，更佳小於約60%，最佳小於約40%。

作為用於取代PVC於預期用途中的一般規則，應將聚烯烴、烴樹脂、任何選擇加入的材料及混合物的製程條件選擇以提供逆反射物件在預期使用溫度時，逆反射物件的性

五、發明說明(23)

質會類似或改善利用PVC製成的類似逆反射物件之性質。用詞“預期使用溫度”意指於使用期間(如塗佈至基材後)通常逆反射物件將會暴露至的溫度範圍。在許多情況中，預期使用溫度將會是室溫。然而，可將逆反射物件暴露至相當高於或低於室溫的預期使用溫度，如當將逆反射物件塗布至戶外的基材，或受到長期於戶外條件的暴露(如一年或以上)。熟悉本技藝者將了解由於廣泛多變的可能預期用途及使用溫度，選定的性質可廣泛地不同於類型及大小兩者。例如，於室溫，本發明的逆反射薄片裡襯較佳具有張力模數約10至約1000 MPa，更佳約15至約100 MPa。在預期使用溫度，本發明的一些較佳逆反射物件當利用ASTM D882-95A評估時，也具有伸長至斷裂於至少約80%，更佳至少約200%。

使用於本發明的混合物具有比典型軟PVC膜佳的不阻塞性質(即能夠形成可自身纏繞而後展開而不黏至相鄰膜層的膜之能力)。此有助於含有使用於本發明的混合物之逆反射物件的滾動製程(即利用捲筒在滾筒上纏繞及視情況展開及在纏繞，於大致連續的基本上之製造)。

如上註明，可使用多層膜於本發明中。例如，膜可具有包含有聚烯烴及烴樹脂的核心及一或多由不同聚合材料製成的額外(如皮膚)層。額外層可提供理想表面、整體或光學性質如黏著促進、黏性釋放、增加阻塞的抗力、或改善性質如墨水接受能力、擦拭能力、可洗滌性、可焊接性、耐候性、耐刮或磨損性、耐溶劑性、耐石刻性、或光處理

五、發明說明 (24)

(如光散射、反射、折射、極化、上光、抗反射、或染色)。
。使用額外層可有具於降低含有混合物的逆反射物件的總體成本。額外層可彼此相同或不同。當融化加工本發明的多層膜，相鄰層中的材料不需要完全化學或物理可相容或完全符合，特別是關於融化黏度，雖然若需要其可為符合。因此雖然在相鄰聚合流動層中的材料可具有相對融化黏度(其黏度比例)於範圍約1:1至約1:2，其不需具有如此接近符合的融化黏度。寧可，在相鄰聚合流動層中的材料可具有相對融化黏度於至少約1:5，可能高達至約1:50。

在製造多層膜的較佳方法中，同時將層形成，於融化狀態連接，而後冷卻。亦即，較佳的是，將層大致同時地融化加工，更佳的是，將層大致同時地共同擠出。以此方式形成的膜擁有統一的結構並具有許多有用的應用。如此之多層膜具有至少2層之結構，更佳至少3層。若需要，也可將多層膜之層分別地形成而後層壓在一起，或可將一層形成為移動的織物，之後的層再固定於其上。可以不同的方式將染色的額外層形成，如藉由加入染料至額外層或藉由塗佈墨水或其他適當的著色劑至額外層的表面。層也可為分開的層如保護上層或可移去的層如釋放襯裡。

代表性額外層材料包括乙烯/醋酸乙烯共聚物如可購於商品命名為ELVAX™者(來自杜邦(E. I. DuPont de Nemours, Inc.))、改質之乙烯/醋酸乙烯共聚物如可購於商品命名為BYNEL™者(來自杜邦(E. I. DuPont de Nemours, Inc.))(如BYNEL 3101 丙烯酸酯-改質之乙烯醋酸乙烯具有18重量%醋酸乙烯含量

五、發明說明 (25)

，及BYNEL 3860酐-改質之乙烯醋酸乙烯)、乙烯及丙烯酸甲酯之共聚物如可購於商品命名為POLY-ETH 2205 EMA™者(來自Gulf Oil and Chemicals Co.)、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物如可購於商品命名為SURLYN™者(來自杜邦(E. I. DuPont de Nemours, Inc.))、馬來酸酐改質之聚烯烴類及聚烯烴類之共聚物如可購於商品命名為MODIC™者(來自三菱化學公司(Mitsubishi Chemical Co.))、含有勻相分散的乙烯基聚合物的聚烯烴類如可購於商品命名為VMX™者(來自三菱化學公司(Mitsubishi Chemical Co.))(如FN-70，一種以乙烯/醋酸乙烯為基本的產品，其含有50%之全醋酸乙烯含量，及FN-70一種以乙烯/醋酸乙烯為基本的產品，其含有分散的聚甲基丙烯酸甲酯並具有醋酸乙烯含量23%及甲基丙烯酸甲酯含量23%)、來自B.P.化學公司的POLYBOND™(認為是以丙烯酸接枝的聚烯烴)、來自量子化學品公司(Quantum Chemicals, Inc.)的PLEXAR™(認為是以官能基接枝的聚烯烴)、乙烯及丙烯酸的共聚物如可購於商品命名為PRIMACOR™者(來自道化學公司(Dow Chemical Co.))、乙烯及甲基丙烯酸的共聚物如可購於商品命名為NUCREL™者(來自杜邦(E. I. DuPont de Nemours, Inc.))、乙烯及甲基丙烯酸酯的共聚物如可購於伊士曼化學公司(Eastman Chemicals, Inc.)者、含有乙烯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯之三共聚合物如可購於商品命名為LOTADER™ AX 8900者(來自Elf Atochem North America)、及熱塑聚胺基甲酸酯如可購於商品命名為MORTHANE™ PN09-200者(來自摩頓

五、發明說明 (26)

化學公司(Morton Chemicals, Inc.))。

可將聚烯烴及烴樹脂的混合物與許多助劑結合，包括填料、染劑、色素、成核劑、塑化劑、抗氧化劑、防燃劑、UV安定劑或吸收劑、熱安定劑、及製程助劑如擠出助劑及潤滑劑。例如，可將白土、水合矽土、矽酸鈣、矽鋁酸、及細微鎔爐及熱碳黑加入以增加黏著強度及堅硬度。可將扁平狀的色素及填料，如雲母、石墨、及滑石加入以增加酸及化學耐受度及降低氣體滲透性。可將不同助劑加入以給予或改良性質如墨水接受能力、擦拭能力、可洗滌性、及利用如RF、HF、熱或超音波能量之可焊接性。也可使用色素、填料及染料來改良混合物的光學性質如顏色、不透明及光澤。其他填料可包含玻璃或聚合珠或泡狀物、金屬顆粒、纖維等。典型而言，將使用色素及填料之量基於混合物總重量為約0.1至約50重量%。同樣地，可將助劑加入至使用於本發明逆反射物件中的任何額外層中。

可將交聯劑如多官能基丙烯酸酯、二苯酮、二苯酮的衍生物、及經取代的二苯酮如丙烯醯二苯酮加入至使用於本發明中的一些混合物，可用來改善混合物的性質如耐溶劑性、線性變形特徵或張力模數。此交聯劑較佳並非熱活化，而是由電磁輻射源活化，如紫外光或電子束輻射。若使用交聯劑，典型將其基於混合物總重以約0.01至約5.0重量%之量加入。也可將交聯劑加入至使用於本發明逆反射物件中的任何額外層中。

可將防燃劑加入以改善對火焰起始或火焰延燒的抗力

五、發明說明 (27)

。實例包括溴化的芳族化合物如十溴二苯醚、銻化合物如三氧化銻或五氧化銻、氫氧化鋁、說明於世界專利 99/28128 中的防燃劑、及防燃劑聚乙烯濃縮，可購於商品命名為 PE 濃縮 1 Nat-2P-W (來自 M. A. Hanna Corp.，其含有溴化胺化合物、三氧化銻及聚乙烯聚合物之防燃劑混合物)。若使用，典型將防燃劑基於混合物總重以約 1 至約 50 重量%之量加入。也可將防燃劑加入至使用於本發明逆反射物件中的任何額外層中。

可使用抗氧化劑、紫外光吸收劑 (UVAs) 或安定劑來改善加工或保護避免由紫外光或熱引起的環境老化。適當的抗氧化劑包括阻礙的酚類及阻礙的亞磷酸鹽。適當的 UVAs 包括苯甲酮、苯并三唑及苯并呋喃基酮。適當的安定劑包括自由基清除劑 (如阻礙的胺類及阻礙的苯甲酸酯) 及過氧化氫分解劑 (如阻礙的胺類及磷酸鹽類)。典型而言，將抗氧化劑、UVAs 及安定劑基於混合物總重以約 0.1 至約 5.0 重量%之量使用。也可將抗氧化劑、UVAs 及安定劑加入至使用於本發明逆反射物件中的任何額外層中。

可將聚烯烴及烴樹脂與任何選擇的助劑之混合利用任何造成大致均勻的成分分布之方法來進行。適當的方法包括融化混合、溶劑混合、物理混合及共同擠出。適當的混合設備可輕易地取得，對於熟悉本技藝者為熟悉。

利用已知於本技藝中之不同類型的設備及許多融化加工技術 (典型為擠出技術) 可由混合物將膜製成。如此之設備及技術係揭示於，例如，美國專利編號 3,565,985 (Schrenk 等

五、發明說明 (28)

人)、5,427,842(Bland等人)、5,589,122(Leonard 等人)、5,599,602(Leonard 等人)、及5,660,922(Herridge等人)中。例如，可使用單一或多-管印模、噴絲頭、滿月入料滑輪組(如說明於路易斯等人之美國專利編號5,389,324中)，或其他類型融化加工設備，視希望的層數及擠出的材料類型而定。也可使用將膜分裂成多個個別的次膜，而後彼此交疊以增加最終膜中的層數之層倍加器。

視需要可將層使用來增強本發明的多層逆反射物件中層間的黏性。有用於此層的材料包括，但不限於，上面所提許多額外層材料。

可將膜澆鑄或擠出(視情況藉由溶劑的幫助)於適當的收集器並使用。視需要，可將膜進一步加工，利用，如研光、表面處理、之後的塗佈步驟、或其他對於熟悉本技藝者為熟悉的加工技術。對於某些運用，較佳使用前將膜定位(如伸長)以便改變形成的膜之機械性質。適當的定位設備可輕易地取得，對於熟悉本技藝者為熟悉。可進行單軸或雙軸定位，利用一或多伸長步驟及一或多伸長溫度。對於機械伸長，較佳將伸長實施於介於混合物的 T_g 及 T_m 之間的溫度，藉由利用適當的縱長的或橫貫的方向伸長裝置伸長此膜。可將此等裝置依序或同時操作。對於膨脹的膜，較佳將定位實施於接近或高於混合物的 T_m 之溫度，藉由膨脹膜之管子以增加管子的直徑。

視情況定位步驟之後可將膜於選定的溫度(通常於混合物熔點以下)熱處理，以便提供改善的大小安定性。可使用

五、發明說明 (29)

任何適當的熱處理及熱處理方法。較佳熱處理期間將物件約束。例如，可將膜在定位後通過受熱室。

通常膜具有厚度約25微米至約500微米。視希望的運用而定，也可使用厚度小於25微米或大於500微米。

視需要，可將一或多功能性層塗佈至膜上。例如，可將黏性層塗佈至膜的至少一個主要表面。可將黏性層藉由壓力、熱、電磁能、溶劑或其任意組合活化並可具有許多化學組成份。適當的膠黏劑可基於，例如，聚(α 烯烴)、嵌段共聚物、丙烯酸酯、橡膠/樹脂、或矽酮。可將膠黏劑以習見塗佈重量(如0.0001至0.02克/平方公分)利用合習見塗佈裝置如旋轉桿印模、狹縫印模或凹版印刷滾筒塗佈。也可使用其他功能性層。因此，例如，可使用墨水接受層、研磨層、逆反射或其他光處理層、感光層、釋放層或其他功能性層。可將膜表面處理(如以化學初級塗佈、防火處理、冠狀清除處理，或其他對於熟悉本技藝者為熟悉的表面處理)，以便增加其上功能性層的黏性。

本發明逆反射物件之其他特徵(如厚度、材料、折射率、密封形式等)，若未已於上面提到，將會是對於熟悉本技藝者為熟悉。

本發明的物件有許多用途，包括反射性鞋類(如運動鞋)、服裝(如外套、運動衫、短袖圓領汗衫、運動套裝等)、安全服(如防護背心、帽子、褲子及手套)、防汗帶(如手圈及腕套)、任何前述之滾邊或裝飾品等。

於下列實例中進一步說明本發明物件的性質。除非另外

五、發明說明 (30)

指明，所有份數及百分比皆以重量為單位。

實例 1

利用 BRABENDER™ 混合頭 (C. W. Brabender Instruments Inc.) 將基於 REXFLEX WL 203 聚丙烯 FPO (Huntsman Corp.) 及 PICCOLYTE C135 萘烯烴樹脂 (Hercules Inc.) 的混合物之數種混合物調配成 70%、60%、50% 或 40% 聚萘烯烴含量及 30%、40%、50% 或 60% 烴樹脂含量。將不含有烴樹脂的控制組組合物及混合物於 180°C 及旋轉速度 100 rpm 混合 3 分鐘。而後將調配好的控制組組合物及混合物利用已經將壓盤加熱至 180 至 200°C 的液壓壓榨機壓成大約 0.5 至 1 毫米厚的膜。將壓平的膜自受熱的壓盤取出並立即再插入第二個壓榨機中水冷的壓盤之間並置於壓力下以冷卻膜。膜的手工操作說明膜具有似乙烯基的感覺，且為非-彈性體、順應的及適於懸垂的。含有 30% 或 40% 烴樹脂的混合物由手也為可線性變形。雖然此膜由手以低伸長率為可停頓伸張，其由手以高伸長率為可撕破的。此等特徵接近地類似典型塑化 PVC 膜。

將膜的動力機械性質於 7 至 10 天後利用 RHEOMETRICS™ 固體分析儀以 1 赫茲及名張力 0.1%，利用自 -60°C 至 80°C 以 3°C/分鐘增加的溫度掃描測量。

於圖 11 中的曲線 112、113、114、115 及 116 顯示形成的動力機械分析 (DMA, dynamic mechanical analysis) 曲線說明對於 100% 聚丙烯 (曲線 112) 及對於含有 30%、40%、50% 及 60% 烴樹脂的混合物 (分別為曲線 113、114、115 及 116) 之 Tan δ 對溫度關係。隨著烴樹脂含量增加，玻璃轉移溫度

五、發明說明 (31)

(Tg)系統地增加，由Tan δ 峰位置的偏移可證明。各混合物的單一Tg指示混合物為可相容的且可互溶的。於圖11a中的曲線117、118及119說明對於三種代表性塑化PVC樹脂Tan δ 對溫度DMA結果。此等樹脂具有不同Tg值，其可輕易地藉由選擇適當的聚烯烴及烴樹脂混合物而模仿。此促進符合或模仿PVC膜的溫度相關性能。

於圖12中的曲線122、123、124、125及126顯示對於100%聚丙烯(曲線122)及對於含有30%、40%、50%及60%烴樹脂的混合物(分別為曲線123、124、125及126)之儲存模數。於圖12a中的曲線127、128及129說明對於三種代表性塑化PVC樹脂之儲存模數。如圖12中所示，增加烴樹脂的比例造成混合物室溫儲存模數也增加。此促進符合或模仿PVC膜的儲存模數性能及“手”。增加烴樹脂的比例也造成混合物高溫儲存模數降低(如在60°C至70°C)。如上所述，此後者效果可幫助由此等混合物製成的膜之運用於不規則表面，因為可使用熱來烘(軟化)膜成為與如此的表面順應。含有60%烴樹脂的混合物確實於高溫比示於圖12a中曲線之比較PVC膜具有較佳的順應性。

實例2

利用254毫米寬3層CLOEREN™共擠出葉片印模，水冷澆鑄滾筒及下游纏繞設施將幾個3層膜製造。將含有60%、50%或40%之REXFLEX WL203 FPO聚烯烴及40%、50%或60%PICCOLYTE C135 萘烯烴樹脂之混合物於34毫米BERSTORFF™共-旋轉耦合螺旋擠出器中混合並入料至印模

五、發明說明(32)

的中心層。將印模的兩個表層以ELVAX™3134(DuPont Co.)具有12.0%醋酸乙烯含量及8.0融化流動指數的聚(乙烯-共-醋酸乙烯)入料，自兩個獨立單一螺旋擠出器運送。將來自此三個擠出器的流速調整使得表層為總膜的各15%而中心層為總膜的70%。將澆鑄滾筒冷卻至23°C。自各個混合物澆鑄0.08毫米厚及0.8毫米厚。使用較厚的膜來製備雙軸伸長的膜，溫度為75°C，伸長速率為100%/秒。將所有的伸長以同時的方式完成以製備具有2×2、3×3、4×4、及6×6平衡拉扯比例。

膜的手工操作說明膜具有似乙烯基的感覺，且為非-彈性體、順應的、適於懸垂的及用手可線性變形。雖然此膜由手以低伸長率為可停頓伸張，其由手以高伸長率為可撕破的。膜具有大致等向的性能，亦即，其物理性質基本上相同於膜的平面上兩個直角的各方向(以此情況中，在定位的兩個方向)。

將薄澆鑄膜(0.08毫米)及雙軸伸長的膜之機械測試於7至10天後，利用張力至斷裂測試、應力鬆弛測試、及張力復原測試進行。

利用張力至斷裂測試得到張力模數及變形指數，其係如下列進行。將具有寬度12.7毫米之膜樣品置於張力測試器於表長度50.8毫米。將張力測試器以十字頭速度25.4毫米/分鐘(50%/分鐘)操作至1%張力，而後以305毫米/分鐘(600%/分鐘)操作直到樣品斷裂。將張力模數紀錄為0.5%及1%張力之間的橫切模數。將變形指數紀錄為屈伏應力對

五、發明說明 (33)

拉扯應力的比例。

利用應力鬆弛測試得到殘餘應力及張力復原，其係如下列進行。將具有寬度12.7毫米之膜樣品置於張力測試器於表長度50.8毫米。將兩個基準的標記置於分開50.8毫米於樣品上。將張力測試器以十字頭速度305毫米/分鐘(600%/分鐘)操作至100%張力，所以基準的標記分開101.6毫米遠。將樣品維持於100%張力60秒並記錄殘餘應力。將樣品自張力測試器取出，於室溫下24小時使其在桌上回復無限制。將基準的標記之間新的長度紀錄，張力復原計算為當樣品於桌上回復損失之原始張力百分比。

對於澆鑄膜及雙軸伸長的膜之數據可見於圖13、14、15及16中。圖13顯示對於含有40%、50%及60%煙樹脂的混合物(分別為曲線134、135及136)之張力模數對伸長比例。加入煙樹脂至聚烯烴增加混合物的張力模數。在充分高的定位比例以上(如高於傾向於發生於大約2×2或3×3定位的極小或屈折點)，增加的定位也增加定位的混合物之張力模數。然而，張力模數受煙樹脂含量比受伸長比例更有力地影響。由含有60%煙樹脂的混合物伸長4×4或6×6得到約620至約700 MPa之張力模數值。在60%煙樹脂含量，以較低伸長比例雙軸伸長的膜易於破碎發生於屈伏之前。當雙軸伸長的比例增加至3×3及以上，此等膜變成更加易延展及在屈伏點實現後延長。因此，雖然含有60%煙樹脂澆鑄或雙軸伸長至2×2的膜為易碎的，類似的膜雙軸伸長至3×3、4×4及6×6證明分別於斷裂時伸長283%、211%及163%。

五、發明說明(34)

圖14a顯示由含有50%煙樹脂的混合物製備分別澆鑄(曲線140)或伸長2×2(曲線141)或3×3(曲線142)的膜樣品之應力-張力曲線140、141及142。曲線140呈現非線性變形。於圖14a中的曲線141及142顯示增加的較大程度之線性變形。如上面所提到，點143為曲線140觀察到的屈伏點。點146為轉折點並認為是曲線142的屈伏點。於圖14a中點143的垂直高度顯示曲線140的屈伏應力而點144的垂直高度顯示曲線140的拉扯應力。於圖14a中點143的水平寬度顯示曲線140的屈伏張力，而點145的水平寬度顯示曲線140的拉扯張力。

圖14顯示出對於含有40%、50%及60%煙樹脂的混合物(分別為曲線147、148及149)之變形指數對伸長比例。加入煙樹脂至聚烯烴傾向於造成澆鑄膜中的非線性變形。但是隨雙軸伸長比例增加，變形指數降低並在適當的高伸長比例時接近1.0(完全線性變形)。因此可將變形指數控制於1.0，即使在最高煙樹脂含量。此等最高煙樹脂含量材料為重要的，因為其也證明最佳停頓伸長(順應的)特性，如圖15及16中顯示。例如，對於60%煙樹脂材料伸長至6×6，殘餘應力為10.7 MPa而24小時張力復原為49%(見圖15中的曲線156及圖16中的曲線166)。

實例3

利用具有名直徑約62毫米之3層輪狀印模將幾個3層膨脹膜製造。將含有60%、50%或40%之REXFLEX WL 203 FPO聚烯烴及40%、50%或60% PICCOLYTE C135萘烯烴樹脂之混

五、發明說明 (35)

合物於BRABENDER共-旋轉偶合螺旋擠出器中混合並入料至印模的中心層。將印模的兩個表層以ELVAX™ 3135(DuPont Co.)具有12.0%醋酸乙烯含量及0.35融化流動指數的聚(乙烯-共-醋酸乙烯)入料，自兩個獨立單一螺旋擠出器運送。如同實例2中，將來自此三個擠出器的流速調整使得表層為總膜的各15%而中心層為總膜的70%。將拾起速度及冒泡空氣壓力調整至得到名義MD×TD伸長比例為8×2及最終膜厚度約為0.1毫米。利用說明於實例2的方法在機械及橫切方向評估膨脹膜的機械性質。對於此等膨脹膜之數據可見於圖17、18、19及20中。圖17顯示在機械及橫切方向上張力模數對煙樹脂含量(分別為曲線171及172)。圖18顯示在機械及橫切方向上變形指數對煙樹脂含量(分別為曲線181及182)。圖19顯示在機械及橫切方向上殘餘應力對煙樹脂含量(分別為曲線191及192)。圖20顯示在機械及橫切方向上張力復原對煙樹脂含量(分別為曲線201及202)。如同圖13中所示，圖17說明張力模數受煙樹脂含量比受伸長比例更大影響。即使由膨脹膜製程不平衡的伸長比例為8 MD×2 TD，膨脹膜的張力模數似乎在兩個測試方向上為相同。經由膨脹製程傳送的電位可能不如經由由實例2中的張布製程傳送的定位高，因為對於膨脹膜觀察到的變形指數通常較高(比較圖14中的曲線146與圖18中的曲線181及182)。然而，增加定位以便降低變形指數的好處仍可在圖18中見到。於圖18中，MD變形指數(曲線181)低於橫切方向變形指數(曲線182)。此似乎是由在機械方向上較高的伸長

五、發明說明 (36)

比例造成。如同實例2之張布膜的情況，此實例3的膨脹膜在較高煙樹脂含量也呈現改善的停頓伸長特性(低殘餘應力及低張力復原)(比較圖15、16、19及20)。

實例1至3中的結果顯示含有較高煙樹脂濃度的混合物於室溫具有增加的張力模數，在提高的溫度有降低的張力模數。此有助於運用薄膜於大基材上，並幫助使用者經由利用適當加熱順服膜至基材中不規則處。於實例2及3中的結果也顯示較高煙樹脂濃度降低殘餘應力及張力復原兩者。此等性質使得能夠製造具有“停頓伸張”特徵的膜，其類似且於某些例子中較佳於塑化PVC。如此“停頓伸張”特徵使得賴有影像的逆反射物件得以利用塗佈的膠黏劑緊緊地塗布至不規則表面，且使塗佈的物件得於以影像壽命期間維持下方不規則表面的形狀。經由張布製程或膨脹膜製程之充分定位也具有降低變形指數及提供更多直線變形的有利效果。線性(均勻)變形幫助保留印出的影像之外觀，雖然逆反射物件塗佈至不規則表面。

實例4

利用實例2的方法，將三個3層膜製備並製造成逆反射物件。將印模的中心層以於LEISTRITZ™ 34毫米共-旋轉偶合螺旋擠出器中混合之60% REXFLEX WL 203 FPO聚烯烴及40% PICCOLYTE C135萡烯烴樹脂之混合物入料。將印模的一個外層以SURLYN™ 1705-1乙烯甲基丙烯酸共聚物之鋅多離子共聚物入料，自單一螺旋擠出器運送。此層形成一高度光澤、耐溶劑及耐研磨層於最終膜結構中。將印模的另一

五、發明說明 (37)

個外層以BYNEL™3101具有18%醋酸乙烯含量之經丙烯酸改質之乙烯醋酸乙烯共聚物，自第二個單一螺旋擠出器運送。此層形成一受體層，可塗佈一層丙烯酸基逆反射立方角元件於其上。將來自此三個擠出器的流速調整使得高度光澤層為形成膜的10%，而核心層為形成膜的70%而受體層為形成膜的20%。將另兩個膜以類似方式製備，利用BYNEL 3860經酞改質的乙烯醋酸乙烯共聚物或MORTHANE PN09-200熱塑性聚胺基甲酸酯於受體層代替BYNEL 3101共聚物。將所有三種膜的受體層皆冠狀處理以促進立方角逆反射元件的黏著。完成的逆反射物件類似於示於圖5中者。

圖21顯示對於本發明的多層膜及對於塑化PVC解釋Tan δ 對溫度之動力機械分析曲線圖。所有三種多層膜具有類似動力分析曲線圖，如圖21中曲線221所示。將塑化PVC示於圖21中的曲線213。圖21也顯示對於多層膜及對於塑化PVC儲存模數對溫度曲線圖（分別為曲線215及217）。多層膜接近地符合塑化PVC膜的機械性質。

實例5

利用實例4的方法，將數個3層膜製備以用於逆反射物件。此膜具有含有80% REXFLEX WL 203 FPO聚烯烴及20% PICCOLYTE C135萡烯烴樹脂之核心層，及由SURLYN 1705-1 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物製成的光澤層。在所有例子中將擠出器調整使得受體層代表膜的10%。將擠出器調整使得在大部分例子中核心層代表膜的70%。然而，對於膜5-2，將擠出器調整使得核心層代表膜的50%。於下表I中為膜編號

五、發明說明 (38)

及各膜受體層中使用的材料之量及類型。

表 I

膜編號	受體層
5-1	20% BYNEL 3101經丙烯酸改質的乙烯醋酸乙烯
5-2	40% BYNEL 3101經丙烯酸改質的乙烯醋酸乙烯
5-3	20% BYNEL 2014經酸改質的乙烯丙烯酸酯
5-4	20% BYNEL 2002經酸改質的乙烯丙烯酸酯
5-5	20% ELVAX 3165 乙烯醋酸乙烯
5-6	20% BYNEL 22E695經胺改質的酸共聚物
5-7	20% NUCREL 0403 乙烯/甲基丙烯酸共聚物

此等膜感覺類似塑化PVC。

實例 6

利用實例5的方法，將膜製備以用於逆反射物件中。此膜具有由90%或80% REXFLEX WL 203 FPO聚烯烴，與10%或20% REGALITE™ V3120部分氫化的烴樹脂製成之核心。此膜各含有10%由SURLYN 1705-1 乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物製成的光澤層。於下表II中為膜編號及各膜受體層及核心層中使用的材料之量及類型。

表 II

膜編號	受體層	核心層
6-1	30% BYNEL 3101經改質的 EVA	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-2	20% BYNEL 3101經改質的 EVA	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-3	20% BYNEL 2014經酸改質 的乙烯丙烯酸酯	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203

五、發明說明 (39)

此等膜感覺類似塑化PVC。

實例 7

利用實例4的方法，將含有螢光染料於核心層的3層膜製備以用於逆反射物件中。藉由膜的外層將染料保護免於分解及防止遷移。在擠出器將HOSTASOL™黃色3G螢光染料(Clariant Corp.)加入至核心材料混合物。形成的膜感覺類似塑化PVC。

實例 8

利用實例1的方法，將含有60：40比例之聚烯烴及烴樹脂之膜樣品與34.65%二氧化鈦及0.42% IRGANOX™ 1010抗氧化劑(市面上可自Ciba Specialty Chemicals, Inc.購得)、0.84% IRGAFOS™ 12抗氧化劑(市面上可自Ciba Specialty Chemicals, Inc.購得)、0.25% TINUVIN™ 328 UV吸收劑(市面上可自Ciba Specialty Chemicals, Inc.購得)及0.25% TINUVIN 770阻礙的胺光安定劑(市面上可自Ciba Specialty Chemicals, Inc.購得)結合。利用三種不同烴樹脂(PICCOLYTE C135、REGALREZ 1139、或REGALITE T1140)，各烴樹脂來自三個不同批次將膜製備。利用ATLAS™ CI 65A氬弧光燈氣象儀及ASTM測試方法G26方法A將風化作用評估。張力數據於500小時後在所有9種膜樣品收集。斷裂時的張力及片段模數值(於1.5及2%張力之間測量)顯示下列變化，意指由於風化使膜樣品變脆發生的程度。對於含有PICCOLYTE C135烴樹脂的膜樣品，平均改變於斷裂時的張力及片段模數值分別為-78%及+34%。對於含有REGALREZ

五、發明說明(40)

1139樹脂的膜樣品，平均改變為-75%及+18%。對於含有REGALITE T1140樹脂的膜樣品，平均改變為-12%及+12%。

實例9

利用實例8的方法，利用34.32% TiO_2 及使用於實例8中加倍量之抗氧化劑、UV吸收劑及HALS製備含有REGALREZ 1139或REGALITE T1140煙樹脂的額外膜樣品。將膜樣品於氣象儀中評估1000小時。斷裂時的張力及片段模數值顯示下列變化，意指由於風化使膜樣品變脆發生的程度。對於含有REGALREZ 1139樹脂的膜樣品，平均改變為-73%及+28%。對於含有REGALITE T1140樹脂的膜樣品，平均改變為-6%及+7%。

實例10

利用實例9的方法，利用34.32% TiO_2 、0.25各抗氧化劑IRGANOX 1010及 IRGAFOS 168、0.5%UV吸收劑TINUVIN 328、及0.25重量%各HALS TINUVIN 770及CHIMASORB™ 2020(市面上可自Ciba Specialty Chemicals, Inc.購得)製備含有PICCOLYTE C135、REGALREZ 1139或REGALITE T1140煙樹脂的額外膜樣品。將膜樣品於氣象儀中評估500小時。斷裂時的張力及片段模數值顯示下列變化，意指由於風化使膜樣品變脆發生的程度。對於含有PICCOLYTE C135樹脂的膜樣品，平均改變為+25%及+4%。對於含有REGALREZ 1139樹脂的膜樣品，平均改變為-2%及+1%。對於含有REGALITE T1140樹脂的膜樣品，平均改變為-42%及-15%。

實例11

五、發明說明(41)

利用實例9的方法，利用不同量之二氧化鈦、抗氧化劑 IRGANOX 1010及 IRGAFOS 12、UV吸收劑TINUVIN 328、及 HALS TINUVIN 770製備不含有煙樹脂、或含有REGALREZ 1139或REGALITE T1140煙樹脂的額外膜樣品。將實施編號及各分量列於以下表III中。

表 III

實施 編號	聚烯煙	煙 樹脂	TiO ₂	抗氧化劑	抗氧化劑	UV 吸收劑	HALS
11-1	100%	--	--	--	--	--	--
11-2	65%	--	35%	--	--	--	--
11-3	99%	--	--	0.42% ³	0.08% ⁴	0.25% ⁵	0.25% ⁶
11-4	64.35%	--	34.65%	0.42% ³	0.08% ⁴	0.25% ⁵	0.25% ⁶
11-5	63.85%	--	34.15%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶
11-6	38.28%	25.4% ¹	34.32%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶
11-7	38.28%	25.4% ²	34.32%	0.84% ³	0.17% ⁴	0.50% ⁵	0.50% ⁶

¹REGALREZ 1139²REGALREZ 1140³IRGANOX 1010⁴IRGAFOS 12⁵TINUVIN 328⁶TINUVIN 770

將實施編號11-2至11-7的膜樣品於氣象儀中評估1000小時，而後利用ASTM D523-89及MICRO-TRI-GLOSS™ 型號4520光澤計(BYK Gardner Co.)評估60°光澤差異，利用ASTM D2244-93評估顏色差異，及利用ASTM E313-98評估黃

五、發明說明(42)

色及白色指數差異。圖22顯示60°光澤結果，意指實施編號11-6提供非常好的光澤保持。圖23顯示顏色測試結果。於圖23中各樣品的第一個資料條顯示 ΔL ，其為白/黑偏移的測量。第二個資料條顯示 Δa ，其為綠/紅偏移的測量。第三個資料條顯示 Δb ，其為藍/黃偏移的測量。第四個資料條顯示 ΔE ，其係由 ΔL 、 Δa 及 Δb 計算而得。第五個資料條顯示 ΔWI ，其為白指數偏移的測量，而第六個資料條顯示 ΔYI ，其為黃指數偏移的測量。實施編號11-3未做 ΔWI 或 ΔYI 的評估。如圖23中所示，實施編號11-6提供特別好的顏色安定性。

實例12

利用實例2及4的方法，將3層膜製造並藉由同時伸長以6×6比例雙軸定位。膜的核心層含有40% REXFLEX WL 203 FPO聚烯烴及60% PICCOLYTE C135萘烯烴樹脂之混合物。膜的表層(其各代表整體膜結構的15%)包含有ELVAX™ 3134聚(乙烯-共-醋酸乙烯)。將形成的透明膜層壓至已被預先塗佈於釋放襯裡的丙烯酸感壓膠黏劑。

藉由塗佈25.4毫米寬之膜長條至丙烯酸漆過的具有三個凹入的管道於其表面的金屬板來測試無影像的膜樣品之順形性。使管道的大小為當將膜架橋橫跨管道而後向下拉長進入管道時，塗佈的膜分別延長10%、15%、及25%利用指壓於室溫將無影像的膜伸長進入此等管道中。其輕易地變形進入管道中而不斷裂。四天後觀察塗佈的膜，並未顯示有任何抬高離開管道的跡象。

五、發明說明(43)

利用熱滾筒層壓器將靜電印刷的影像自轉印紙轉移至透明膜之樣品。利用指壓於室溫將有圖案的膜之25.4毫米寬長條塗佈於有管道的板上。有圖案的膜輕易地變形進入管道中而不斷裂，且無影像之嚴重扭曲。藉由在將膜架橋橫跨管道後加熱膜及平板1分鐘於66°C，將有圖案的膜塗佈重複。受熱的膜輕易地變形進入管道中而不斷裂，且無影像之嚴重扭曲。四天後觀察塗佈的膜，並未顯示有任何抬高離開管道的跡象。

也將有圖案的膜樣品塗佈至具有15毫米深的圓形結構塑造至板面內的塑膠板上。藉由將膜架橋於結構上，而後利用指壓及加熱槍延長膜向下進入結構中，將膜塗佈至板上。有圖案的膜輕易地變形並伸長向下進入結構中而不斷裂，且無影像之嚴重扭曲。四天後觀察塗佈的膜，並未顯示有任何抬高離開結構的跡象。

實例13

利用實例4的方法，將一系列三個不同4層膜藉由共同擠出而製備並用來製造逆反射物件。各膜的核心層係藉由溶解0.25%各CYCTEC™ UV531及CYCTEC™ UV3346紫外光安定劑於煙樹脂中，融化形成的混合物並計量供給融化的混合物及聚烯煙分開的物流至裝設有造粒機的34毫米LEISTRITZ™共-旋轉偶合螺旋擠出器而形成。將顆粒入料至第二個偶合螺旋擠出器並進入4層印模的第二層。使用單一螺旋擠出器來傳送兩個含有BYNEL™3101共聚物及0.25%各CYCTEC™ UV531及CYCTEC™ UV3346紫外光安定劑分開的

五、發明說明 (44)

物流至印模的第一及第三層。第一層在完成的膜中形成受體層，而第三層形成核心層及光澤層之間的聯繫層。自另一單一螺旋擠出器傳送SURLYN™ 1705-1共聚物及0.25%各CYCTEC™ UV531及CYCTEC™ UV3346紫外光吸收劑將光澤層形成。將流速調整使得受體、核心、聯繫及光澤層分別代表總膜結構的20%、60%、10%及10%。除了上述紫外光安定劑，三個不同4層膜包含於示於以下表IV中的核心材料：

表 IV

<u>膜編號</u>	<u>核心層成分</u>
13-1	55% EXACT™ 3024聚烯烴 ¹ 15% EXACT™ 4033聚烯烴 ¹ 30% REGALITE™ V3120樹脂 ²
13-2	80% ADFLEX™ KS 359P聚烯烴 ³ 20% REGALITE™ V3120樹脂 ²
13-3	50% EXACT™ 3035聚烯烴 ¹ 20% EASTMAN™ SP 1305聚烯烴 ⁴ 30% REGALITE™ V3120樹脂 ² 0.1重量% HOSTASOL 3G螢光染料 ⁵

¹Exxon Chemicals, Inc.

²Hercules, Inc.

³Basell Polyolefins

⁴Eastman Chemicals Inc.

⁵Clariant Corporation; 溶解於樹脂而後計量進入偶合螺旋擠出器。

五、發明說明(45)

藉由改變線速由膜編號13-2製備具有總體厚度0.25毫米及0.18毫米的兩膜。對於兩膜的比例層厚度保持相同。在澆鑄丙烯酸酯漿於受冠狀處理的表面前將所有膜的受體層表面冠狀處理以形成立方角逆反射元件層。

實例14

利用實例3的方法，利用膨脹膜加工技術將具有透明、白色或黑色核心層的幾個3層膨脹膜製造。可使用此等3層膜來代替使用於許多逆反射物件中的塑化PVC膜。膜順形性為重要的以確保膜的長期親密黏著至不規則或通常發現於車輛上的複合曲線表面。沒有充分的順形性，塗佈期間建立於膜中的應力可造成膜自車輛表面扯掉並經歷不希望的效果如邊緣抬起。此外，膜較佳應具有適當張力模數以使得膜充分地自立以在膜塗佈期間幫助操作。

透明膜及白色膜具有完成厚度為0.66毫米，而黑色膜具有完成厚度為0.10毫米。在各個情況中，核心層為總膜結構的70%，而兩表層各為總膜結構的15%。核心層提供順形性及模仿塑化PVC的機械性質，並作為色素的載體(若存在)。膨脹泡泡結構的外面之表層提供用於之後塗佈感壓膠黏劑(PSA, pressure sensitive adhesive)層之受體層。膨脹泡泡結構內之表層提供用於之後塗佈逆反射元件、墨水或透明塗層之受體層。在膨脹膜的擠出前將所有核心層及表面層的混合物混合並造粒。將樣品14-6的白色核心層於BUSS KNEADER™往復擠出器中混合。剩餘的膜層係於40毫米BERSTORFF™具有26:1長度對直徑比的共-旋轉耦合螺旋

五、發明說明 (46)

擠出器中混合。

由建立來傳送核心層及表層混合物的三個單一螺旋擠出器入料經由名義101.6毫米直徑輪狀膨脹膜印模將膜擠出。將壓力及溫度訂定並調整以提供15%外表層/70%核心層/15%內表層結構。將泡泡拾起速度及泡泡壓力調整至得到名義MD×TD定位比例為9×3或5.5×3。於以下表V中所示為各膜的實施編號、各層之組成份、整體膜厚度及膜定位比例。

表V

膜 編號	膜 類型	核心層(70重量%)	外受體層 (15重量%)	內受體層 (15重量%)	膜厚度 (毫米)
14-1	透明	74.7%NUCREL 1202HC ¹ 24.9%REGALITE T-1140 ² 0.4%CHIMASSORB 944 ³	72.0%BYNEL 3101 ⁴ 24.0%MACROMELT 6239 ⁵ 4.0%UV10407 ⁶	68.3%BYNEL 3101 19.2%ELVALOY 741 ⁷ 3.5%UV10407 7.0%ABC-5000 ⁸	0.06
14-2	透明	74.7%NUCREL 1202HC 24.9%REGALITE T-1140 0.4%CHIMASSORB 944	72.0%BYNEL 3101 24.0%MACROMELT 6239 4.0%UV10407	52.5%BYNEL 3101 35.0%ELVALOY 741 3.5%UV10407 7.0%ABC-5000	0.06
14-3	透明	74.7%NUCREL 1202HC 24.9%REGALITE T-1140 ² 0.4%CHIMASSORB 944	72.0%BYNEL 3101 24.0%MACROMELT 6239 4.0%UV10407	74.3%NUCREL 1202HC 9.2%MACROMELT 6239 3.7%UV10407 4.6%ABC-5000	0.06
14-4	黑色	67.4%NUCREL1202 HC 24.2%REGALITE T- 1140 8.0%BLACK PEC ⁹ 0.4%CHIMASSORB 944	72.0%BYNEL 3101 24.0%MACROMELT 6239 4.0%UV10407	68.3%BYNEL 3101 19.2%ELVALOY 741 3.5%UV10407 7.0%ABC-5000	0.10

五、發明說明 (47)

14-5	黑色	67.4% SURLYN 1705-1 ¹⁰ 24.2% REGALITE T- 1140 8.0% BLACK PEC 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	68.3% BYNEL 3101 19.2% ELVALOY 741 3.5% UV10407 7.0% ABC-5000	0.10
14-6	白色	55.9% SURLYN 1705-1 18.7% REGALITE T- 1140 25.0% TI-PURE R105 ¹¹ 0.4% CHIMASSORB 944	72.0% BYNEL 3101 24.0% MACROMELT 6239 4.0% UV10407	74.3% NUCREL 1202HC 9.2% MACROMELT 6239 3.7% UV10407 4.6% ABC-5000	0.06

¹. 聚(乙烯共-甲基丙烯酸), Dupont Packing

². 煙樹脂, Hercules Resins

³. 障礙的胺光安定劑, Ciba Specialty Chemicals

⁴. 酸/丙烯酸改質之聚(乙烯共-醋酸乙烯), Dupont Packing

⁵. 聚醯胺樹脂, Henkel

⁶. 光安定劑濃縮, Ampecet Corp.

⁷. 一氧化碳改質的聚(乙烯共-醋酸乙烯), E. I. duPont de Nemours and Co.

⁸. 抗嵌段劑, Polyfil Corp.

⁹. 碳黑濃縮, PolyOne Corp.

¹⁰. 基於聚(乙烯共-甲基丙烯酸)之 Ionomer, Dupont Packing

¹¹. TiO₂ 色素, E. I. duPont de Nemours and Co.

五、發明說明 (48)

對各個膜樣品評估許多性能特徵。目前使用於汽車運用並分別具有膜厚度0.05毫米及0.09毫米之兩種塑化PVC膜(在此稱為膜“PVC-1”及“PVC-2”)類似地受評估。利用類似於使用於實例2中之張力至斷裂測試測量楊氏模數及伸長至斷裂。然而將張力測試器在1%張力後及直到樣品斷裂，以降低的十字頭速度152.4毫米/分鐘(300%/分鐘代替600%/分鐘)操作。利用類似於使用於實例2中之應力鬆弛測試測量殘餘應力。然而將膜樣品應力鬆弛於伸長10%而非100%之後，且使用十字頭速度152.4毫米/分鐘代替305毫米/分鐘。

於以下表VI中所示為各材料的實施編號、膜厚度、楊氏模數、斷裂時伸長，及殘餘應力。

表 VI

實施編號	膜厚度	張力測試				應力鬆弛	
		楊氏模數 (MPa)		斷裂時伸長 (%)		殘餘應力 (MPa)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD
14-1	2.4	268	274	373	364	4.69	4.18
14-2	2.4	248	281	338	385	4.50	4.15
14-3	2.4	260	237	300	371	5.73	5.65
14-4	4.0	246	230	422	378	4.46	4.49
14-5	4.0	285	249	362	348	4.73	4.32
14-6	2.4	352	340	212	224	6.30	5.64
PVC-1	2.4	620	620	152	152	7.83	7.83
PVC-2	4.0	756	756	242	242	...	...

五、發明說明 (49)

實例 15

利用 BRABENDER 混合頭將聚烯烴 (EXACT™ 3024, Exxon Chemical Products) 及 烴樹脂 (REGALITE™ V3120, Hercules Inc.) 以特定比例混合以配製含有 0%、10%、30% 或 50% 烴樹脂之個別混合物。而後將各混合物壓製並冷卻以形成透明均勻介於 0.2 及 0.4 毫米厚之膜。

對於各混合物於混合物形成大約 4 小時及兩天後評定張力復原。在四小時及兩天兩種間隔，將三個 10 毫米寬 150 毫米長之測試長條自各膜切下。在各測試長條劃兩個間隔 50 毫米的基準線。將測試長條裝入機械張力測試器 (SINTECH™, MTS Systems Corp.) 的測試夾內，以將其測試夾設定為分開 60 毫米，所以基準線與最近的測試夾等距離。以十字頭速度 1000 毫米/分鐘將伸長 100% 分給各測試長條。伸長後立即將測試長條自測試夾取出並於室溫允許其無限制放鬆。放鬆 5 分鐘後，紀錄基準標記之間的距離 L。將各混合物的三次測試長條測量平均，根據公式 % 張力復原 = $100\% \times (100 - L) / 50$ 計算張力復原。於下面表 VII 中所示為實施編號、% 聚烯烴 / % 烴樹脂、及混合物形成後四小時及兩天後計算的張力復原值。

表 VII

實施編號	% 聚烯烴 / % 烴樹脂	四小時張力 復原, %	兩天張力 復原, %
15-1	100/0	56.7	58.0
15-2	90/10	72.0	58.0

五、發明說明(50)

15-3	70/30	64.6	39.3
15-4	50/50	18.7	2.7

因此，對於此等樣品，實施編號15-1至15-3之未定位的膜起初呈現大於50%張力復原，而實施編號15-4之膜起初呈現小於50%張力復原。然而，在做物理測量前使膜得以老化兩天，則實施編號15-3及15-4之膜呈現小於50%張力復原。此等張力復原值在更多老化後，儘管以較低的變化速率，應進一步降低。

在日本公開專利申請案編號HEI 2000-273250中，於表II中報導幾種未定位的混合膜，於表III中報導幾種比較未定位膜。未報導膜形成及物理性質測量之間的時間延遲(若有的話)。此等報導的膜被認為是具有5分鐘“彈性復原”值(利用公式“ $\text{彈性復原}(\%) = (L1 - 50) / 50 \times 100$ ”計算，其中L1為釋放後5分鐘基準指示線之間的距離)為13.2至38.5於機械方向及13.4至39.5於橫切方向。利用示於上面的公式轉換此等數值成為張力復原值，HEI 2000-273250報導的膜具有張力復原值為61.5至86.8於機械方向及60.5至86.6於橫切方向。因此此等報導的膜為如上述定義的彈性體膜。

實例16

利用實例15的方法，利用BRABENDER混合頭將聚烯烴(ATTANE™ 4404, Dow Chemical Co.)及烴樹脂(REGALITE™ V3120, Hercules Inc.)以特定比例混合以配製含有0%、20%、25%或30%烴樹脂之個別混合物。而後將各混合物壓製並

五、發明說明 (51)

冷卻以形成透明均勻介於0.2及0.4毫米厚之膜。利用實例1的方法，評估各膜的Tg。圖24中的曲線261、262、263、及264顯示形成的動力機械分析(DMA, dynamic mechanical analysis)曲線說明對於100%聚烯烴(曲線261)及對於含有20%、25%及30%烴樹脂的混合物(分別為曲線、262、263、及264)之Tan δ 對溫度關係。純聚烯烴呈現兩個Tan δ 峰，暗示相分離的存在。隨著將烴樹脂增加量加入聚烯烴，兩個Tan δ 峰瓦解成為單一對稱峰，指示形成的膜改善的光學性質及降低朦朧。因此烴樹脂可能作為相容劑並抑制相分離。

對於熟悉本技藝者而言，本發明的許多修改及變化將會是顯而易見的，因此不應將本發明限制於本文中提出的舉例性實例。

四、中文發明摘要(發明之名稱逆反射物件與方法)

一種逆反射物件，其含有多個逆反射元件及包含有聚烯烴及烴樹脂混合物之膜，其中聚烯烴為半結晶型並具有適度結晶性及分子量，或聚烯烴為非晶形並具有充分高分子量，而充分的烴樹脂存在於混合物中，以便該膜實質上為類乙烯基。可將此物件使用於，例如，反射性鞋類、服裝、安全服、防汗帶、滾邊、裝飾品。

英文發明摘要(發明之名稱：RETROREFLECTIVE ARTICLE AND METHOD)

A retroreflective article comprising a plurality of retroreflective elements and a film comprising a blend of polyolefin and hydrocarbon resin, wherein the polyolefin is semicrystalline and has a suitable degree of crystallinity and molecular weight, or the polyolefin is amorphous and has sufficiently high molecular weight, and sufficient hydrocarbon resin is present in the blend, so that the film is substantially vinyl-like. The articles can be used, for example, in reflective footwear, apparel, safety wear, sweatbands, piping and adornments.

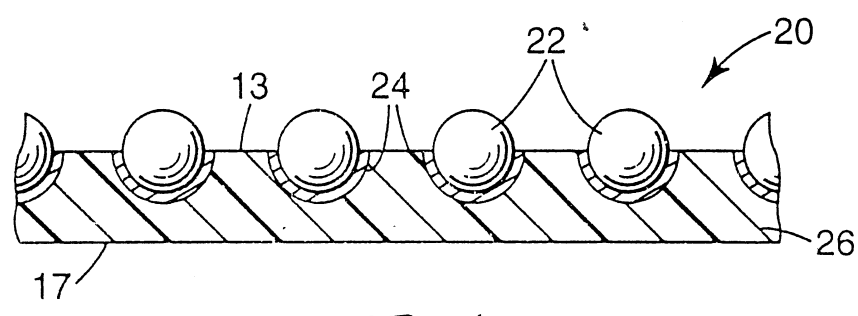


圖 1

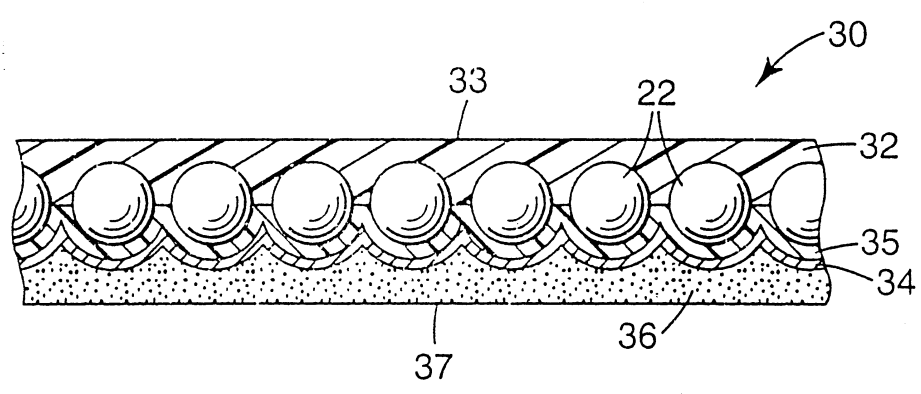


圖 2

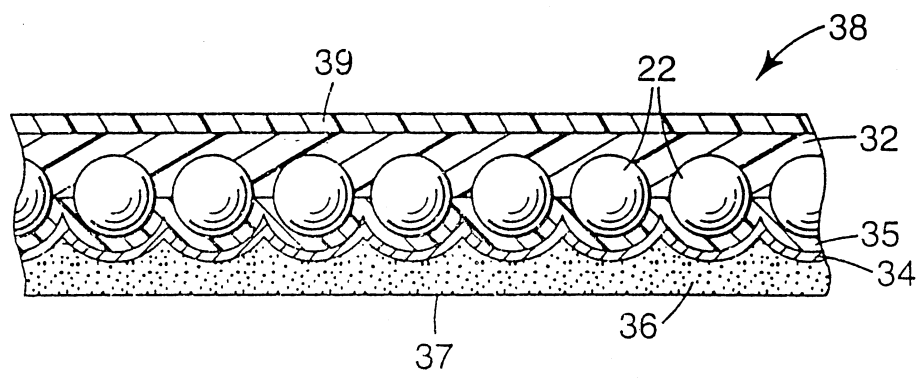


圖 3

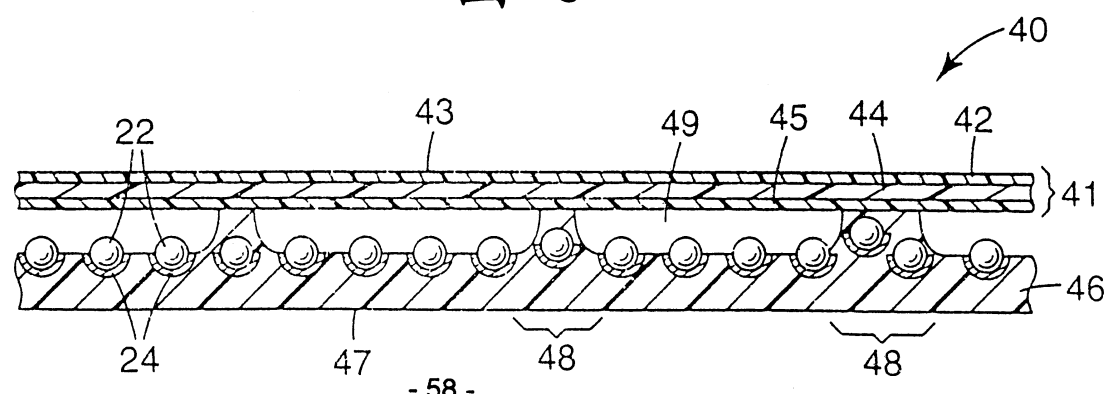


圖 4

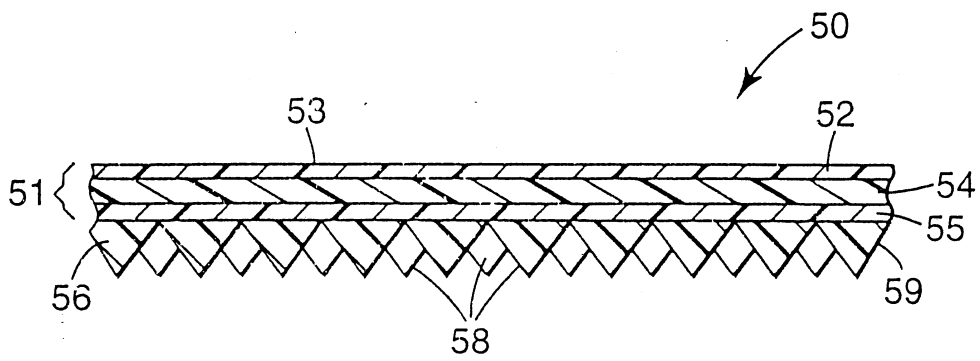


圖 5

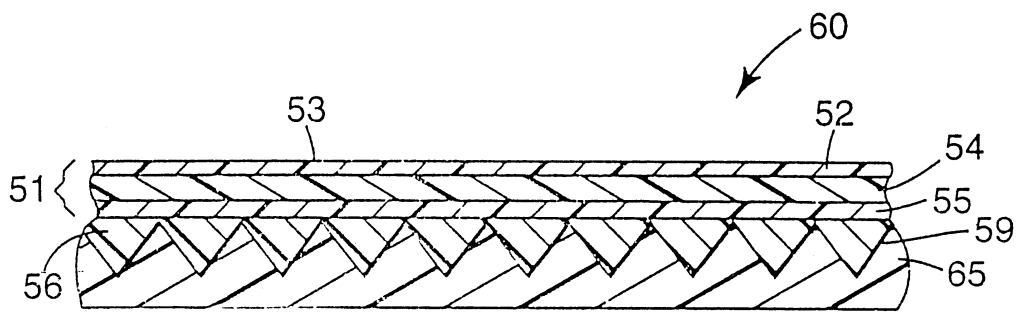


圖 6

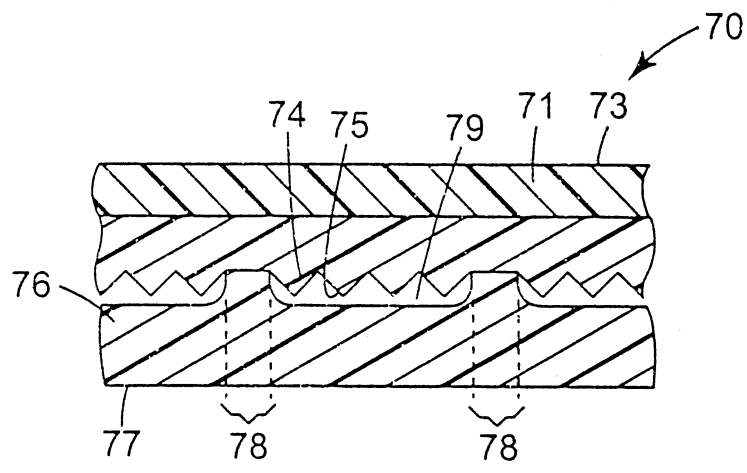


圖 7

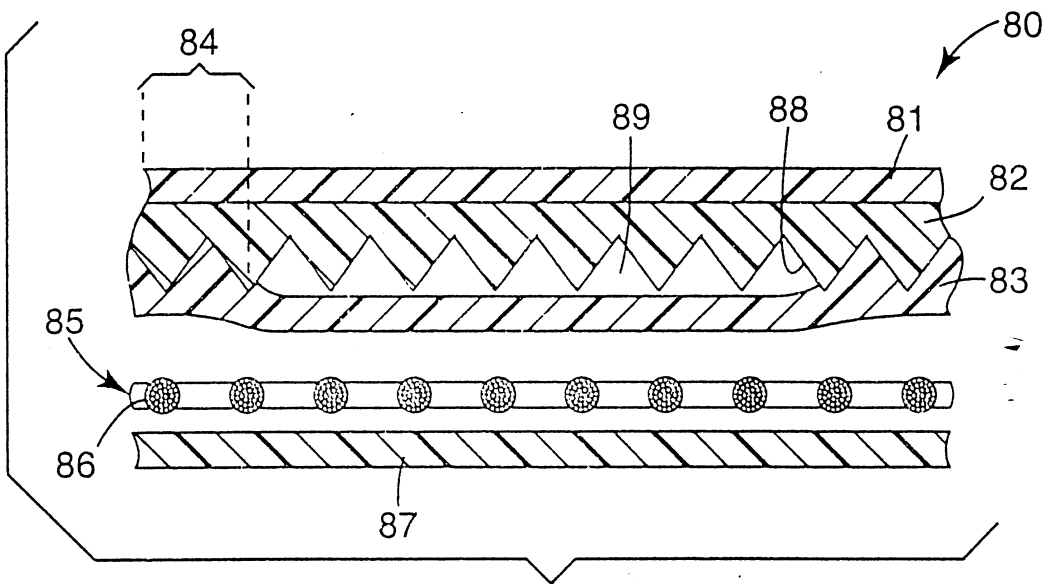


圖 8

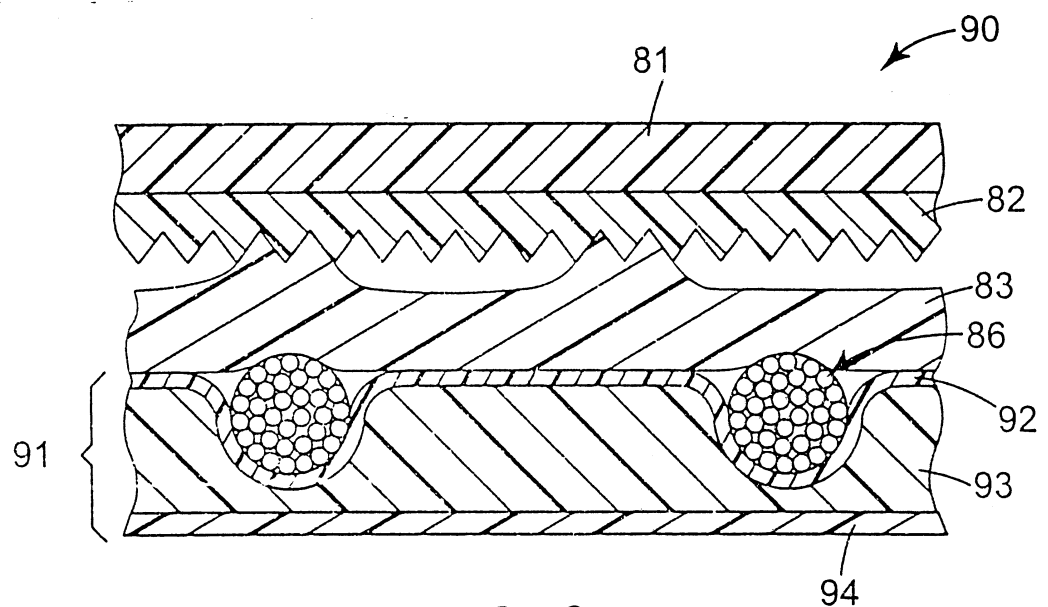


圖 9a

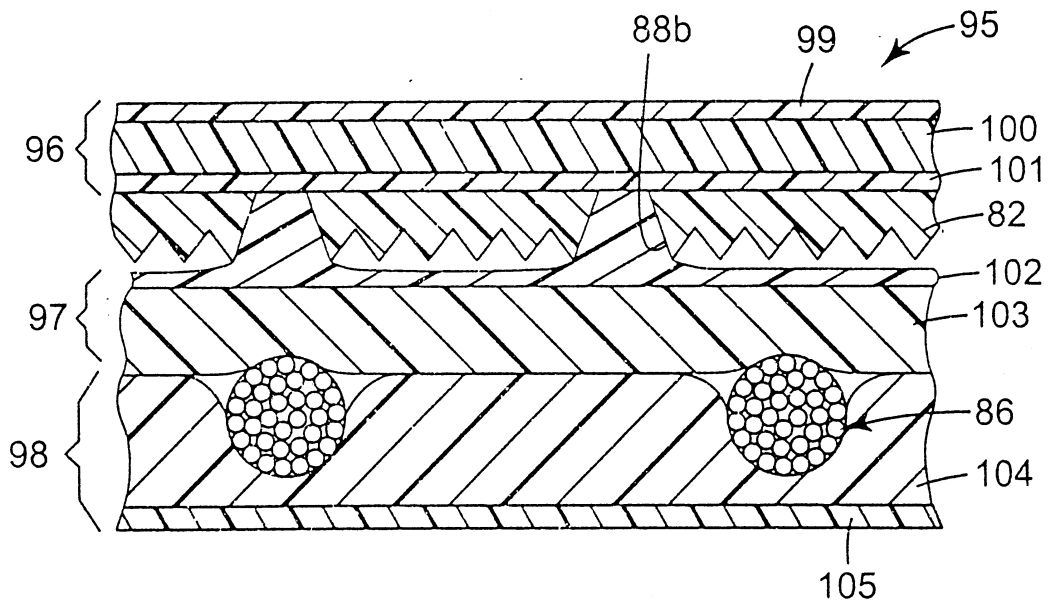


圖 9b

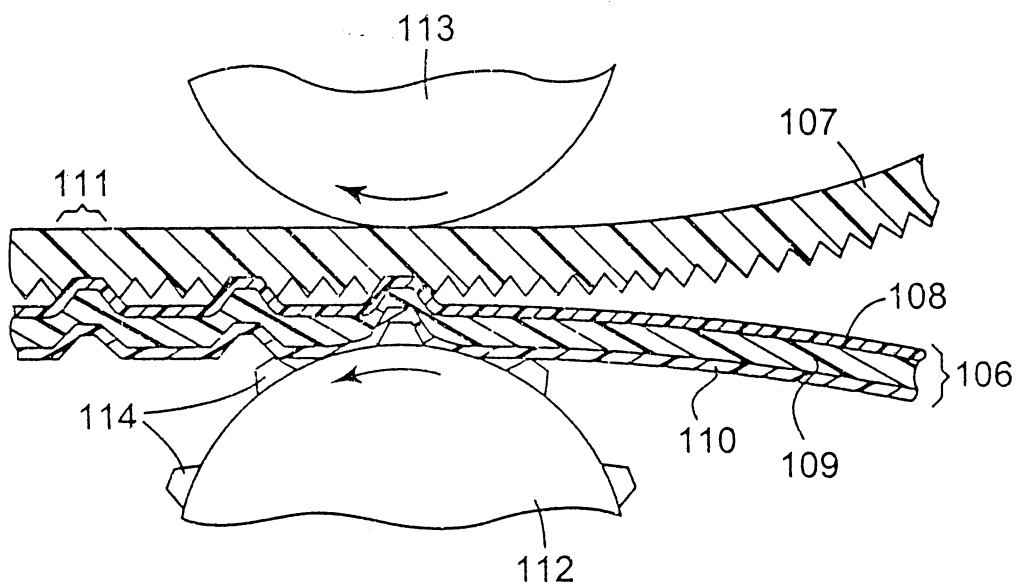


圖 10

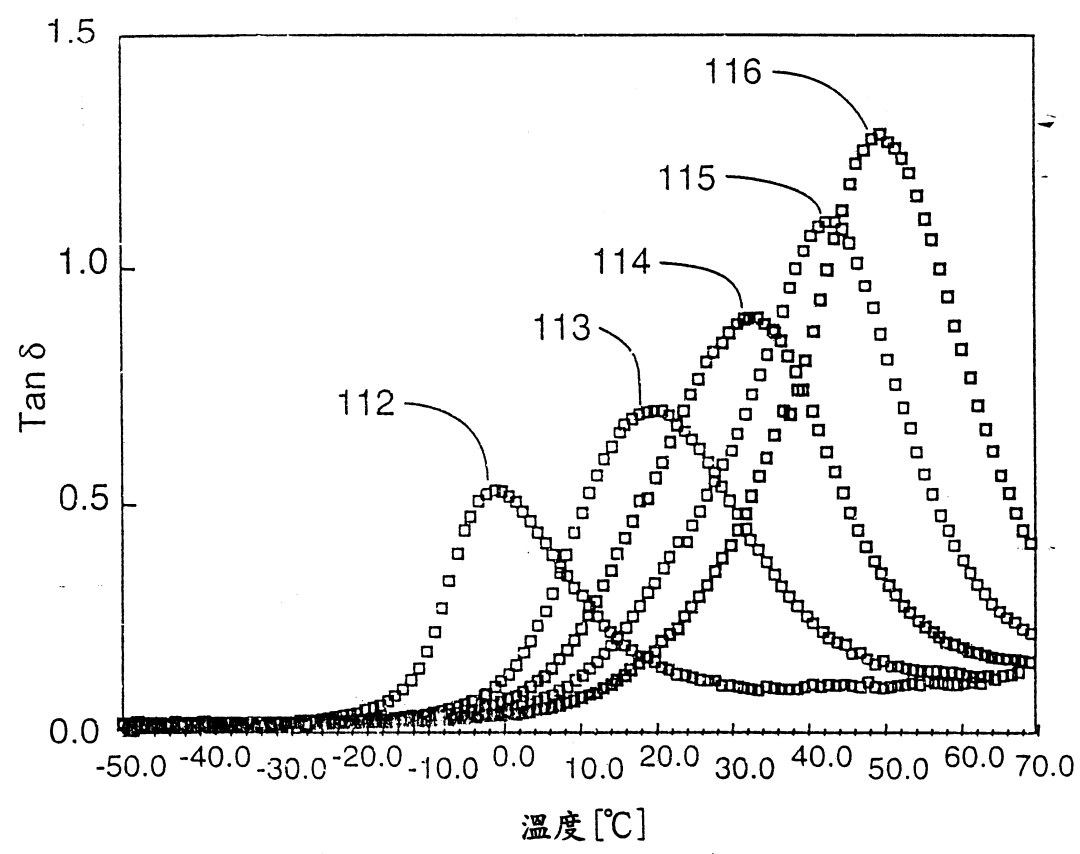


圖 11

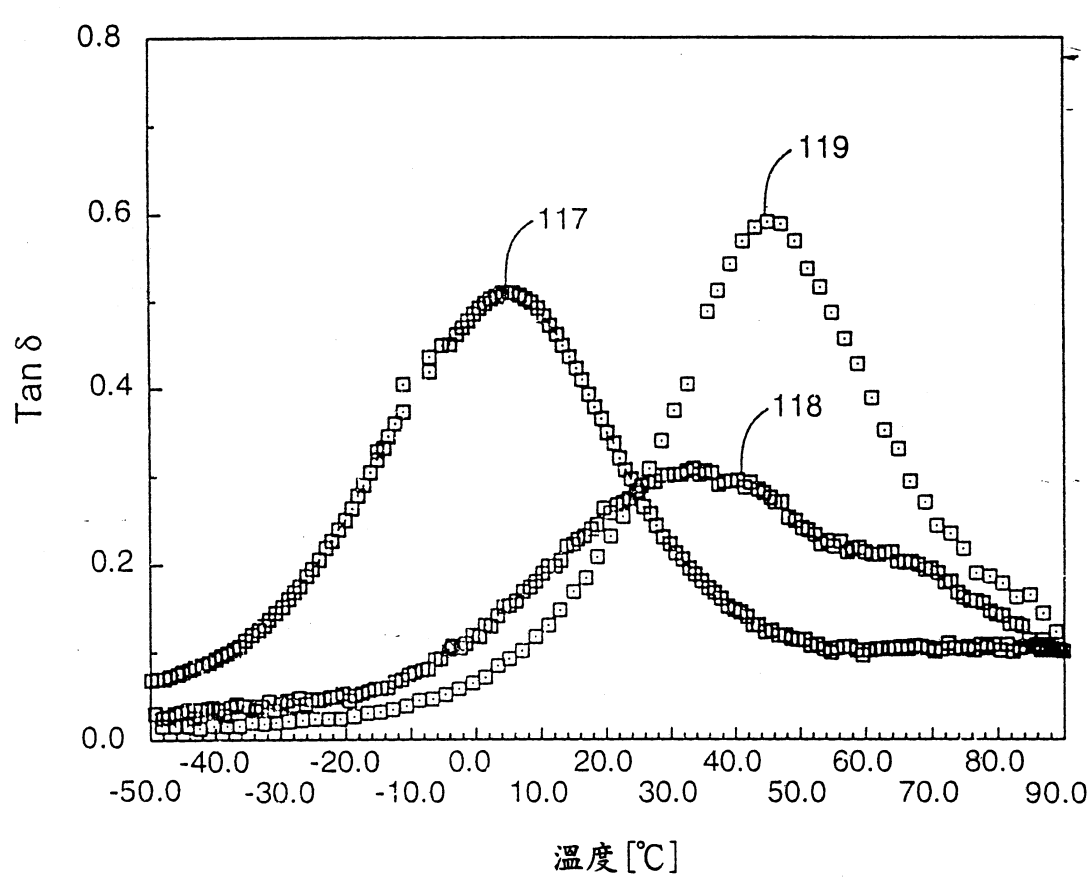


圖 11a

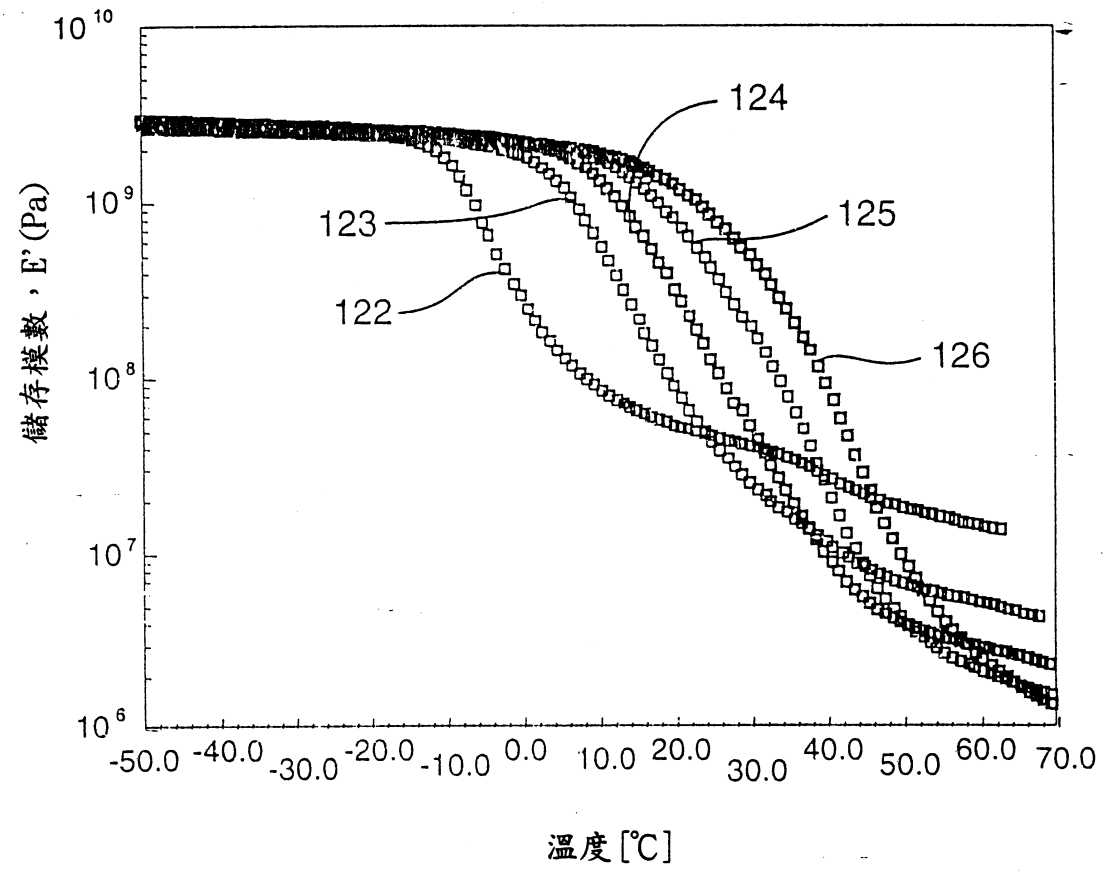


圖 12

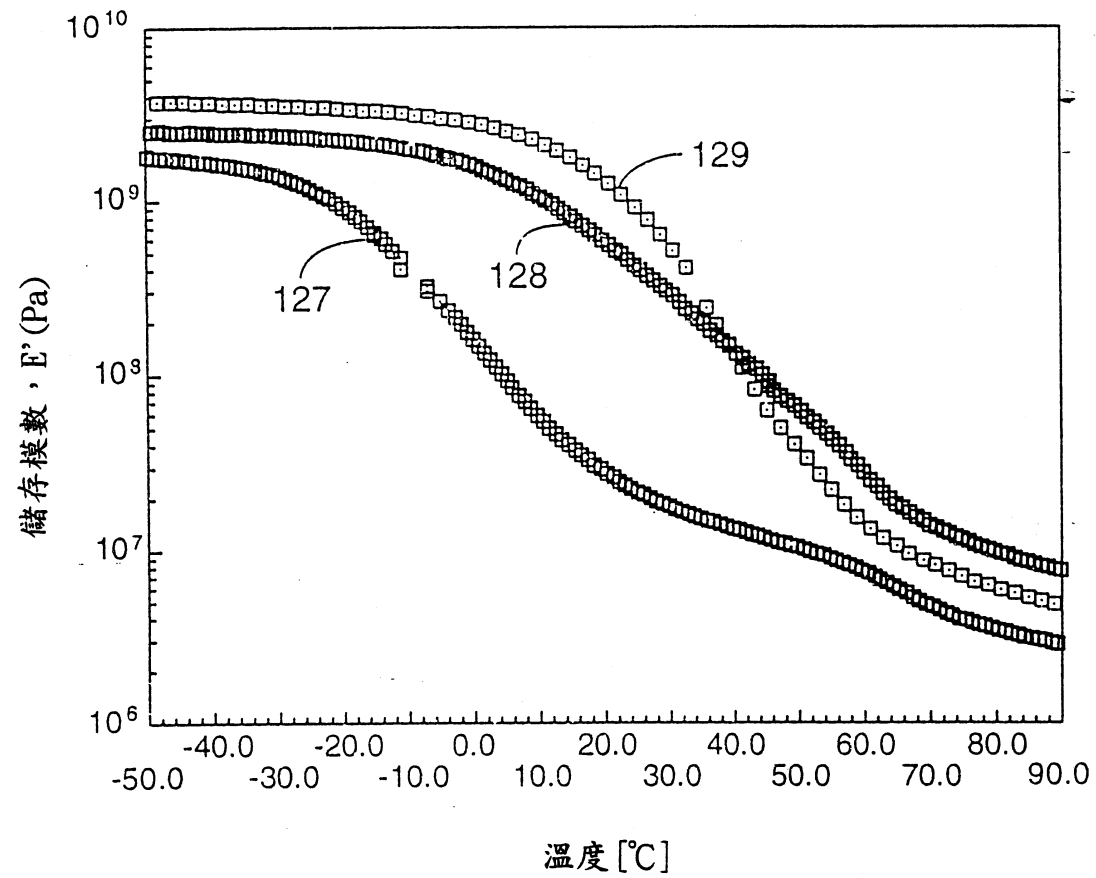


圖 12a

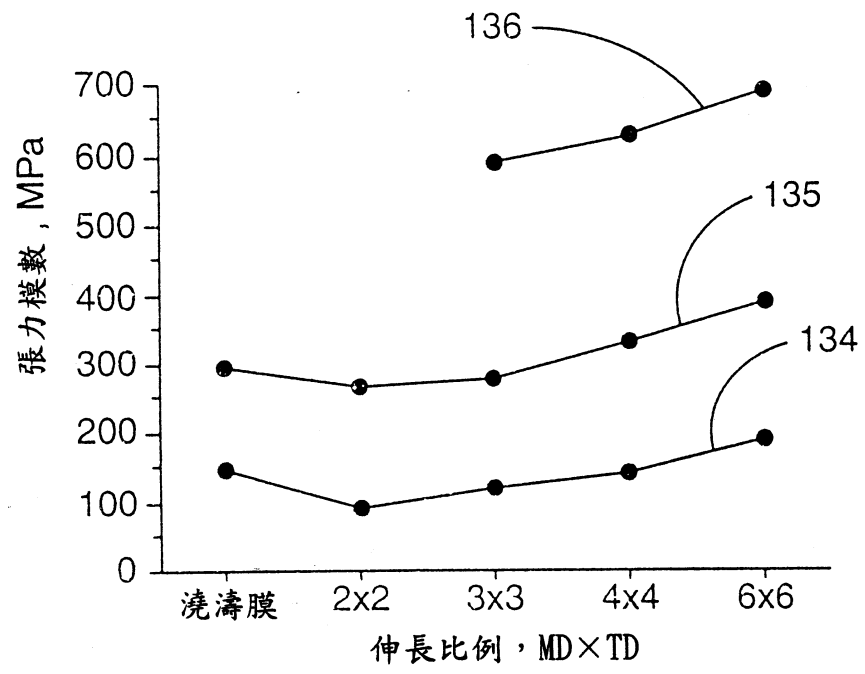


圖 13

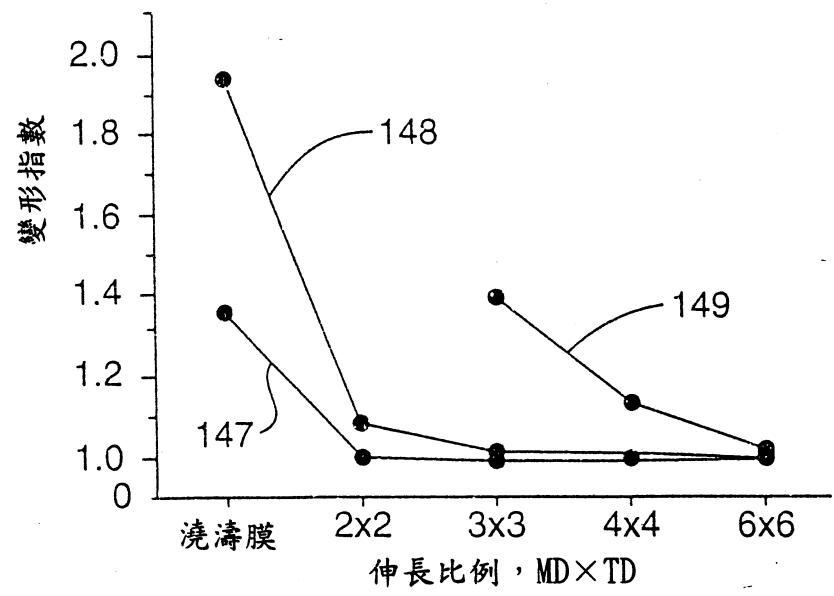


圖 14

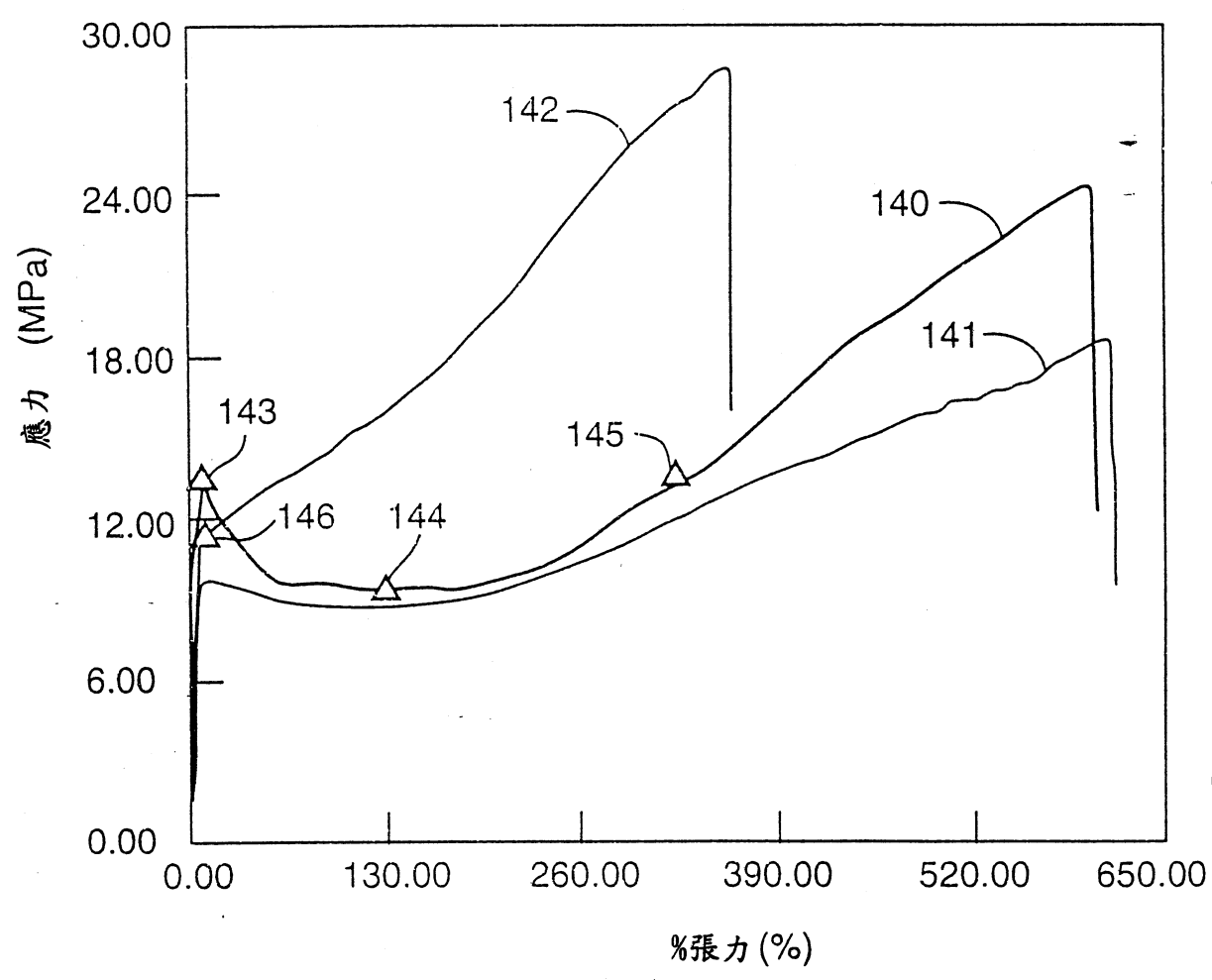


圖 14a

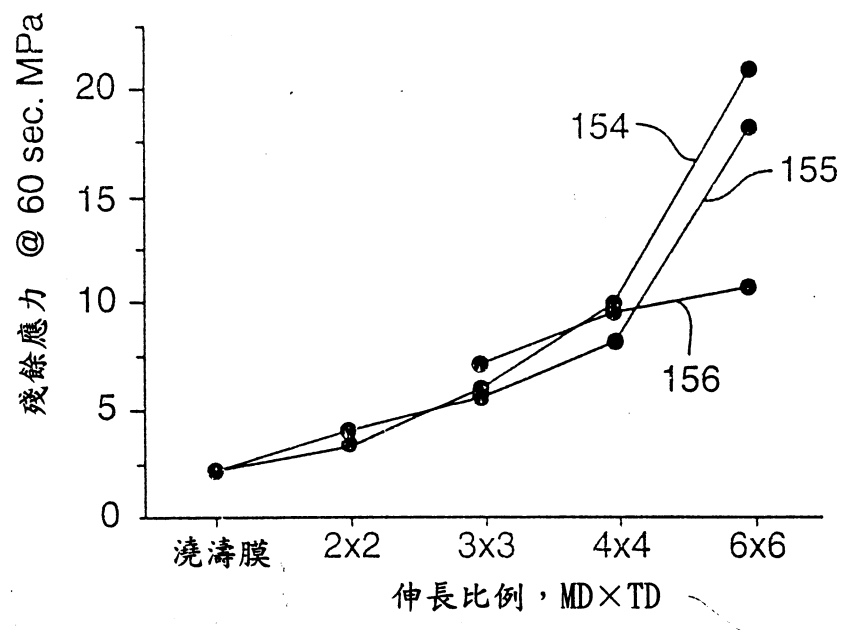


圖 15

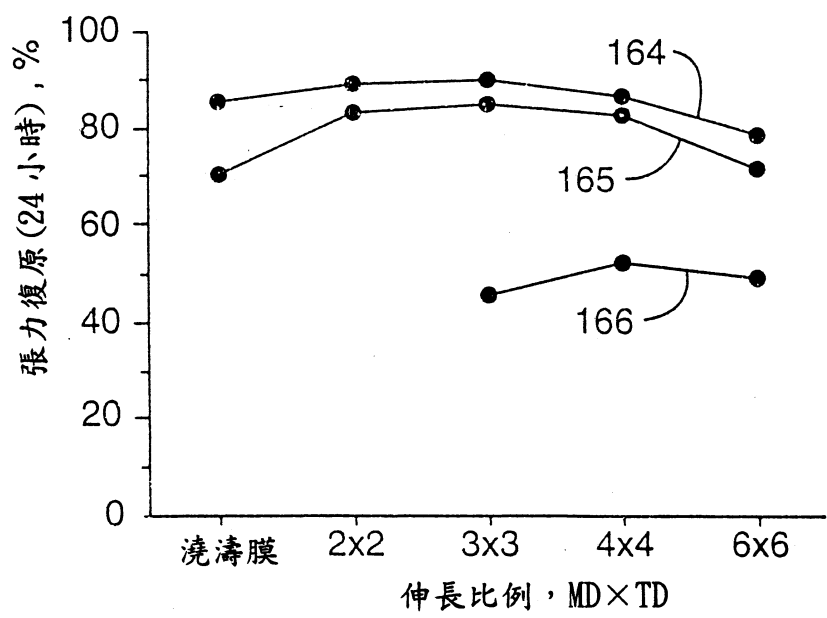


圖 16

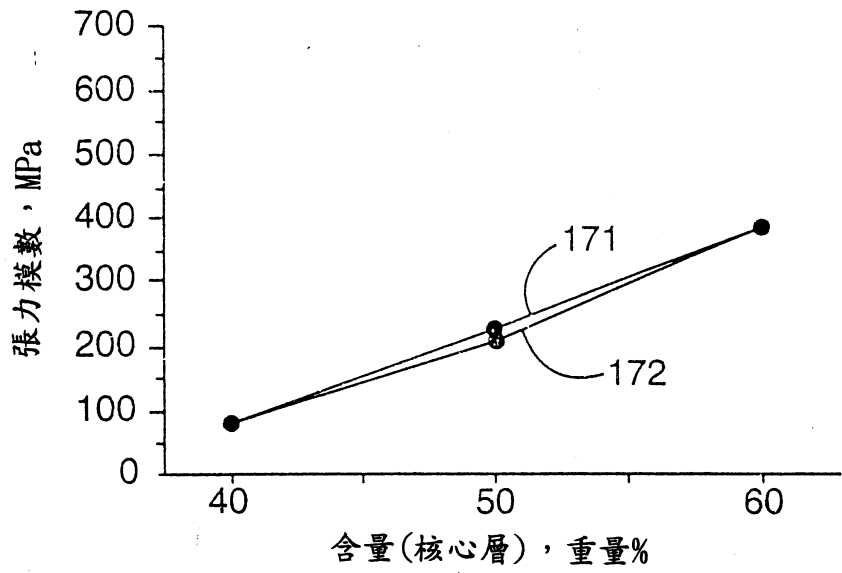


圖 17

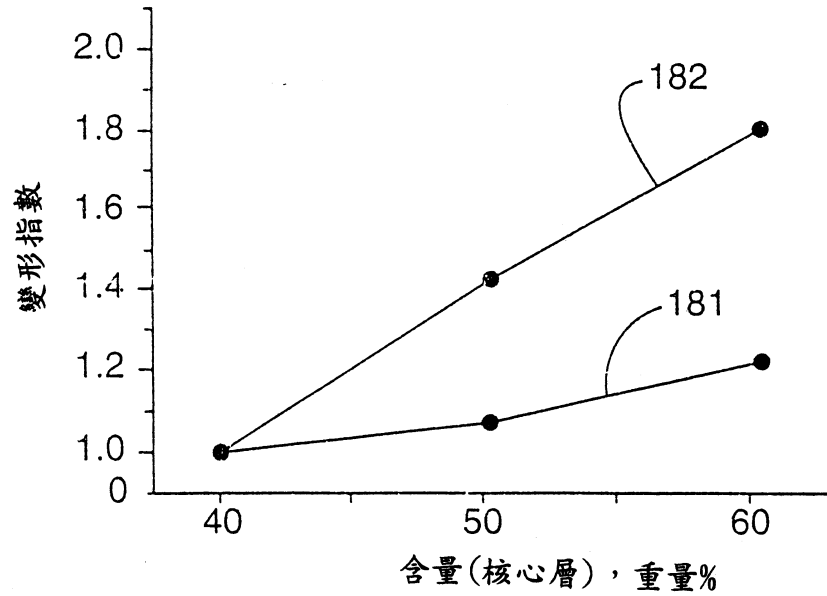


圖 18

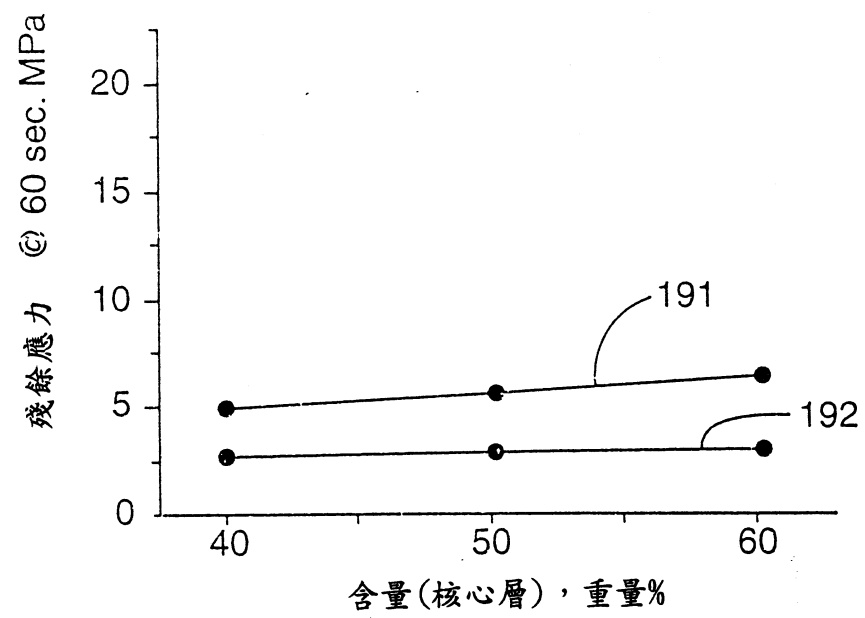


圖 19

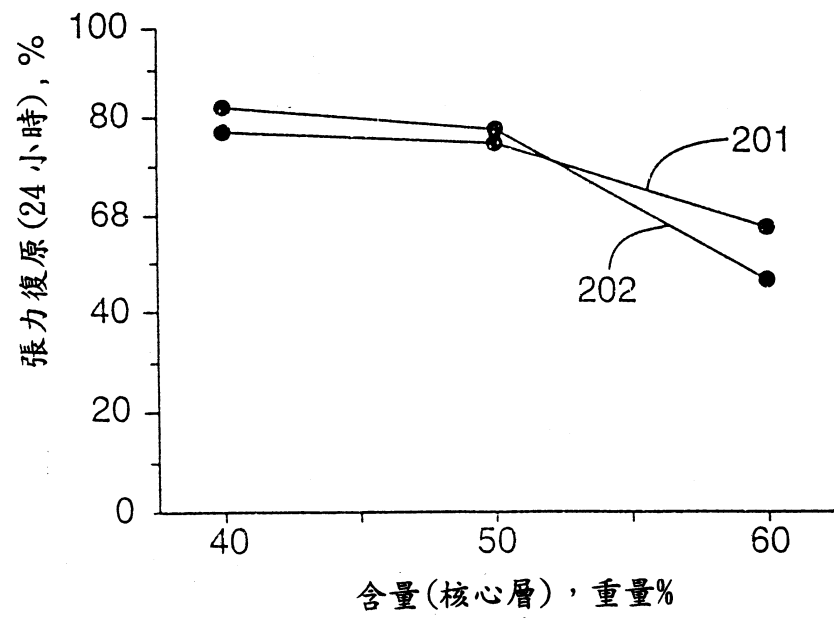


圖 20

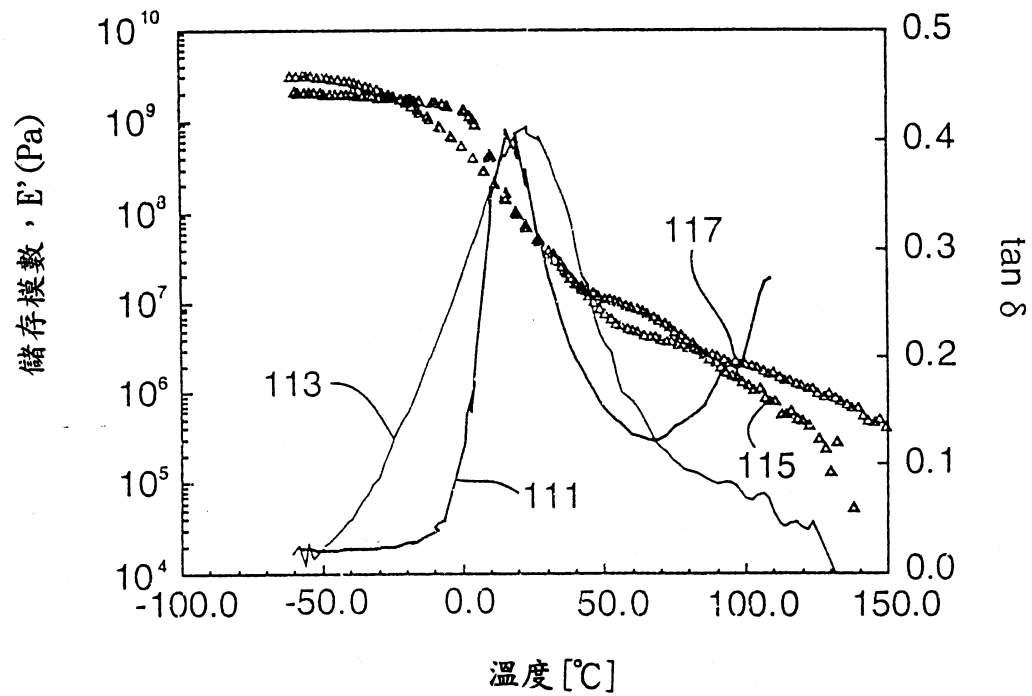


圖 21

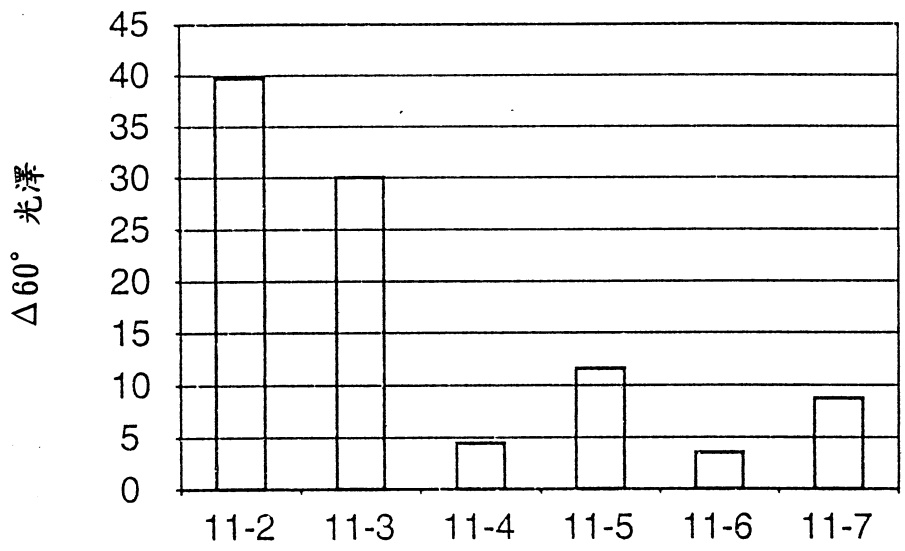


圖 22

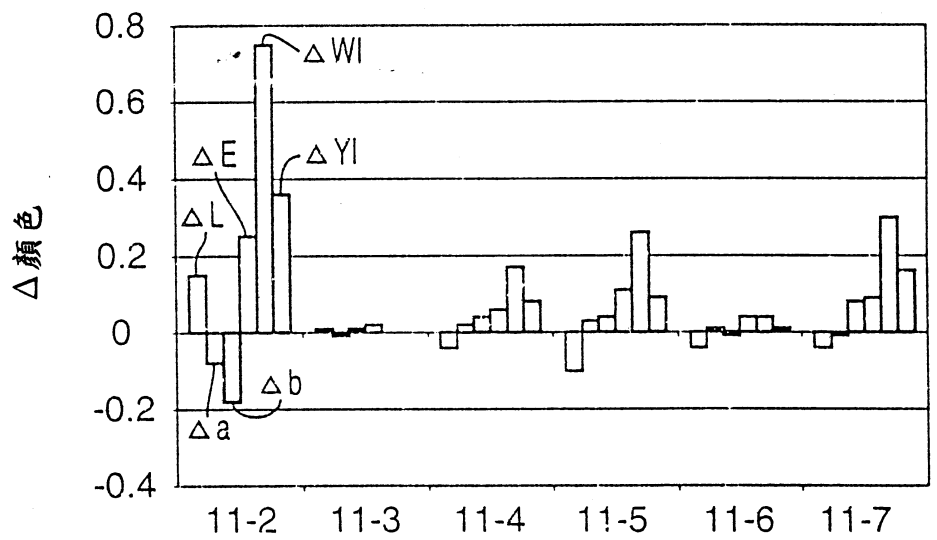


圖 23

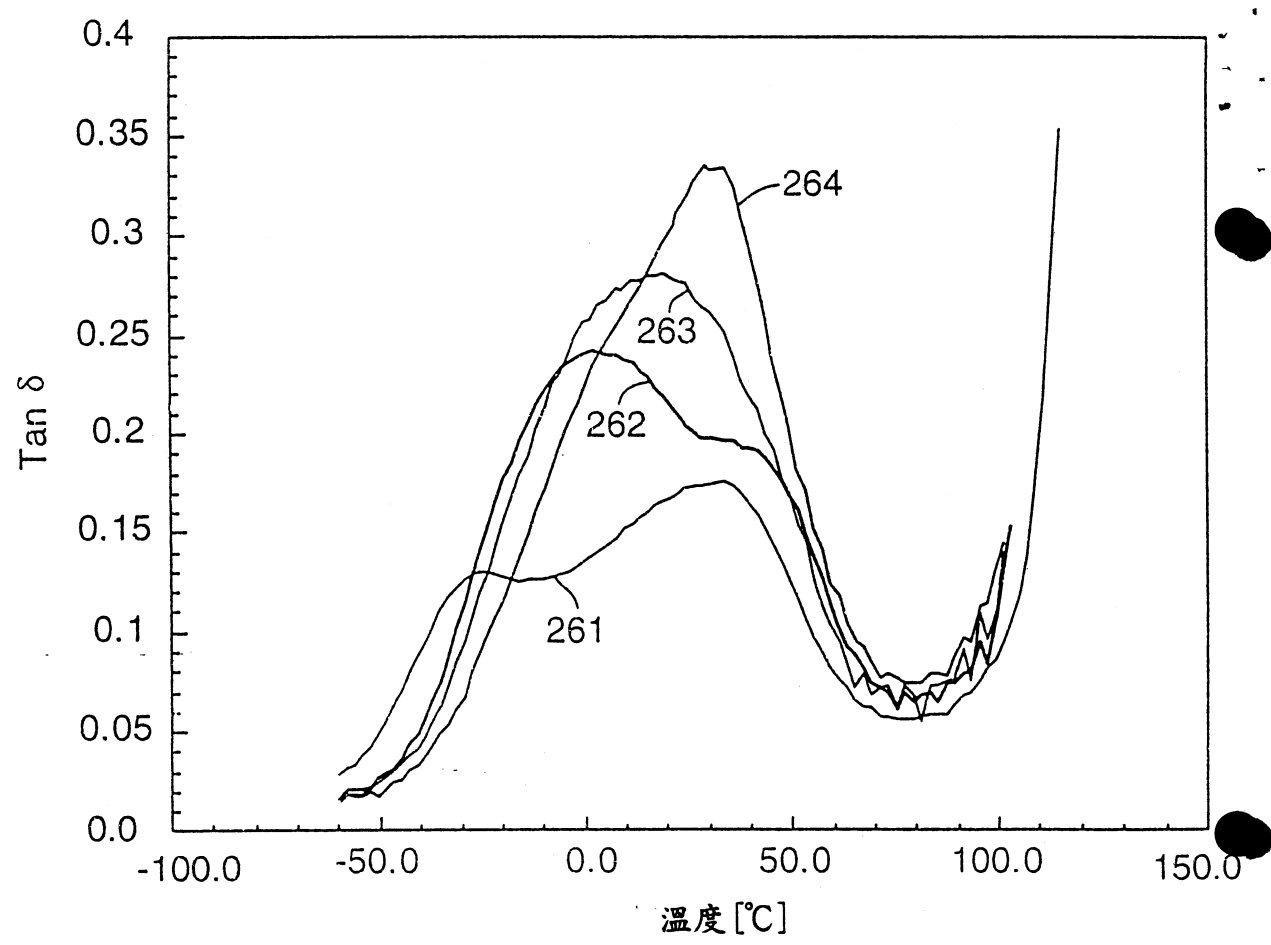


圖 24

六、申請專利範圍

1. 一種逆反射物件，其包含有多個逆反射元件及包含有聚烯烴及烴樹脂混合物之膜，其中聚烯烴為半結晶性且具有適度結晶性及分子量，或聚烯烴為非晶形並具有充分高分子量，且有充分的烴樹脂存在於混合物中，以便該膜實質上為類乙炔基。
2. 根據申請專利範圍第1項之逆反射物件，其中逆反射元件包含有透明玻璃珠或微結構稜鏡。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中膜也為順應的、適於懸垂的或由手可線性變形的。
4. 根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中膜為定位的。
5. 根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中膜包含有多層膜，具有包含有混合物之層及一或多個額外層。
6. 根據申請專利範圍第5項之逆反射物件，其中一或多層額外層包含有墨水接受、黏性或耐刮層。
7. 根據申請專利範圍第5項之逆反射物件，其中一或多層額外層包含有黏至逆反射元件層之受體層。
8. 根據申請專利範圍第5項之逆反射物件，其中一或多層額外層包含有光澤層。
9. 根據申請專利範圍第8項之逆反射物件，其中將光澤層著色。
10. 根據申請專利範圍第5項之逆反射物件，其中將核心著色。

六、申請專利範圍

- 11.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中物件為可縫、可洗及可焊接的。
- 12.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中物件包含有反射性鞋類、服裝、安全服、防汗帶、任何前述之滾邊或裝飾品等。
- 13.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，包含5至60重量%烴樹脂。
- 14.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中混合物包含10至60重量%烴樹脂。
- 15.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中混合物包含20至60重量%烴樹脂。
- 16.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中混合物包含30至60重量%烴樹脂。
- 17.根據前述申請專利範圍第1或2項之逆反射物件，其中混合物包含40至60重量%烴樹脂。
- 18.一種用以製造根據申請專利範圍第1項之逆反射物件之方法，包含步驟有提供具有多個逆反射元件的逆反射構件、擠壓出包含有聚烯烴及烴樹脂混合物之膜、及將此膜貼至逆反射構件。
- 19.根據申請專利範圍第18項之方法，進一步包含步驟有藉由浮雕熱塑性膜形成逆反射元件。
- 20.根據申請專利範圍第18或19項之方法，進一步包含表面處理此膜以便增強逆反射元件層至其上的黏著性。
- 21.根據申請專利範圍第18項之方法，進一步包含步驟有形

六、申請專利範圍

成一或多個額外層於此膜上。

22.根據申請專利範圍第18項之方法，其中一或多層額外層包含有光澤層。

23.根據申請專利範圍第18項之方法，其中混合物包含5至60重量%烴樹脂。

24.根據申請專利範圍第18項之方法，其中混合物包含10至60重量%烴樹脂。

25.根據申請專利範圍第18項之方法，其中混合物包含20至60重量%烴樹脂。

裝

訂