



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96180238.3

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1128375C

[22] 申请日 1996.7.29 [21] 申请号 96180238.3

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 1 [33] US [31] 08/625,156

[86] 国际申请 PCT/US96/12461 1996.7.29

[87] 国际公布 WO97/37250 英 1997.10.9

[85] 进入国家阶段日期 1998.9.28

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 B·B·威尔逊 C·M·弗雷

[56] 参考文献

US4025159A 1977.05.24 G02B5/128

US4123140A 1978.10.31 G02B5/128

US5450235A 1995.09.12 G02B5/122

审查员 刘 杰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

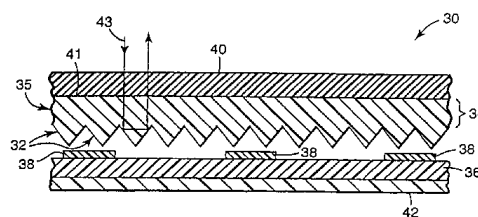
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 3 页

[54] 发明名称 粘接的结构逆向反射片及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种逆向反射片。它包括包含结构逆向反射元件阵列的结构逆向反射膜、位置接近于结构元件的热塑性密封膜和密封膜与结构逆向反射元件间的胶粘剂。所述的胶粘剂将密封膜粘接 to 结构逆向反射膜上。



1. 一种逆向反射片，它包括：

5 a) 具有前表面和后表面的结构逆向反射膜，所述的后表面包含从所述后表面上突出的结构元件阵列，通过所述的前表面进入该逆向反射片的入射光被结构元件的表面反射，然后基本上沿朝向光源的方向返回；

b) 位于结构元件附近的热塑性密封膜；以及
其特征在于，

10 c) 密封膜与结构逆向反射膜之间的胶粘剂，所述的胶粘剂将密封膜粘接到结构逆向反射膜上，没有在密封膜上形成凹槽和其它不连续之处，也没有在粘接处附近使结构元件变形，所述的胶粘剂由含反应性稀释剂和成膜剂的可辐射固化胶粘剂前体制成，所述的成膜剂含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物，所述的反应性稀释剂含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯单体。

15 2. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述的胶粘剂在密封膜和结构逆向反射膜之间形成不连续层。

3. 如权利要求 2 所述的逆向反射片，其特征在于所述的胶粘剂不连续层所覆盖面积占密封膜和结构逆向反射膜之间界面的高达 50% 或更少。

20 4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的逆向反射片，其特征在于它还包括结构逆向反射膜和密封膜之间的突起结构，所述的突起结构将密封膜与结构元件分隔开，以免接触。

5. 如权利要求 4 所述的逆向反射片，其特征在于所述的突起结构还含有许多突起脊。

6. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于

25 所述的密封膜包括纹饰突起结构，所述的胶粘剂将纹饰突起结构粘接到结构逆向反射膜上。

7. 如权利要求 6 所述的逆向反射片，其特征在于所述的成膜剂含有热塑性聚合物。

8. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述可辐射固化的胶粘剂前体还含有多相苯乙烯类热塑性共聚物。

30 9. 一种如权利要求 1 所述的逆向反射片的制造方法，该方法包括如下步骤：

a) 提供具有前表面和后表面的热塑性结构逆向反射膜，所述的后表面包含

从所述后表面上突出的结构元件阵列，通过所述的前表面进入该逆向反射片的入射光被结构元件的表面反射，然后基本上沿朝向光源的方向返回；

b) 提供位于结构元件附近的热塑性密封膜；以及
其特征在于，

- 5 c) 用由含反应性稀释剂和成膜剂的可辐射固化胶粘剂前体制成的胶粘剂将热塑性密封膜粘接到结构逆向反射膜上，所述的成膜剂含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物，所述的反应性稀释剂含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯单体。

粘接的结构逆向反射片及其制造方法

5

发明领域

本发明涉及具有用胶粘剂粘接到结构逆向反射膜上的密封膜的结构逆向反射片。

发明背景

10 逆向反射片具有向原光源逆向反射入射光的能力。这种优良性能使逆向反射片广泛应用于各种制品上。逆向反射片的典型实例是微球型逆向反射片和立方角逆向反射片。

微球型逆向反射片(有时称作“珠型逆向反射片”)在本领域中众所周知的,且使用一般至少部分埋在胶粘剂层并与镜面或漫反射材料(如颜料粒子、金属片或蒸汽镀层)相结合的大量玻璃或陶瓷微球来逆向发射入射光。这种逆向反射片
15 例如揭示在美国专利 3,190,178 (McKenzie)、4,025,159 (McGrath)、5,064,272 (Bailey 等)和 5,066,098 (Kult)。

结构逆向反射片一般包括具有通常为平面的前表面和从后表面突起的结构逆向反射元件阵列的片材。一种结构逆向反射片是立方角(cube-corner)逆向反射片。立方角反射元件一般包括三面体结构,它具有三个近似相互垂直、相交于
20 同一角的侧面。使用时,逆向反射片按其前表面一般面向观察者预料的位置排列。照在前表面上的入射光进入该片材,通过片材的本体,被结构元件的面内部反射,结果以基本上朝向光源的方向反射出前表面(即被逆向反射)。

由于总内反射(TIR)或由于镜面反射镀层(如蒸镀铝膜),光线一般在结构元件的表面处反射。依靠总内反射的反射片在表面与折射率较低的材料(一般为空
25 气)之间需要一个界面。立方角结构逆向反射片的实例揭示在美国专利 3,712,706 (Stamm)、4,025,159 (McGrath)、4,202,600 (Burke 等)、4,243,618 (Van Arnam)、4,349,598 (White)、4,576,850 (Martens)、4,588,258 (Hoopman)、4,775,219 (Appeldorn 等)、4,895,428 (Nelson 等)、5,272,562 (Coderre)和 5,450,235 (Smith 等)以及 PCT 公报 W095/11464 (Benson 等)和 W095/11469 (Benson 等)。一般结构逆向
30 反射片的逆向反射亮度(即逆向反射系数)大于约 50 烛光/勒克斯/平方米。

在结构逆向反射片可能暴露在湿气中(如户外或高湿度环境中)的应用中,结构逆向反射元件可用例如在美国专利 4,025,159 (McGrath)、5,117,304 (Huang)和 5,272,562 (Coderre)中揭示的贴合密封膜包封。常见的密封膜可以是与结构表面粘接的单层或多层热塑性或热塑性/热固性薄膜。该密封膜保持结构元件周

围的空气界面，以保持由于较低折射率产生的逆向反射性。密封膜也保护表面免受环境引起的降解。

密封膜一般用压花工具在密封膜上施加热和压力产生蜂窝状图案(即网格)使其粘接在结构薄膜上。这些密封膜与结构元件尖端间的接触面不会逆向反射。

- 5 另外，用于将密封膜粘接到结构薄膜上的热量也会使粘接处附近的结构元件变形，从而降低逆向反射光的能力。

发明概述

- 10 本发明提供一种逆向反射片，它包括：a) 具有前表面和后表面的结构逆向反射膜，所述的后表面包含从所述后表面上突出的结构元件阵列，通过所述的前表面进入该逆向反射片的入射光被结构元件的表面反射，然后基本上沿朝向光源的方向返回；b) 位于结构元件附近的热塑性密封膜；以及 c) 密封膜与结构逆向反射膜之间的胶粘剂，所述的胶粘剂将密封膜粘接到结构逆向反射膜上，没有在密封膜上形成凹槽和其它不连续之处，也没有在粘接处附近使结构元件变形，所述的胶粘剂由含反应性稀释剂和成膜剂的可辐射固化胶粘剂前体制成，所述的成膜剂含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯低聚物，所述的反应性稀释剂含有至少一种单官能或多官能丙烯酸酯单体。

- 20 本发明也提供逆向反射片的制造方法，它包括如下步骤：a) 提供具有前表面和后表面的热塑性结构逆向反射膜，所述的后表面包含从所述后表面上突出的结构元件阵列，通过所述的前表面进入该逆向反射片的入射光被结构元件的表面反射，然后基本上沿朝向光源的方向返回；b) 提供位于结构元件附近的热塑性密封膜；以及 c) 用上述的胶粘剂将热塑性密封膜粘接到结构逆向反射膜上。

胶粘剂和密封膜是作为两个分开的材料层施加的。胶粘剂较好在密封膜和结构逆向反射元件阵列间形成不连续的层。

- 25 胶粘剂可由含可辐射固化组分的胶粘剂前体制备。可辐射固化的组分较好含可阳离子固化树脂、可自由基固化树脂或它们的混合物。可辐射固化的组分更好含有丙烯酸酯。

本发明也包括制造各种本发明逆向反射片实例的方法。

- 30 本发明各种实例的上述和其它特征更完全地表示或描述于本发明的附图和详细描述中。其中相同的附图标记用来表示相同的部件。然而应当理解，这些描述和附图(未按比例)仅用于解释的目的，而不应理解为对本发明的范围作不适当限制。

附图简介

图 1 是立方角逆向反射片背面的顶视图。

图 2 是图 1 中所示的立方角元件阵列的截面图。

- 35 图 3 是本发明逆向反射片一个实例的截面图。

图4是用于粘接立方角薄膜和密封膜的胶粘剂材料的一种图案的示意图。

图5是包含了突起结构的本发明逆向反射片的另一个实例的截面图。

图6是用于制造本发明逆向反射片的立方角逆向反射薄膜中突起结构的一种图案的平面图。

5 图7是包含从密封膜伸出的突起结构的本发明另一种立方角逆向反射片的截面图。

这些图没有按比例制作，仅用于解释的目的，因此是非限制性。

本发明说明性实施方式的详细描述。

10 在描述本发明的优选实施方式时，为清楚起见使用具体的术语。然而，本发明并不想受所选术语的限制，而应当理解为所选的每一个术语包括相似功能的所有技术等同物。

本发明的结构逆向反射片包括含许多结构元件的结构逆向反射膜和与结构元件粘接产生蜂窝状图案的密封膜。本申请中所用的“结构逆向反射片”及其变
15 异包括所有用于逆向反射入射光的结构薄膜。结构逆向反射片的一个常见实例是立方角逆向反射片，其变异形式用于下述的许多讨论中，但应当理解本发明包括包含除常见立方角结构以外的其它几何形状的逆向反射片。

图1和2图示说明一部分常见的重复立方角逆向反射片10。这类制品的几何形状或构型例如描述在美国专利3,810,804 (Rowland)和4,588,258 (Hoopman)
20 中。参照图1和2，标记12一般是指逆向反射片10一个表面上阵列中微小立方角构成元件之一。每个元件12都有三面体棱镜形状。它有三个基本上相互垂直暴露平面14和与基面中心垂直对准的棱镜顶点16。平面14间的角度对于阵列中每个立方角元件来说都是相同，约为90°。然而，视所需的用途，该角度可稍微偏离90°。虽然每个立方角元件12的顶点16可与该立方角元件的基面中心垂直对准，但也按美国专利4,588,258 (Hoopman)中揭示的那样与基面中心倾斜。美国
25 专利4,588,258 (Hoopman)中揭示的逆向反射片是优选的，因为它在多重视平面中提供宽角度的逆向反射。

如图1所示，逆向反射片10中的立方角元件可以都是相同尺寸的，并在行与列的阵列或图案中排成直线，基面在同一平面中。然而，如有需要，阵列中不同的
30 元件可以有不同的尺寸和取向。立方角元件12覆盖基体部分13。它的底面(即前表面20)是基本上光滑或平面的。基体部分13(常称为“平台”)一般与立方角光学元件形成整体。逆向反射片的平台部分相对于各个立方角元件的尺寸可以视

所选的制造方法以及逆向反射片的最终用途而变化。

本发明逆向反射片中的密封膜保护结构薄膜中结构元件免受环境降解。在结构元件周围也可提供密封的空气层。它保留总内反射所需的折射率之差。密封膜一般按一定的图案热粘接或压花在结构逆向反射薄膜上，形成许多密封的空腔。

5 本发明中结合使用的蜂窝状图案可以变化，但一个实例画在美国专利 4,025,159 (McGrath)。

本发明逆向反射片的逆向反射亮度(即逆向反射系数)一般大于约 50，较好大于约 250，更好大于约 500 烛光/勒克斯/平方米。上述的逆向反射亮度是按 ASTM E810-94 法将逆向反射片放平，在入射角为 -4° 和观察角为 -0.2° 时测得的。

10 本发明优选的实施方式包括设置在密封膜上用于将密封膜粘接到结构逆向反射膜上的分离胶粘剂层，从而保护结构元件免受环境的侵蚀。在某些实施方式中，胶粘剂材料也可以为逆向反射片提供附加的机械强度。结构逆向反射膜、密封膜和/或胶粘剂也可用来给逆向反射片着色。本发明逆向反射片的某些实施方式也可包括设置在结构逆向反射膜上与密封膜相对的表面上的覆盖膜。

15 如有必要，也可在逆向反射片上提供背衬层或粘合剂(adhesive)层，以将其固定在基底上。各种热活化、溶剂活化、压敏粘合剂或其它粘合剂可涂覆在、或层压在逆向反射片的后表面，以将其粘合在基底上。如有需要，粘合剂层上也可放置剥离衬纸(release liner)。在一个应用中，按本发明制造的逆向反射片可粘贴在用作交通控制、商业广告、信息等内部标志或外部标志的招牌上。

20 图 3 示意地绘出本发明立方角逆向反射片 30 的一个实例的截面图。在该实例中，立方角逆向反射片 30 包括包含大量立方角元件 32 和基体(即平台)部分 34 的立方角薄膜 35、密封膜 36、位于密封膜和立方角薄膜之间用来将它们粘接在一起的不连续胶粘剂层 38。密封膜 36 对立方角元件 32 提供保护，使其免受环境的降解，而且也为逆向反射片 30 提供额外的机械整合性。

25 图 3 也表示了位于立方角薄膜 35 前表面上的任选覆盖薄膜 40。在优选的实施方式中，覆盖薄膜 40 是逆向反射片 30 前表面上的最外层。作为直接邻接于立方角元件 32 基底放置的一层，立方角薄膜 35 的平台部分 34 不同于覆盖薄膜 40。

在本发明的逆向反射片中，立方角薄膜 35 和任选的覆盖薄膜 40 较好都含有透光的聚合物材料(不含着色剂)。立方角薄膜 35 的立方角元件 32 和平台部分 34
30 中的透光聚合物材料可以相同或不同。光线通过前表面 41 进入立方角逆向反射片 30。光线然后通过逆向反射片，并射在立方角元件 32 的平面上。反射光然后基本上沿箭头 43 所示的总方向返回。

立方角薄膜 35(或任何本发明的结构逆向反射膜)或覆盖薄膜 40 中的聚合物材料较好是透光(不含着色剂)。这是指该聚合物能透过至少约 70 % 给定波长的人射光。该聚合物的透光率较好约大于 80 % , 更好约大于 90 % 。因此, 特别优选的透光聚合物基本上是透明的。本发明密封膜 36 和胶粘剂 38 中的聚合物材料可以透光, 也可以不透光, 但它们一般是不透光的材料, 以免降解结构元件。

可以对立方角薄膜 35、密封膜 36、胶粘剂 38 和覆盖薄膜 40 中一种或多种进行改变, 加入着色剂, 如染料和/或颜料。结果, 逆向反射片 30 在日光或其它任何基本上非平行对准的光(即非逆向反射光)中可呈现第一种颜色, 而当用一般为平行对准的光(如车辆前灯)(即一般为逆向反射光)照射时显现第二种颜色。在逆向反射片 30 的这些组分中加入着色剂的方法对本领域中普通技术人员来说是已知的。

立方角薄膜 35 和密封膜 36 是用分离的胶粘剂层 38 粘接在一起的。如图 3 所示, 胶粘剂 38 较好非连续地涂布在密封膜 36 上。图 4 表示了一种在密封膜 36 上涂覆胶粘剂 38 的优选图案。图 4 中的图案形成一系列空腔 24。每个空腔都被密封部分(seal leg)26 包围。上述的密封部分一般相应于印刷工具或其它涂布器上形成的图案。

虽然优选使用重复的图案将胶粘剂 38 涂布在密封膜 36 上, 但应当理解也可按任何所需的图案涂布胶粘剂 38, 包括重复的图案和在密封膜 36 上无规分布的图案。另外, 任何图案(如使用)可以形成, 也可以不形成图 4 中所示的空腔。

被胶粘剂 38 覆盖的表面积量应在粘接强度和逆向反射效率的竞争需求间加以平衡。为平衡这些竞争需求, 胶粘剂 38 较好仅高达立方角薄膜 35 和密封膜 36 间界面的 50 % , 更好高达约 30 % , 最好约高达 15-20 % 。

应当理解, 胶粘剂 38 也可交替涂布在立方角薄膜 35 上, 而不是涂布在密封膜 36。如果使用这种方法, 需要小心控制胶粘剂 38 的物理性质(如粘度), 以保持较好限定的密封部分, 例如可确定图 4 所示的空腔。

胶粘剂 38 的厚度在逆向反射片 30 的粘接强度和逆向反射效率方面也起着一定的作用。较厚的胶粘剂层 38 可能提高粘接强度, 但同时润湿更多受影响的立方角元件 32 的面积, 结果减少了总内反射和逆向反射效率。相反, 虽然较薄的胶粘剂层可提高逆向反射效率, 但也可降低立方角薄膜 35 和密封膜 36 间的粘接强度。在任何按本发明制造的给定逆向反射片中, 胶粘剂 38 的实际厚度取决于多种因素, 如所用特定胶粘剂组合物的粘接能力、胶粘剂所占的面积和立方角薄膜 35 和密封膜 36 间所需的粘接强度。作为一个例子, 在胶粘剂 38 制成图

案(其配方将在以下更详细地说明)并约占密封膜 36 的 15-20 % 的逆向反射片中, 胶粘剂 38 较好制成 75-300 微米厚度。然而, 胶粘剂 38 的厚度一般取决于立方角元件的高度和粘接面的密封要求, 即如果需要密封, 必须涂布足量的胶粘剂, 以填充粘接处立方角间的区域。

- 5 由于避免了压花密封膜 36 来将其粘接到立方角薄膜 35 上, 使用胶粘剂 38 可防止在密封膜 36 上形成凹槽和其它不连续之处。这样, 按本发明制成的逆向反射片可减少逆向反射片和底物(如铝招牌板)间的湿气渗透。湿气渗透可造成由湿气引起的结构变形, 从而造成逆向反射片与基底间的局部脱层。当将薄膜 30 粘接到背衬上所用的粘合剂是基本上刚性时(即粘合剂没有填充, 或相反适合和填
- 10 满逆向反射片的任何凹槽), 特别是这样。

将胶粘剂 38 涂布在密封膜 36 或立方角薄膜 35 上的任何合适方法都可用于本发明中。其实例包括喷涂法、凹版印刷法、丝网印刷法、带槽口辊涂法等。

- 立方角薄膜 130 的另一个实施方式表示在图 5 中。立方角逆向反射片的该实施方式包括立方角薄膜 135, 它具有许多立方角元件 132 和与元件 132 连接的平台部分 134。逆向反射片 130 也可包括在图 3 所示实施方式中所述的覆盖薄膜(未
- 15 画出)。立方角薄膜 35(图 3 所示)与 135(图 5 和 6 所示)间的主要区别是立方角薄膜 135 包括从平台部分 134 突起并伸出立方角元件 132 尖端的突起结构 137。

- 参见图 6, 突起结构 137 可用作所示图案中的脊 150。脊 150 确定了设置立方角元件 132 的面 152。虽然突起脊 150 的重复图案是突起结构 137 的优选实施方式, 但应当理解突起结构 137 可制成不相交和任意取向的脊。作为另一个实施方式, 突起结构 137 可制成在平台部分 134 上突起的非连续的平脊。在该实施方式中, 该平脊可位于图案阵列中, 或任意分散在立方角薄膜 135 的表面上。
- 20 逆向反射片 130 也包括一层与突起结构 137 粘接的胶粘剂层 138。胶粘剂 138 较好设置在密封膜 136 上, 但应当理解胶粘剂 138 也可设置在突起结构 137 的表面上, 然后粘接到密封膜 136 上。在另一变化形式中, 胶粘剂 138 如图 5 所示覆盖在密封膜 136 的整个表面上, 但应当理解它可制成非连续的层(重复图案或其它)。任何情况下的主要要求是确保将立方角薄膜 135 粘接到密封膜 136 上的胶粘剂 138 的用量足以提供所需的粘接强度和可能的密封性(如需要)。

- 25 逆向反射片 130 也包括一层与突起结构 137 粘接的胶粘剂层 138。胶粘剂 138 较好设置在密封膜 136 上, 但应当理解胶粘剂 138 也可设置在突起结构 137 的表面上, 然后粘接到密封膜 136 上。在另一变化形式中, 胶粘剂 138 如图 5 所示覆盖在密封膜 136 的整个表面上, 但应当理解它可制成非连续的层(重复图案或其它)。任何情况下的主要要求是确保将立方角薄膜 135 粘接到密封膜 136 上的胶粘剂 138 的用量足以提供所需的粘接强度和可能的密封性(如需要)。

- 图 5 中所示实施方式的另一种变化表示在图 7 中。不是提供如图 5 所示的与立方角元件薄膜 135 结合的突起结构 137, 而提供带突起结构 237 的逆向反射片 230 的密封膜 236。然后可在密封膜的突起结构 237 上涂上一层胶粘剂 238, 并粘接到立方角薄膜 235 上。在本实施方式中, 较好使突起结构 237 的上表面具有
- 30 图 5 中所示实施方式的另一种变化表示在图 7 中。不是提供如图 5 所示的与立方角元件薄膜 135 结合的突起结构 137, 而提供带突起结构 237 的逆向反射片 230 的密封膜 236。然后可在密封膜的突起结构 237 上涂上一层胶粘剂 238, 并粘接到立方角薄膜 235 上。在本实施方式中, 较好使突起结构 237 的上表面具有

某种结构或对其进行改性,以便按稍微补充方式接受立方角元件 232,从而进一步提高粘接强度.突起结构 237 的纹饰(texturing)也可提高密封膜 236 和立方角薄膜 235 间形成的密封面上胶粘剂 238 的保留性.

5 在结构逆向反射薄膜或密封膜上包含突起结构的一个优点是它在结构元件的尖端和未被突起结构占据的区域中密封膜间提供额外的间隔.这种额外的间隔可用于确保结构元件的尖端不与密封膜接触.如果这些尖端与密封膜接触,折射率之差使得不会发生总内反射,让光线“漏”出结构元件--结果降低了逆向反射片的效率.

10 结构逆向反射薄膜

结构元件、较好是平台部分的聚合物材料是热塑性材料,且往往是折射率高(相对于其它聚合物)的硬、刚性材料,使得所得的产品具有高效的逆向反射性和足够的耐久性和耐候性.这里所用的术语“热塑性”按其常规的含义是指加热会软化和冷却时又恢复原来状态的材料.

15 结构元件的合适聚合物材料是折射率较高、玻璃转化温度(Tg)和熔融温度(Tm)较高的热塑性材料.结构元件的聚合物的折射率一般至少为约 1.5. Tg 一般超过约 100 °C,较好超过约 120 °C.

结构元件中所用的热塑性聚合物一般是无定形或半结晶的.在不带覆盖膜的实施方式中,结构元件(较好是平台部分)中所用的热塑性聚合物是化学和机械上耐用的,使其耐受环境因素的降解.上述结构逆向反射膜的平台部分中所用的聚合物材料可以和结构元件中所用的聚合物相同.

20 结构元件中可用的热塑性聚合物的实例包括,但不限于:丙烯酸酯类聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯;聚碳酸酯、聚酰亚胺、纤维素类,如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素;聚酯,如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯;含氟聚合物,如聚氟氯乙烯、聚偏二氟乙烯;聚酰胺,如聚己内酰胺、聚氨基己酸、聚己二酰己二胺、聚酰胺-酰亚胺和聚酯-酰亚胺;聚醚酮;聚醚酰亚胺;聚烯烃,如聚甲基戊烯;聚苯醚;聚苯乙烯和聚苯乙烯共聚物,如聚苯乙烯-丙烯腈、聚苯乙烯-丙烯腈-丁二烯;硅氧烷改性的聚合物(即含几个重量百分数(小于 10 % 重量)硅氧烷的聚合物),如硅氧烷聚酰胺和硅氧烷聚碳酸酯;氟改性
25 30 聚合物,如全氟聚对苯二甲酸乙二醇酯;上述聚合物的混合物,如聚酰亚胺和丙烯酸酯类聚合物的共混物以及聚甲基丙烯酸甲酯和含氟聚合物的共混物.

用于结构元件的优选热塑性聚合物包括丙烯酸酯类聚合物、聚碳酸酯、聚酰

亚胺和它们的混合物。由于如下一种或多种原因而优选这些聚合物：耐冲击性、尺寸稳定性、热稳定性、环境稳定性、透明性、从工具或模具上极好的剥离性和高的折射率。对于结构元件最优的聚合物是聚碳酸酯，如商品名称 MOBAY MAKROLON 2407 和 2507(购自 Mobay Corp., Pittsburgh, PA)以及商品名称

5 LEXAN 123R(购自 General Electric Co., Pittsfield, MA)的双酚 A 聚碳酸酯。

本发明结构逆向反射薄膜中所用的聚合物材料可包括添加剂，如除酸剂和紫外吸收剂。它们特别用于防止在加工和暴露在环境条件(如紫外辐射)下时聚合物材料发生降解。用于聚碳酸酯的除酸剂的实例包括亚磷酸盐稳定剂。紫外吸收剂的实例包括苯并三唑衍生物，如以商品名称 TINUVIN 327、328、900、1130

10 和 TINUVIN-P(购自 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, NY)的苯并三唑衍生物；二苯甲酮的化学衍生物，如商品名称 UVINUL-M40、408 和 D-50(购自 BASF Corporation, Clifton, NJ)和商品名称 SYNTASE 800(2-羟基-4-正辛基二苯甲酮)(购自 Greate Lakes Chemical, West Lafayette, IN)的二苯酮衍生物；二苯基丙烯酸酯的化学衍生物，如商品名称 UVINUL-N35 和 539(购自 BASF Corporation of Clifton,

15 NJ)的二苯基丙烯酸酯的化学衍生物。一些聚合物材料在从制造商处购得时已含有亚磷酸盐稳定剂和紫外吸收剂。

在结构层的聚合物中也可加入其它添加剂，如着色剂、光稳定剂、自由基清除剂或抗氧剂、加工助剂(如抗粘连剂)、脱膜剂、润滑剂等。这些添加剂可按达到所需结果的量加入结构层聚合物材料中，本领域中普通技术人员易于确定这些

20 用量。

当然所选的具体着色剂取决于所需的片材颜色。如果使用着色剂，不对逆向反射片的透明性有不良影响。着色剂可包括染料和/或颜料。它们的用量一般为约 0.01-2.0 % 重量，较好为约 0.01-0.5 % 重量，以结构薄膜的总重量计。

可用的光稳定剂包括受阻胺，它的用量一般为约 0.5-2.0 % 重量，以结构薄膜的总重量计。许多受阻胺光稳定剂都可利用。实例包括 2,2,6,6-四烷基哌啶化合物以及商品名称 TINUVIN-144、292、622、770 和 CHIMASSORB-944(购自

25 Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY)的哌啶化合物。

自由基清除剂或抗氧剂的用量一般可为约 0.01-0.5 % 重量，以结构薄膜的总重量计。合适的抗氧剂包括受阻酚醛树脂，如商品名称 IRGANOX-1010、1076

30 和 1035 以及 MD-1024 和 IRGAFOS-168(购自 Ciba-Geigy Corp., Ardsley, NY)的受阻酚醛树脂。

为改善加工性能，可加入少量的其它加工助剂，其用量一般不超过聚合物树

脂的 1 % 重量。有用的加工助剂包括购自 Glyco Inc., Norwalk, CT 的脂肪酸酯或脂肪酰胺以及购自 Henkel Corp., Hoboken, NJ 的硬脂酸金属盐。

5 制造结构逆向反射膜的许多技术和方法是已知的。例如，本发明的逆向反射片结构逆向反射膜的制造方法是通过用适于形成结构元件的带有许多空腔的模塑表面的工具由透光材料制成许多结构元件。如有必要，可将覆盖膜固定在用作平台的结构元件的基底上，或通过结构逆向反射膜的平台部分将其固定在结构元件上。这些步骤可按许多已知的方法进行，如美国专利 3,689,346 (Rowland)、3,811,983 (Rowland)、4,332,847 (Rowland)、4,601,861 (Pricone 等)和 5,450,235 (Smith 等)。

10

密封膜

在本发明的立方角反射片中，密封膜用在结构逆向反射膜的后面。密封膜在大多数结构元件的周围保持空气间隙，因为空气的折射率低于结构元件中所用材料的折射率，产生总内反射，以提供所需的反射率。密封膜也用作杂质(如水、油、15 灰尘等)的屏障，并赋予该结构机械强度。密封膜一般基本上是连续的，而且基本上与结构元件阵列共同扩展的。至少在开始施加时，它是与胶粘剂分开和不同的。

密封膜中所用的合适聚合物材料是一般能耐气候(如紫外线、湿气)降解的热塑性材料，从而使逆向反射片可用于长期户外用途。因为它也用作将该结构安装在铝板之类底物的涂覆粘合剂的基底，应选择热塑性聚合物材料，使其很好地与20 粘合剂粘接。如果需要不透明或着色的密封膜，密封膜所用的聚合物材料也应与各种颜料和/或染料相容。

适用于密封膜的热塑性材料的实例包括，但不限于：丙烯酸酯类聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯；聚碳酸酯；聚酰亚胺；纤维素，如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、25 硝酸纤维素；聚酯，如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯；含氟聚合物，如聚氟氯乙烯、聚偏二氟乙烯；聚酰胺，如聚己内酰胺、聚氨基己酸、聚己二酰己二胺、聚酰胺-酰亚胺和聚酯-酰亚胺；聚醚酮；聚醚酰亚胺；聚烯烃，如聚甲基戊烯；聚苯醚；聚苯硫醚；聚苯乙烯；聚砒；硅氧烷改性的聚合物(即含几个重量百分数(小于 10 % 重量)硅氧烷的聚合物)，如硅氧烷聚酰胺和硅30 氧烷聚碳酸酯；氟改性聚合物，如全氟聚对苯二甲酸乙二醇酯；上述聚合物的混合物，如聚酰亚胺和丙烯酸酯类聚合物的共混物以及聚甲基丙烯酸甲酯和含氟聚合物的共混物；离聚物的乙烯共聚物；增塑的卤化乙烯聚合物；酸官能的聚乙烯共

聚物; 脂族或芳族聚氨酯; 聚 α -烯烃; 乙烯-丙烯-二烯单体的聚合物(“EPDM”), 包括用苯乙烯和丙烯腈混合物接枝的乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物(也称为丙烯腈 EPDM 苯乙烯或“AES”); 含接枝橡胶组分的苯乙烯-丙烯腈(“SAN”)共聚物, 如含用苯乙烯和丙烯腈或其衍生物(如 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯腈)接枝的
5 的交联丙烯酸酯橡胶基质(如丙烯酸丁酯)的共聚物(称作“ASA”或丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物)、以及含丁二烯基质的共聚物或用苯乙烯或丙烯腈或其衍生物(如 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯腈)接枝的丁二烯和苯乙烯或丙烯腈共聚物(称为“ABS”或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、以及可萃取的苯乙烯-丙烯腈共聚物(即非接枝共聚物)(一般也称为“ABS”聚合物); 它们的混合物或共混料。在本申
10 请中, 术语“共聚物”包括三元共聚物、四元共聚物等。

密封膜中所用的优选聚合物是上述称为 AES、ASA 和 ABS 以及它们的混合物或共混料的苯乙烯系多相共聚物树脂(即不溶混单体的多相苯乙烯热塑性共聚物)。这些聚合物揭示在美国专利 4,444,841 (Wheeler)、4,202,948 (Peascoe)和
15 5,306,548 (Zabrocki 等)中。这些共混料可以是多层薄膜形式, 其中每一层是不同的树脂或聚合物的物理共混料, 然后挤塑成单层薄膜。例如, ASA 和/或 AES 树脂可共挤塑在 ABS 上。多相 AES、ASA 和 ABS 树脂可用于许多应用中, 其中它们可单独或一起使用, 或与许多其它树脂组合使用, 制造庭园家具、船壳、窗框和汽车车身部件之类的模塑制品。

密封膜中所用的特别优选的聚合物是多相 AES 和 ASA 树脂以及它们的共混
20 料。这些聚合物有助于保留逆向反射片随时间变化的剥离强度。

市售的 AES 和 ASA 树脂或它们的混合物例如包括商品名称 ROVEL(购自 Dow Chemical Company, Midland, MI)和商品名称 LORAN S 757 和 797(购自 BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Fed. Rep. of Germany)的材料、(商品名称 CENTREX 833 和 401 购自 Bayer Plastics, Springfield, CT)、GELOY(购自 General
25 Electric Company, Selkirk, NY)、VITAX(购自 Hitachi Chemical Company, Tokyo, Japan)的材料。据信, 某些市售的 AES 和/或 ASA 材料也含有混入的 ABS。密封膜也可用上述材料的共混料或混合物制备。市售的 SAN 树脂包括商品名称 TYRIL(购自 Dow Chemical, Midland, MI)的 SAN 树脂。市售的 ABS 树脂包括商品名称 CYOLAC(如 CYOLAC GPX 3800)(购自 General Electric, Pittsfield, MA)的
30 ABS 树脂。市售的聚碳酸酯/ABS 树脂包括商品名称 PULSE 1350 和 1370(购自 Dow Chemical Company, Midland, MI)的树脂。

这些聚合物组合物可包括其它组分, 包括紫外稳定剂和抗氧剂(如以商品名

- 称 IRGANOX 购自 Ciba Geigy 的紫外稳定剂和抗氧剂)、填料(如滑石)、增强剂(如 MICA 或玻璃纤维)、阻燃剂、抗静电剂、脱模剂(如以商品名称 LOXIL G-715 或 LOXIL G-40 购自 Henkel Corp., Hoboken, NJ 或以 WAX E 购自 Hoechst Celanese Corp., Charlotte, NC 的脂肪酸酯)。在密封膜的聚合物组合物中也可加入着色剂,
- 5 如颜料和染料。着色剂的实例包括商品名称 R960(购自 DuPont de Nemours, Wilmington, DE)的金红石型 TiO_2 颜料、氧化铁颜料、炭黑、硫化镉和铜酞菁。上述市售的聚合物常常含有一种或多种这些添加剂,特别是颜料和稳定剂。这些添加剂一般按能获得所需性能的量使用。它们的用量较好为约 0.02-20 % 重量,更好为 0.2-10 % 重量,以聚合物组合物的总重量计。
- 10 密封膜的厚度对本发明来说不是关键的。为获得所需的柔性和/或制造逆向反射片的成本,可以控制厚度。其厚度一般小于结构元件的高度。结构元件的高度一般小于约 500 微米,较好小于约 200 微米。密封膜厚度一般小于约 250 微米,较好小于约 200 微米,更好约为 25-80 微米。密封膜的最小厚度一般由挤塑技术确定,一般大于约 10 微米,较好大于约 25 微米。这种薄膜可用同一日期提交、
- 15 题目为“挤塑多相聚合物薄膜”的待审美国专利申请 08/626,790 中详细描述挤塑法制备。

胶粘剂

- 胶粘剂是用于将密封膜粘接到结构逆向反射膜上的低聚物或聚合物材料。该
- 20 胶粘剂是从以流动性足以涂布的流体涂覆的胶粘剂前体制成,然后凝固形成薄膜。凝固可由固化(即聚合和/或交联)或由干燥(如除去液体)和固化完成。胶粘剂前体可以是含有机溶剂、含水或 100 % 固体(即基本上不含溶剂)的组合物。这就是说,胶粘剂可由 100 % 固体制剂制成或用溶剂(如酮、四氢呋喃或水)涂覆,然后干燥和固化。胶粘剂前体较好是 100%固体制剂,它基本上不含溶剂(即小于 1 %
- 25 重量)。这是指在胶粘剂前体中含 1 % 重量以下的非反应性稀释剂(如下所述)。因此,100 % 固体胶粘剂前体可用许多固化机理(空气中氧的氧化固化、热固化、湿固化、高能量辐射固化、缩聚、加成聚合和它们的组合)进行聚合和/或交联,而不用除去溶剂。

- 使用胶粘剂还为常见的热粘接(即热压花)逆向反射片提供了另一个优点。在
- 30 热粘接系统中,热能和/或压力会使粘接处或粘接处附近的结构元件变形。一些用作本发明中胶粘剂的材料是有益的,因为它们不依赖热固化,而是使用可辐射固化体系,或者它们使用较小量的干燥热能,从而不会使粘接处附近的结构元件变

形。

5 胶粘剂前体是一种能不可逆地形成固化低聚物/聚合物材料的前体,它常与术语“热固化”前体互换使用。“热固化”前体一词在本申请中用来表示施加热能和其它能源(如电子束、紫外光、可见光等)或加入化学催化剂、湿气等时不可逆固化的反应性体系。因此,“反应性”一词是指各组分通过上述的任何机理经聚合、交联或两者相互反应(或自反应),和/或任选地,但较好与密封膜和结构元件反应。

10 在胶粘剂前体中选用的组分与密封膜和结构逆向反射膜相互作用,形成牢固的粘接。“相互作用”一词是指各种相互作用机理,如表面粗糙化、溶解或密封膜和结构逆向反射膜中所用聚合物的相互渗透。胶粘剂前体的组分与密封膜和结构逆向反射膜之间也可有共价相互作用(如聚合和/或交联)。然而,相互作用的程度不能大到损坏逆向反射片的整体性。

15 为提高逆向反射片的耐用性和耐候性,可以使用某些组分。另外,胶粘剂前体较好对图形涂覆有合适的流变性。因为胶粘剂前体的组分可悬浮或分散有用浓度的各种颜料,所以本发明可获得额外的不透明性。

适于形成胶粘剂的材料是含反应性组分(即能按许多机理(如氧化固化、缩合、湿固化、自由基体系的辐射或热固化、或它们的组合)交联和/或聚合的材料)的胶粘剂前体。其实例包括,但不限于:氨基树脂(即氨基塑料树脂),如烷基化脲-醛树脂、蜜胺-甲醛树脂和烷基化苯胍胺-甲醛树脂;丙烯酸酯树脂(包括聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯),如聚丙烯酸乙酯、丙烯酸化环氧树脂、丙烯酸化聚氨酯、丙烯酸化聚酯、丙烯酸化聚丙烯酸类、丙烯酸化聚醚、丙烯酸化油和丙烯酸化聚硅氧烷;醇酸树脂,如聚氨酯醇酸树脂;聚酯树脂;反应性聚氨酯树脂;酚醛树脂,如酚醛树脂 A 和线型酚醛清漆树脂;酚醛/胶乳树脂;环氧树脂,如双酚环氧树脂;异氰酸酯类;聚异氰脲酸酯类;聚硅氧烷树脂,包括烷基烷氧基硅烷树脂;反应性乙烯基树脂等。本申请所用的“树脂”或“树脂体系”是指含单体、低聚物、聚合物或其混合物的多分散体系。

30 这些反应性胶粘剂前体组分例如可用热能、辐射能等通过许多机理(如缩合或加成聚合)而被固化。辐射能的快速作用方式(如需要施加少于 5 分钟,较好少于 5 秒钟)是特别优选的。由于电子束辐射透过染成深色的涂层的能力、它的速度和有效使用能量以及易于控制,电子束辐射是特别需要的。其它有用的辐射能形式包括紫外/可见光、核辐射、红外和微波辐射。视具有固化机理而异,胶粘剂前体还可含有有助于引发和/或促进聚合和/或交联过程的催化剂、引发剂、或固化

剂。

能被热能和/或加入催化剂固化的反应性胶粘剂前体组分例如包括酚醛树脂如酚醛树脂 A 和线型酚醛清漆树脂; 环氧树脂, 如双酚 A 环氧树脂; 和氨基树脂, 如烷基化脲-甲醛树脂、蜜胺-甲醛树脂和烷基化苯胍胺-甲醛树脂。视树脂体系的不同, 这些含反应性组分的胶粘剂前体可包括自由基热引发剂、酸催化剂等。热自由基引发剂的实例包括过氧化物, 如过氧苯甲酰和偶氮化合物。这些反应性胶粘剂前体组分一般需要大于室温(即 25-30 °C)的固化温度, 虽然室温可固化体系是已知的。

以重量计, 酚醛树脂 A 中甲醛与苯酚的摩尔比大于或等于约 1:1, 一般约为 1.5:1.0-3.0:1.0。以重量计, 酚醛清漆树脂中甲醛与苯酚的摩尔比约小于 1:1。市售酚醛树脂的实例包括商品名称 DUREZ 和 VARCUM(购自 Occidental Chemicals Corp., Dallas, TX); RESINOX(购自 Monsanto, St. Louis, MO); AEROFENE 和 AEROTAP(购自 Ashland Chemical Co., Columbus, OH)的酚醛树脂。

环氧树脂含有环氧乙烷, 并通过开环聚合。它们的主链和取代基性质可以变化很大。例如, 主链可以是一般与环氧树脂有关的任何类型的主链, 取代基可以是不含室温下能与环氧乙烷环反应的活性氢的任何基团。可接受的取代基的代表性实例包括卤素、酯基、醚基、磺酸基、硅氧烷基、硝基和磷酸基。最易得到的环氧树脂之一是二酚基丙烷(即双酚 A)和表氯醇形成 2,2-双[4-(2,3-环氧丙氧基)苯基]丙烷(双酚 A 二缩水甘油醚)的反应产物。这些材料以商品名称 EPON(如 EPON 828、1004 和 1001F)购自 Shell Chemical Co., 和以 DER(如 DER 331、332 和 334)购自 Dow Chemical Co., Midland, MI。其它合适的环氧树脂包括商品名称 DEN(如 DEN431 和 428, 购自 Dow Chemical Co.)的酚醛清漆的缩水甘油醚。

氨基树脂(即氨基塑料树脂)是甲醛和胺的反应产物。所述的胺一般是脲或蜜胺。最常见的氨基树脂是烷基化脲-醛树脂和蜜胺-甲醛树脂, 虽然烷基化苯胍胺-甲醛树脂也是已知的。蜜胺-甲醛树脂一般用在需要户外耐用性和耐化学性的场合。然而, 一般不单独使用氨基树脂, 因为它们往往是脆的。因此, 它们常常与其它树脂体系结合。例如, 它们可与醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂或含有能与氨基树脂反应的官能团的其它树脂结合, 以利用两种树脂体系的良好性能。

最优选的胶粘剂前体是可辐射固化的胶粘剂前体。这是指可辐射固化的材料。本申请中所用的“辐射固化”或“可辐射固化”是指在紫外辐射、可见光辐射、电子束辐射、或它们结合的辐射下以及任选地加入合适的催化剂或引发剂的条件下, 涉及树脂体系的聚合和/或交联的固化机理。一般发生两种类型的辐射固

化机理-自由基固化和阳离子固化。它们通常包括一步固化或一种类型固化机理。为从两种体系获得所需的性能,也可固化自由基和阳离子材料的混合物。下述的双固化和混合(hybrid)固化体系也是可能的。

5 在阳离子体系中,在紫外/可见光照射下阳离子光引发剂发生反应,分解产生酸催化剂。这种酸催化剂经离子机理使交联反应增长。环氧树脂,特别是脂环族环氧树脂,是阳离子固化中所用的最常见树脂,虽然也可使用芳族环氧树脂和乙烯基醚基低聚物。另外,多元醇也可在环氧树脂阳离子固化时用作链转移剂和增韧剂。用阳离子光引发剂也可固化在 Eckberg 等的“环氧硅氧烷的紫外固化,”
10 Radiation Curing in Polymer Science and Technology: 第 IV 卷, Practical Aspects and Applications, Fouassier and Rabek, eds, Elsevier Applied Science, NY, 第 2 章, 19-49(1993)中揭示的环氧硅氧烷。阳离子光引发剂包括镨阳离子的盐(如芳基镨盐)和有机金属盐。阳离子光引发剂的实例揭示在美国专利 4,751,138 (Tumey 等)和 4,985,340 (Palazzotti)和欧洲专利申请 306,161 和 306,162 中。环氧硅氧烷的合适光引发剂是商品名称 UV9310C(购自 GE Silicones, Waterford, NY)的光活性碘镨盐。
15

在自由基体系中,辐射能非常迅速和有控制地产生能引发不饱和材料聚合的高反应性物质。可自由基固化材料的实例包括,但不限于丙烯酸酯树脂、具有侧接 α,β -不饱和羰基的氨基塑料衍生物、具有至少一个侧接丙烯酸酯基的异氰脲酸衍生物、具有至少一个侧接丙烯酸酯基的异氰酸酯衍生物、不饱和聚酯(如有机二元酸与二元醇的缩合产物)、多烯/硫醇/硅氧烷体系和其它烯类不饱和化合物以及它们的混合物和组合物。这些可辐射固化体系更详细地描述在 Allen 等的“紫外和电子束可固化预聚物和稀释剂单体: 分类、制备和性质,”
20 Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume I, Fundamentals and Methods, Fouassier and Rabek, eds., Elsevier Applied Science, NY, 第 5 章, 225-262 (1993); Federation Series on Coatings Technology: Radiation Cured Coatings, Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, PA,第 7-13 页(1986); 和 Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives, Rad Tech International North America, Northbrook, IL, 第 45-53 页(1990)。
25

可自由基固化体系可用辐射能固化,虽然它们也可用热能固化,只要体系中存在自由基源(如过氧化物或偶氮化合物)。因此,“可辐射固化”一词,和更具体地“可自由基固化”一词在它们的范围内包括也可用热能固化的体系,该体系涉及自由基固化机理。相反,“辐射固化”一词是指已通过辐射能照射而固化的
30

体系。

本发明所用的合适丙烯酸酯树脂包括，但不限于丙烯酸化聚氨酯(即聚氨酯聚丙烯酸酯)、丙烯酸化环氧树脂(即环氧丙烯酸酯)、丙烯酸化聚酯(即聚酯丙烯酸酯)、丙烯酸化聚丙烯酸类、丙烯酸化聚硅氧烷、丙烯酸化聚醚(即聚醚丙烯酸酯)、乙烯基聚丙烯酸酯和丙烯酸化油。本申请所用的“丙烯酸酯”和“丙烯酸酯官能的”都包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，无论它们是单体、低聚物或聚合物。

丙烯酸化聚氨酯是羟基为端基的 NCO 扩展聚酯或聚醚的二丙烯酸酯。它们可以是脂族或芳族，虽然丙烯酸化脂族聚氨酯是优选的，因为它们受气候的影响较小。市售丙烯酸化聚氨酯的实例包括商品名称 PHOTOMER(如 PHOTOMER6010)(购自 Henkel Corp., Hoboken), NJ; EBECRYL 220(分子量为 1000 的六官能芳族聚氨酯丙烯酸酯)、EBECRYL 284(用 1,6-己二醇二丙烯酸酯稀释的分子量为 1200 脂族聚氨酯二丙烯酸酯)、EBECRYL 4827 (分子量为 1600 的芳族聚氨酯二丙烯酸酯)、EBECRYL 4830(用四甘醇二丙烯酸酯稀释的分子量为 1200 的脂族聚氨酯二丙烯酸酯)、EBECRYL 6602 (用三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯稀释的分子量为 1300 的三官能芳族聚氨酯丙烯酸酯)和 EBECRYL 8402 (分子量为 1000 的脂族聚氨酯二丙烯酸酯)(购自 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA); SARTOMER(如 SARTOMER 9635、9645、9655、963-B80、966-A80, (购自 Sartomer Co., West Chester, PA); 和 UVITHANE(如 UVITHANE 782,购自 Morton International, Chicago, IL)的丙烯酸化聚氨酯。

丙烯酸化环氧树脂是环氧树脂的二丙烯酸酯，如双酚 A 环氧树脂的二丙烯酸酯。市售的丙烯酸化环氧树脂的实例包括商品名称 EBECRYL 600(分子量为 525 的双酚 A 环氧树脂的二丙烯酸酯)、EBECRYL 629 (分子量为 550 的环氧酚醛清漆丙烯酸酯)和 EBECRYL 860 (分子量为 1200 的环氧化大豆油丙烯酸酯)(购自 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA); 和 PHOTOMER 3016 (双酚 A 环氧树脂二丙烯酸酯)、PHOTOMER 3038 (环氧树脂丙烯酸酯/二缩三丙二醇二丙烯酸酯共混料)和 PHOTOMER 3071 (改性的双酚 A 丙烯酸酯)等(购自 Henkel Corp., Hoboken, NJ.)的丙烯酸化环氧树脂。

丙烯酸化聚酯是丙烯酸与二元酸/脂族二元醇基聚酯的反应产物。市售的丙烯酸化聚酯的实例包括商品名称 PHOTOMER 5007(分子量为 2000 的六官能丙烯酸酯)、PHOTOMER 5018(分子量为 1000 的四官能丙烯酸酯)和 PHOTOMER 5000 系列中其它丙烯酸酯化聚酯(购自 Henkel Corp., Hoboken, NJ); 和 EBECRYL 80 (分子量为 1000 的四官能改性的聚酯丙烯酸酯)、EBECRYL 450 (脂肪酸改性的聚

酯六丙烯酸酯)和 EBECRYL 830 (分子量为 1500 的六官能聚酯丙烯酸酯)(购自 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA.)的丙烯酸化聚酯。

丙烯酸化聚丙烯酸类是具有反应性侧基或末端丙烯酸基的丙烯酸类低聚物或聚合物, 这些基团能在以后的反应中形成自由基。市售丙烯酸化聚丙烯酸类的实例包括以商品名称 EBECRYL 745、754、767、1701 和 1755 购自 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA. 的材料。

丙烯酸化聚硅氧烷(如室温硫化的聚硅氧烷)是具有能在以后反应中形成自由基的反应性侧基或末端丙烯酸基团的硅氧烷基低聚物或聚合物。这些和其它的聚丙烯酸酯描述在 Allen 等的“紫外和电子束可固化预聚物和稀释剂单体: 分类、制备和性质,” Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume I, Fundamentals and Methods, Fouassier and Rabek, eds., Elsevier Applied Science, NY, 第 5 章, 225-262 (1993); Federation Series on Coatings Technology: Radiation Cured Coatings, Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, PA, 第 7-13 页(1986); Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives, Rad Tech International North America, Northbrook, IL, 第 45-53 页(1990)中。

具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰脲酸衍生物和具有至少一个侧接丙烯酸酯基团的异氰酸酯衍生物进一步描述在美国专利 4,652,274 (Boetcher 等)中。带有丙烯酸酯基团的异氰脲酸酯树脂的实例包括异氰脲酸三羟乙酯的三丙烯酸酯。

可辐射固化的氨基塑料树脂的每个分子或低聚物具有至少一个侧接 α,β -不饱和羰基。这些不饱和羰基可以是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯酰胺型基团。具有丙烯酰胺基团的树脂的实例包括 N-羟甲基-丙烯酰胺、N,N'-氧亚二甲基二丙烯酰胺、邻或对-丙烯酰氨基甲基化苯酚、丙烯酰氨基甲基化酚醛清漆、甘脲丙烯酰胺、丙烯酰氨基甲基化苯酚以及它们的混合物。这些物质进一步描述在美国专利 4,903,440 (Larson 等)、5,055,113 (Larson 等)和 5,236,472 (Kirk 等)中。

其它合适的烯类不饱和树脂包括一般含酯基、酰胺基和丙烯酸酯基的单体、低聚物或聚合物。这些烯类不饱和化合物的分子量较好小于 4000。它们较好是由含脂族单羟基或脂族多羟基的化合物与不饱和羧酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸等)的反应制成的酯。丙烯酸酯树脂的代表性实例是本申请中其它地方所列的树脂。其它烯类不饱和树脂包括羧酸的单烯丙基、多烯丙基和多甲代烯丙基酯和酰胺, 如邻苯二甲酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯和 N,N'-二烯丙基己二酰胺以及苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯。还包括异氰脲酸三(丙烯酰氧乙)酯、

1,3,5-三(2-甲基丙烯酰氧乙基)-s-三嗪、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮和N-乙烯基哌啶酮。

5 在双固化树脂体系中，聚合或交联经相同或不同的反应机理在两个分开的步骤中进行。在混合固化树脂体系中，聚合或交联两种机理在紫外/可见或电子束辐射照射下同时进行。在这些体系可发生的化学固化机理包括，但不限于丙烯酸双键的自由基聚合、苯乙烯或其它单体的不饱和聚酯的自由基聚合、烯丙基官能的空气干燥、乙烯基醚或环氧的阳离子固化、异氰酸酯的缩合和酸催化的热固化。因此，双固化和混合固化体系例如可将辐射固化与热固化或辐射固化与湿固化相结合。电子束与紫外/可见固化的结合也是可能的。固化机理的结合例如可通过混合在一种结构上具有两种官能团的物质或混合具有一种官能团的不同物质来实现。这些体系描述在 Peeters 的“辐射固化中的双固化和混合固化体系概述，”
10 Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Volume III, Polymer Mechanisms, Fouassier and Rabe, eds., Elsevier Applied Science, NY, 第6章, 177-217(1993)中。

15 在可辐射固化材料中，可自由基固化材料是优选的。其中，丙烯酸酯类特别适用于本发明胶粘剂前体。这些物质的实例包括，但不限于单或多官能丙烯酸酯类(即聚丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类)、丙烯酸化环氧树脂、丙烯酸化聚酯、丙烯酸化芳族或脂族聚氨酯、丙烯酸化聚丙烯酸类、丙烯酸化聚硅氧烷等以及它们的混合物或共混料。它们可以是单体或不同分子量(如重均分子量为 100-2000)的低聚物(即一般含 2-100 个单体单元，常含 2-20 个单体单元的中等低分子量聚合物)。
20 优选的胶粘剂前体包括丙烯酸化环氧树脂、丙烯酸化聚酯、丙烯酸化芳族或脂族聚氨酯和丙烯酸化聚丙烯酸类。更优选的胶粘剂前体包括丙烯酸化芳族或脂族聚氨酯。最优选的胶粘剂前体包括丙烯酸化脂族聚氨酯。

可自由基辐射固化的体系常常包括用于形成所得固化材料主链的低聚物和/或聚合物(也常称作成膜剂)以及用于调节可固化组合物粘度的反应性单体(也常称为反应性稀释剂)。虽然成膜剂一般是低聚物或聚合物材料，但某些单体材料也能形成薄膜。这些体系一般要求使用紫外/可见光或电子束辐射。可紫外/可见光固化体系一般也含有光引发剂。水或有机溶剂也可用来减少该体系的粘度(因此用作非反应性稀释剂)，虽然这一般要求热处理来闪蒸溶剂。因此，本发明胶粘剂前
25 体较好不含水或有机溶剂。这就是说，它们较好是 100 % 固体制剂。

30 本发明优选的胶粘剂前体包括反应性稀释剂和成膜剂。反应性稀释剂包括至少一个单或多官能单体化合物。本文所用的单官能化合物是指含一个碳-碳双键的

化合物,多官能单体化合物是指含一个以上碳-碳双键或另一种能经缩合交联的化学反应性基团的化合物.带碳-碳双键和另一种化学反应性基团的树脂的实例包括甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯、异丁氧基甲基丙烯酸酰胺和甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷.合适的反应性稀释剂是一般用在可辐射固化体系中控制粘度的稀释剂.它们较好是丙烯酸酯类,虽然也可使用非丙烯酸酯类(如 N-乙烯基吡咯烷酮、苈烯、氧化苈烯,只要单体是烯类不饱和的,以赋予其反应性.成膜剂包含至少一种可辐射固化材料(如可辐射固化体系中一般所用的单或多官能低聚化合物),虽然也可使用热塑性聚合物.这些热塑性聚合物可以或不可以与反应性稀释剂反应或是自反应性的(如可内交联的).

- 10 胶粘剂前体较好包含至少一种单官能单体化合物和至少一种多官能低聚物.这些胶粘剂前体最好包含分子量不超过约 1000(较好约为 100-1000)的至少一种单官能单体丙烯酸酯和分子量至少为约 500(较好为约 500-7000、更好约为 1000-2000)的至少一种多官能丙烯酸化低聚聚氨酯.

- 15 单官能单体一般会降低共混料的粘度,以及更快地渗透入密封膜和/或结构逆向反射膜中.多官能单体和低聚物(如二丙烯酸酯和三丙烯酸酯)一般会在层间和胶粘剂内提供更多交联、更强的键合.同样视其结构而异,多官能单体和低聚物也赋予胶粘剂柔性或刚性.丙烯酸化低聚物,较好是丙烯酸化聚氨酯低聚物赋予涂层所需的性质,如韧性、硬度和柔性.

- 合适单官能单体的实例包括,但不限于丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸
20 酸异辛酯、丙烯酸乙氧化苯酚酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸 2-(乙氧基乙氧基)乙酯、乙二醇甲基丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯(THF 丙烯酸酯)、丙烯酸己内酯和甲氧基二缩三丙二醇单丙烯酸酯.合适多官能单体的实例包括,但不限于三甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油三甲基丙烯酸酯、甘油基丙氧基化三丙烯酸酯、三羟甲基丙
25 烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯和 1,6-己烷二丙烯酸酯.其它单和多官能单体包括乙酸乙烯酯、N-乙烯基甲酰胺和下表 1 中所列的其它物质.这些单体是以商品名称 EBECRYL 购自 UCB
30 Radcure Inc., Smyrna, GA, 以 PHOTOMER 购自 Henkel Corp., Hoboken, NJ., 和以 SARTOMER 购自 Sartomer Co., West Chester, PA 的.氧化苈烯购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI. N-乙烯基吡咯烷酮购自 Kodak, Rochester, NY.

合适的丙烯酸化低聚物的实例包括,但不限于丙烯酸化环氧树脂、丙烯酸化聚酯、丙烯酸化芳族或脂族聚氨酯、丙烯酸化聚硅氧烷、丙烯酸化聚醚、聚丙烯酸乙烯酯、丙烯酸化油和丙烯酸化聚丙烯酸类。其中由于柔性和耐候性,丙烯酸化芳族或脂族聚氨酯是优选的,丙烯酸化脂族聚氨酯是更优选的。一些丙烯酸化脂族聚氨酯(即脂族聚氨酯丙烯酸酯)的实例包括商品名称 PHOTOMER 6010(MW = 1500, (购自 Henkel Corp., Hoboken, NJ.); EBECRYL 8401(MW = 1000)和 EBECRYL 8402(MW = 1000, 聚氨酯二丙烯酸酯, (购自 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA); S-9635、S-9645 和 S-9655(都含有 25 % 重量丙烯酸异冰片酯, 购自 Sartomer Co., West Chester, PA); S-963-B80(含有 20 % 重量 1,6-己二醇二丙烯酸酯, 购自 Sartomer Co.); 和 S-966-A80(含有 20 % 重量二缩三丙二醇二丙烯酸酯, 购自 Sartomer Co.)的丙烯酸化脂族聚氨酯。

优选的反应性单体(即反应性稀释剂)是与结构逆向反射膜(如聚碳酸酯)和密封膜(如 AES 和/或 ASA 薄膜)相互作用(如溶解或溶胀)的单体。通过在薄膜表面上涂上一定量单体溶液可容易地检查单体/薄膜的特定相互作用。Priola 等在 Proceedings of the XIII International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Greece, July 7-11, 1987, pp308-318 中揭示了一种适于这种目的的表玻璃试验。与一滴单体接触时所述基底的雾化或溶解是正反应, 这表明该单体渗透或溶胀了基底, 或以其它方式与基底发生了相互作用。与用以商品名称 CENTREX 833 购得的 AES 材料或聚碳酸酯制成的薄膜相互作用的单体的实例列于表 1 中。

表 1

检验与聚碳酸酯和 AES/ASA 具有相容性的单体

单体	材料的类型	CENTRE X 833	聚碳酸 酯
EBECRYL 110	丙烯酸乙氧基化苯酚酯	有	有
PHOTOMER 4028	乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯	无	有
PHOTOMER 4072	三羟甲基丙烷丙氧基化三丙烯酸酯	无	痕量
PHOTOMER 4149	三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯	痕量	痕量
PHOTOMER 8061	甲氧基二缩三丙二醇单丙烯酸酯	痕量	有
PHOTOMER 8149	甲氧基乙氧基化三甲基丙烷二丙烯酸酯	痕量	有
SARTOMER 213	1,4-丁二醇二丙烯酸酯	有	有
SARTOMER 238	1,6-己二醇二丙烯酸酯	有	有
SARTOMER 256	丙烯酸 2-(乙氧基-乙氧基)乙酯	有	有
SARTOMER 268	四甘醇二丙烯酸酯	有	痕量
SARTOMER 272	三甘醇二丙烯酸酯	有	有
SARTOMER 285	丙烯酸四氢糠酯	有	有
SARTOMER 306	二缩三丙二醇二丙烯酸酯	痕量	痕量
SARTOMER 497	n-乙烯基甲酰胺	有	有
SARTOMER 506	丙烯酸异冰片酯	无	有
SARTOMER 9008	烷氧基化三官能丙烯酸酯	痕量	无
+氧化苈烯	氧化苈烯	有	有
-氧化苈烯	氧化苈烯	有	有
NVP	n-乙烯基吡咯烷酮	有	有

- 如上所述,除了单或多官能低聚物以外,或代替单或多官能低聚物,热塑性
- 5 聚合物可用作成膜剂。因此,上述的许多密封膜材料(如 AES 和/或 ASA 材料)可用于胶粘剂前体。除了单或多官能低聚物以外,较好将这些材料用作第二类成膜剂,以控制胶粘剂前体的粘度和流变性和/或有助于减少薄膜的收缩量。例如,以商品名称 CENTREX 购得的各种 ASA 和/或 AES 树脂粒料是适合的,因为它们会溶解在各种单体(如反应性稀释剂),而且可辐射固化(即在紫外/可见光辐射的照射
- 10 下它们会交联)。然而,也可使用其它与反应性稀释剂不反应或自反应(self-reactive)的热塑性聚合物。例如,用在美国专利 4,025,159 (McGrath)的粘合剂中的基本上

非反应性的热塑性丙烯酸酯三元聚合物可用于本发明的胶粘剂前体中。

胶粘剂前体可含有上述稀释剂单体以外的各种溶剂，以便有助于增溶结构薄膜和/或密封膜中的较高分子量反应性树脂(如丙烯酸化低聚物)和/或热塑性聚合物。这些溶剂称为非反应性稀释剂或非反应性单体，因为它们不会与胶粘剂前体中的反应性树脂发生显著的聚合或交联，例如在本发明方法的固体条件下，适于这个目的的溶剂包括各种酮溶剂、四氢呋喃、二甲苯等。然而，胶粘剂前体较好是上述的 100 % 固体组合物。

如有必要，胶粘剂前体中可加入着色剂(即颜料和染料)。合适着色剂的实例包括 TiO₂、酞菁蓝、炭黑、碳酸铅白、氧化锌、硫化锌、氧化锑、氧化锆、硫代铬酸铅、钒酸铋、钼酸铋、以及其它颜料，特别是美国专利 5,272,562 (Coderre) 中揭示的不透明颜料。着色剂可按产生所需颜色的量使用，而且可用许多方法加入胶粘剂前体中。例如，在购得时，着色剂就可在 ASA 和/或 AES 粒料中。一般和较好使用例如在新戊二醇二丙烯酸酯(商品名称 9WJ，购自 Penn Color, Doylestown, PA)中分散体形式的颜料。

胶粘剂前体中反应性稀释剂的含量较好约为 5-25 % 重量，以胶粘剂前体的总重量计。胶粘剂前体中成膜剂和任选的颜料的用量取决于所需的不透明度、柔性和粘度等。胶粘剂前体中成膜剂的含量较好约为 25-95 % 重量，颜料的含量较好不超过约 50 % 重量，以胶粘剂前体的总重量计。

在本发明的紫外/可见光可固化胶粘剂前体中一般包含光引发剂。光聚合引发剂(即光引发剂)的说明性实例包括，但不限于有机过氧化物、偶氮化合物、醌类、二苯甲酮类、亚硝基化合物、酰基卤化物、胺类、巯基化合物、吡喃鎓化合物、三酰基咪唑类、双咪唑、氯代烷基三嗪、苯偶姻醚类、苯偶酰缩酮、噻吨酮类、苯乙酮衍生物以及它们的混合物。具体的例子包括苯偶酰、邻苯甲酸甲酯、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、二苯甲酮/叔胺、苯乙酮类(如 2,2-二乙氧基苯乙酮)、苄基甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基-1-丙酮、2-苄基-2-N,N-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化膦、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代-1-丙酮、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦等。这些光引发剂包括商品名称 DAROCUR 4265(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基氧化膦的 50:50 混合物)和 CGI 1700(双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦和 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮的 25:75 混合物)(购自 Ciba-Geigy Corp., Hawthorne, NY.)。光引发剂一般按产生所需反应速率

的量使用。它的用量较好约为 0.01-5 % 重量，更好约为 0.1-1 % 重量，以胶粘剂前体的总重量 y_f 。

可以包含在胶粘剂前体中的其它添加剂是填料、消泡剂、粘合促进剂、消光剂、湿润剂、滑爽剂、稳定剂、增塑剂、等。它们可以是反应性或非反应性的；然而，它们一般是非反应性的。反应性增塑剂的实例是商品名称 SARBOX SB-600 和 SB-510E35(购自 Sartomer Co.)。这些添加剂一般按产生所需性能的量使用。它们的用量较好约为 0.01-5 % 重量，更好约为 0.1-1 % 重量，以胶粘剂前体的总重量计。

将胶粘剂前体涂覆在密封膜和/或结构逆向反射膜上的合适方法可结合用于本发明中。将胶粘剂连续涂布在密封膜上的方法可用于具有突起脊结构的结构逆向反射膜。胶粘剂的图案涂布法对于密封膜直接粘接在结构逆向反射膜的应用来说是优选的。涂布法的选择取决于胶粘剂前体的粘度、涂层的所需厚度、涂布速度等。合适的涂布法包括刮刀涂布法、棒涂法、凹槽辊涂布法、带槽口棒涂布法和丝网印刷法。涂布本发明中所用的胶粘剂层的一些合适方法描述在美国专利 4,327,130、4,345,543、4,387,124 和 4,442,144 (都是 Pipkin 的)。

胶粘剂的厚度取决于胶粘剂前体的粘度和成膜法、所用涂布器类型、所需的最终性能以及结构逆向反射膜的结构。一种考虑是需要沿密封部分提供密封粘接。这种作用大部分取决于结构元件的高度。通常使用的湿涂层厚度约为 75-300 微米，虽然可以使用 25 微米或更小的厚度，特别是如果提供如图 5 和 7 的突起结构(其中结构元件的高度是一个次要因素)。

在胶粘剂前体涂覆在密封膜和/或结构逆向反射膜上后，较好将其暴露在能源下，引发固化。合适和优选的能源的实例包括热能和和其它形式的辐射能。能量取决于几个因素，如树脂化学性质、涂覆后胶粘剂前体的尺寸和任选的添加剂的用量和类型(特别是颜料的加入量)。对于热能，温度约为 30-100 °C。暴露时间可为 5 分钟到 24 小时以上，较长的时间适用于较低的温度。

本发明所用的合适辐射能源包括电子束、紫外光、可见光、或它们的组合。紫外辐射是指波长在约 200-400 纳米范围内的非粒子辐射。可见光是指波长在约 400-800 纳米范围内的非粒子辐射。优选的辐射是电子束，因为需要通过结构逆向反射膜或通过密封膜或两者固化胶粘剂层。电子束辐射(也称为离子化辐射)可用的能量值约为 0.1-10 兆拉德，较好约 3-8 兆拉德，更好约为 5-6 兆拉德；加速电压值约为 75 KeV-5 meV，较好约为 100-300 KeV。

覆盖材料

本发明的覆盖薄膜 40(图 3)用来提供一种隔离层, 使结构逆向反射膜免受有机溶剂、水、油、灰尘之类杂质的侵蚀。因此, 覆盖薄膜中所用的聚合物材料一般应能耐气候(如紫外线)降解和环境的侵蚀, 从而逆向反射片一般可长期用于户外用途。它们对结构逆向反射膜的聚合物材料应有良好的粘合性, 而且应能透过光线。覆盖薄膜中所用的聚合物材料较好是基本上透明的。在某些用途中, 覆盖薄膜也必须对用来向标志提供图或信息的油墨具有良好的粘合性。覆盖薄膜中所用的聚合物材料也较好应在结构逆向反射膜所受的温度下保持物理整体性。

热塑性结构材料的覆盖薄膜一般在热模塑后粘接在结构逆向反射膜上。覆盖薄膜一般是热塑性材料。可用于覆盖薄膜的聚合物的实例包括, 但不限于氟化聚合物, 如商品名称 KEL-F800(购自 3M Co., St. Paul, MN)的聚氯三氟乙烯、商品名称 EXAC FEP(购自 Norton Performance, Brampton, MA)的聚四氟乙烯-六氟丙烯、商品名称 EXAC PEA(购自 Norton Performance)的聚四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚和商品名称 KYNAR(购自 Pennwalt Corporation, Philadelphia, PA)的聚偏二氟乙烯或聚偏二氟乙烯-六氟丙烯; 离子键乙烯共聚物, 如商品名称 SURLYN-8920 和 SURLYN-9910(购自 E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE)的含有钠或锌离子的聚乙烯-甲基丙烯酸; 低密度聚烯烃, 如低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和很低密度聚乙烯; 增塑的卤代乙烯聚合物, 如增塑的聚氯乙烯; 含酸官能聚合物的聚乙烯共聚物, 如聚乙烯-丙烯酸和聚乙烯-甲基丙烯酸、聚乙烯-马来酸和聚乙烯-富马酸; 丙烯酸类官能的聚合物, 如聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯-丙烯酸烷基酯(所述的烷基是甲基、乙基、丙基、丁基等, 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ -(n 为 0-12))和聚乙烯-乙酸乙烯酯; 以及由二异氰酸酯(如二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯以及这些二异氰酸酯的混合物)、多元醇(如聚己二酸戊二醇酯二醇、聚亚丁基醚二醇、聚乙二醇、聚己内酯二醇、聚 1,2-环氧丁烷二醇以及这些多元醇的混合物)和扩链剂(如丁二醇或己二醇)制成的脂族和芳族聚氨酯。市售的聚氨酯包括以商品名称 PN-03 或 3429(购自 Morton International Inc., Seabrook, NH)或 X-4107(购自 B.F. Goodrich Company, Cleveland, OH)的聚氨酯。覆盖薄膜中也可使用上述聚合物的混合物。

优选的用于覆盖薄膜的聚合物包括氟化聚合物, 如聚偏二氟乙烯(PVDF)、丙烯酸官能的聚合物, 如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以及它们的混合物。特别优选的一组聚合物包括含约 60-95 % 重量 PMMA 和约 5-40 % 重量 PVDF 的 PVDF 和

PMMA 的共混料。在这些共混料中，PMMA 有助于覆盖薄膜的耐用性，而 PVDF 有助于覆盖薄膜的化学稳定性(如有机溶剂)和柔性。例如也可用丙烯酸丁酯橡胶改善 PMMA 的冲击性，但较好不改善 PMMA 的冲击性。冲击性改善的 PMMA 的实例包括商品名称 CP924(购自 ICI Polymers, Wilmington, DE)的 PMMA。它可用苯并三唑紫外吸收剂 TINUVIN 900 制得。这些非冲击性改善的 PMMA 材料也称为“纯(straight)”PMMA。“纯”PMMA 的合适来源包括商品名称 VO-45(购自 AtoHaas North America Inc., Bristol, PA)和 CP81 acrylic(购自 ICI Polymers, Wilmington, DE)的材料。PVDF 材料以商品名称 SOLVEY 和 SOLEF 购自 Soltex Polymer Corp., Houston, TX 以及以 KYNAR 购自 Elfatochem North America, Inc., Philadelphia, PA。这些聚合物由于如下一个或多个原因而优选：合适的机械性能、对结构逆向反射膜的良好粘合性、透明度、提高了的溶剂惰性和环境稳定性。

根据需要，覆盖薄膜可以是单层或多层薄膜，其厚度一般约为 10-200 微米。另外，在结构逆向反射膜和覆盖薄膜之间放置薄的过渡层(图 3 中未画出)可以提高覆盖薄膜与结构逆向反射膜之间的粘合性。或者或还有，某些表面处理方法也可用来提高粘合性。

本发明覆盖薄膜中所用的聚合物材料可包括结构层中所述的添加剂。这就是说，覆盖薄膜可包括除酸剂、紫外吸收剂、以及着色剂、光稳定剂、润滑剂等。在覆盖薄膜中使用紫外吸收剂是特别有益的。

实施例

在实施例中进一步描述本发明逆向反射片的特征和优点。然而应当认为，虽然实施例用于这个目的，但所用的具体组分和用量以及其它条件和细节不能对本发明的范围起到不适当的限制作用。如下的试验用来评价本发明立方角逆向反射片的试样。

Z-剥离试验

拉伸粘接 Z-剥离试验是根据 ASTM D952-93 的。将待测的试样固定在两个金属夹具上。对于如下实施例的目的，用上夹具开始试验。所述的上夹具是每边为 25.4 毫米的立方体钢块，具有 6.5 平方厘米的表面。下夹具是 1.6 毫米厚的 5 × 30.5 厘米的铝板。对于该试验，在一张 30 平方毫米的本发明逆向反射片的上面覆盖一层合适的压敏粘合带(如购自 3M Company, St, Paul, MN 的 SCOTCH 牌 419 号粘合带，在其下面涂覆含用美国专利 4,418,120 (Kealy 等)中揭示的双酰胺交联

剂交联的丙烯酸异辛酯-丙烯酸之比为 93:7 的共聚物的压敏粘合剂。交联前在 20℃ 用改进的 Ostwald 50 粘度计按 ASTM D446-93 试验法测得的特性粘度为 1.5-1.7(“93:7 粘合剂”)。使用前将 419 号粘合带放在装有碳酸钙的干燥器至少储存 24 小时, 进行调节。将逆向反射片放在铝板的中央, 密封膜侧向下, 将金属块放在逆向反射片的上面, 然后沿上金属块的边缘将逆向反射片弄整齐, 这样试验 25.4 × 25.4 毫米的正方形试样。然后用 1900 牛顿的力对装配的夹心物压 60 秒钟。将钢块固定在标准拉伸试验的上夹头上, 将铝板沿两侧固定在该试验机的下夹头中。以 50 厘米/分的速度将夹头迅速分离, 记录力对位移曲线, 以及记录峰值力。

10

实施例 1

在立方角元件和密封膜间有胶粘剂的逆向反射片

将熔融聚碳酸酯树脂(由 Mobay Corp., Pittsburgh, PA 供应的 MAKROLON 2407)浇铸在包含微型立方角棱镜形槽的具有显微结构的加热镍制模具上。槽的深度约为 175 微米。一般按美国专利 4,588,258 (Hoopman)所述的方法, 制造与立方角元件配对的微型立方角槽(microcube recess), 其光轴偏离主槽。另外, 在一个方向上以 3 毫米的间隔和在成 90°的另一方向上以 6 毫米的间隔在该模具上切入 175 微米深的槽, 形成长方形格子状图案。这样制得的模具用来制造如 PCT 申请 WO95/11469 (Benson 等)图 12 中所示的带突起脊的立方角逆向反射片。该镍模具的厚度为 508 微米, 将该模具加热到 216℃。为复制这些微型立方角槽, 将温度为 288℃ 的熔融聚碳酸酯在 1.03×10^7 - 1.38×10^7 帕斯卡的压力下浇铸在该模具上, 历时 7 秒钟。在填充立体槽的同时, 在该模具上淀积厚度约为 175 微米的附加聚碳酸酯连续层。立方角薄膜的总厚度约为 525 微米(脊 + 立方角 + 平台)。

然后用室温空气将该模具冷却 18 秒钟, 达到 70-90℃ 的温度, 让聚碳酸酯凝固。然后从具有微结构的模具上取下该试样。

标称厚度为 50 微米的密封膜是按同一日期提交的题目为多相聚合物薄膜的挤塑方法的待审美国专利申请 08/626,790 中所述的方法制造。所用的树脂是 CENTREX 833(ASA/AES 三元聚合物共混料)。该密封膜用间隙设定为 25 微米的带槽口棒涂布器涂布。涂覆密封膜所用的溶液通过混合如下组分制得:

组 分	重量份
购自 UCB Radcure Inc., Smyrna, GA 的 EBECRYL 8402(脂族聚氨酯二丙烯酸酯	50
购自 Penn Color, Doylestown, PA 的新戊二醇二丙烯酸酯中的 TiO ₂ 分散体(分散体 9WJ)	25
购自 Sartomer Co., West Chester, PA 的 THF 丙烯酸酯(SARTOMER 285)	25

然后将涂覆的薄膜层压到突起脊立方角片材上，让其通过电子束(用 Energy Sciences Inc., Electorcurtain Model CB 40 产生的辐射剂量为 4 兆拉德的 175KeV 电子束辐射)。通过密封膜一侧固化。

通过将密封膜热层压到立方角片材的突起脊上，制备一个对比试样。不使用胶粘剂。

然后按 Z-剥离试验测试两种试样的粘接强度，重复六次。使用胶粘剂辐射固化的试样的剥离强度对比试样高 166 %。

本申请中引用的专利、专利文件和公开说明书全部都结合引用于本发明中，正如每一个文件单独参考引用时那样。本领域中普通技术人员在不偏离本发明范围和精神的条件下显然可对本发明作各种改进和变化。因此，应认为本发明并不受本申请中所述的说明性实施方式的限制。

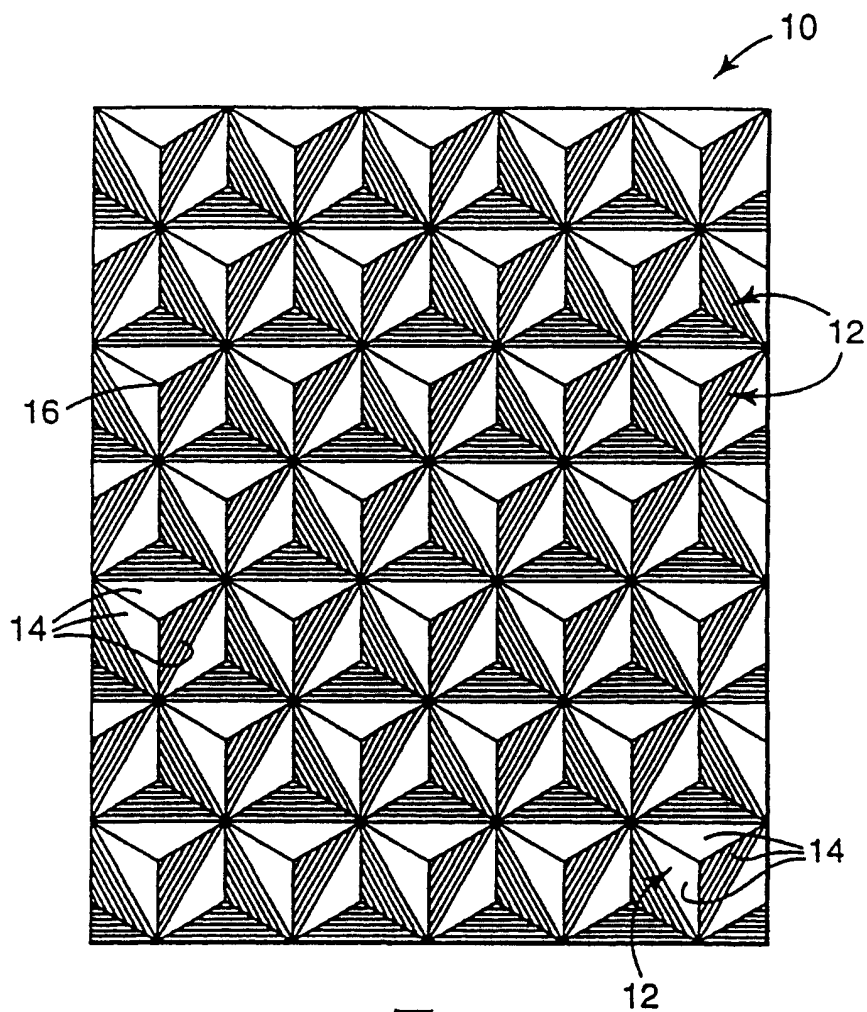


图 1

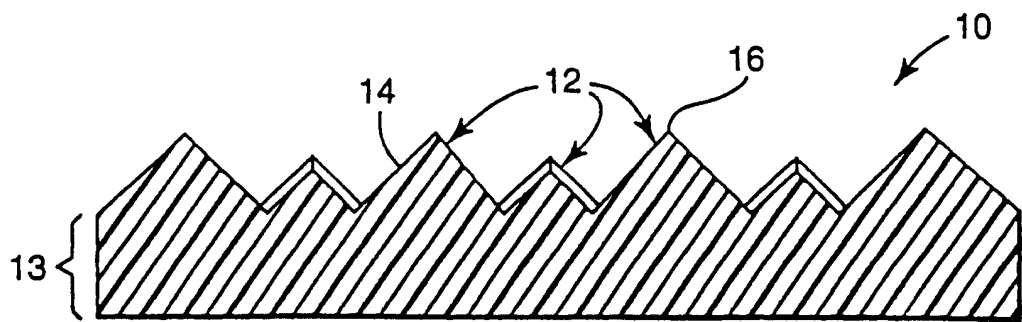


图 2

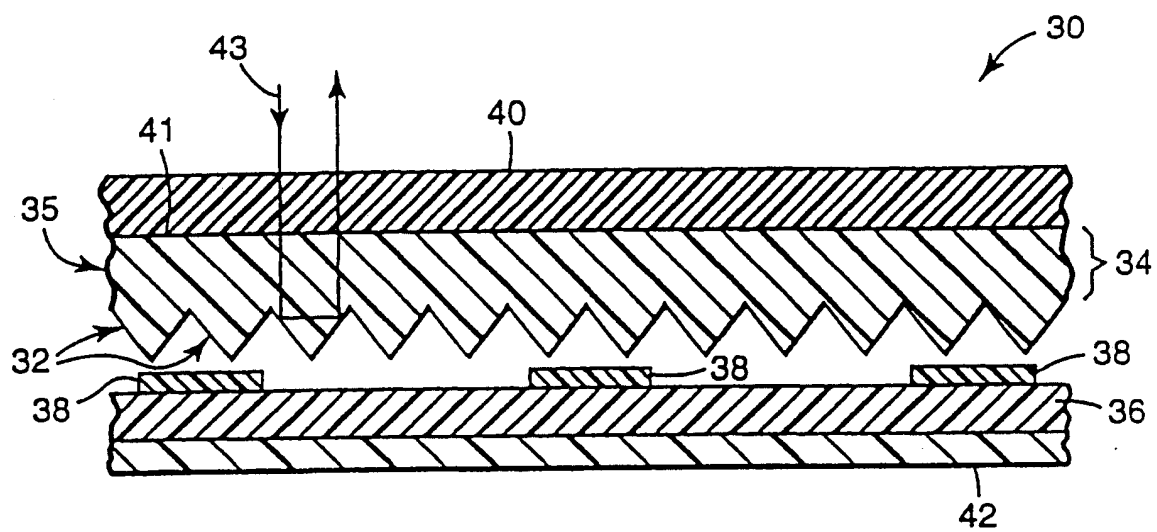


图 3

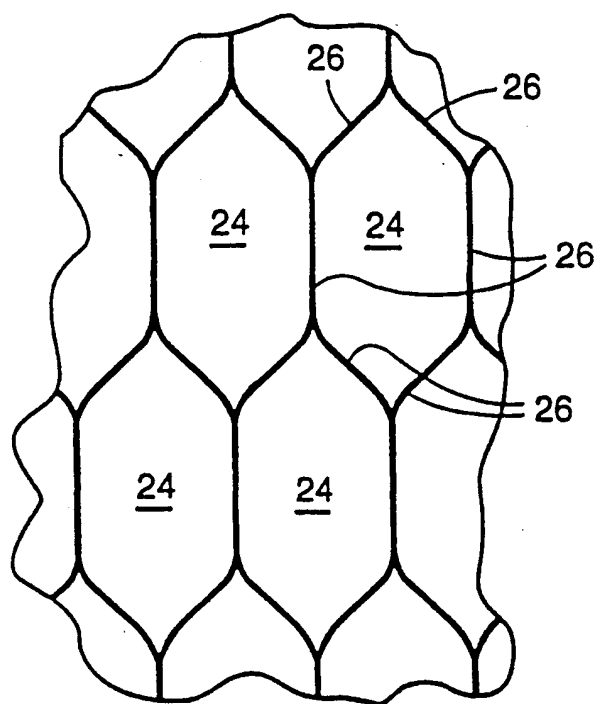


图 4

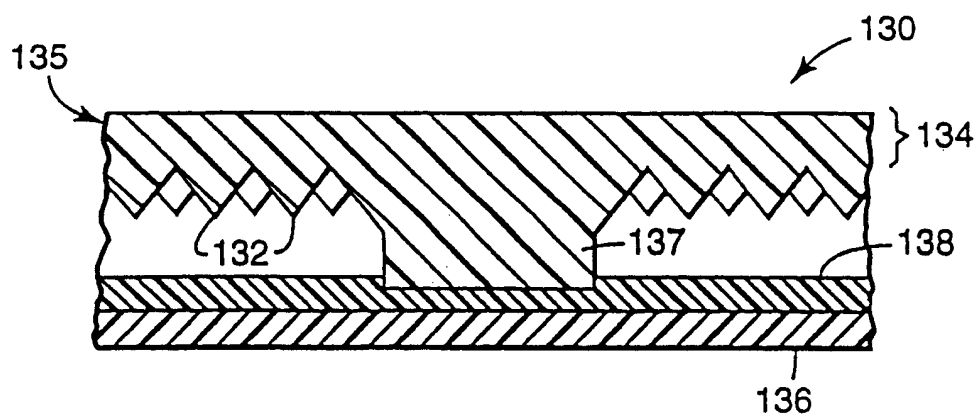


图 5

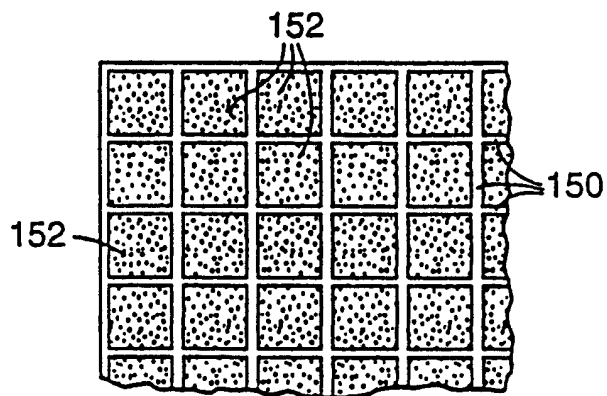


图 6

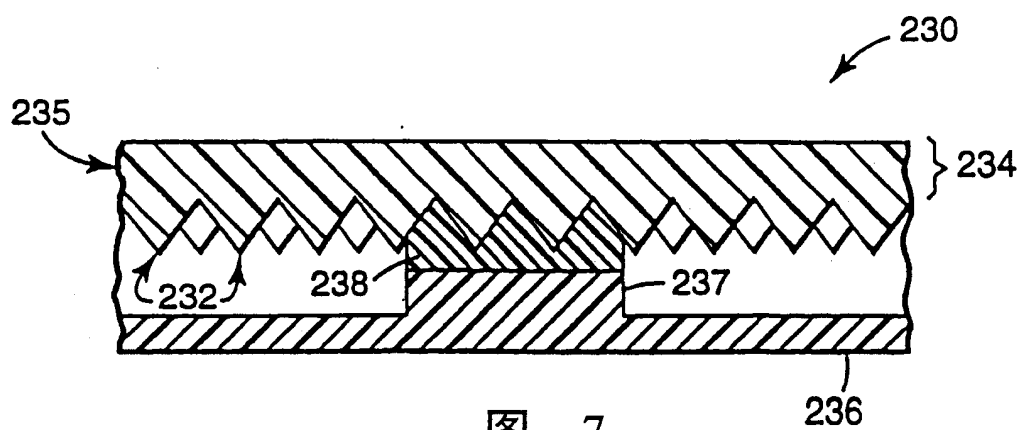


图 7