



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105359008 B

(45)授权公告日 2018.10.23

(21)申请号 201480037971.1

马克·W·莱弗蒂

(22)申请日 2014.06.26

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105359008 A

代理人 顾红霞 彭会

(43)申请公布日 2016.02.24

(51)Int.Cl.

G02B 5/12(2006.01)

(30)优先权数据

61/841,522 2013.07.01 US

(56)对比文件

US 6514594 B1,2003.02.04,说明书第5栏第54-第6栏第12行,第8栏第4-27行,第10栏第14-36行,第13栏第4-10行、附图1.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.12.30

US 6514594 B1,2003.02.04,说明书第5栏第54-第6栏第12行,第8栏第4-27行,第10栏第14-36行,第13栏第4-10行、附图1.

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/044365 2014.06.26

US 4576850 A,1986.03.18,说明书第42栏第56-60行,第54栏第21-49行、附图3.

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/002814 EN 2015.01.08

GB 2489952 A,2012.10.17,全文.

(73)专利权人 3M创新有限公司  
地址 美国明尼苏达州

CN 1454325 A,2003.11.05,全文.

(72)发明人 李·A·帕维尔卡 大卫·W·迈茨  
约瑟夫·A·里奇  
托马斯·V·库斯莱克

审查员 周艳红

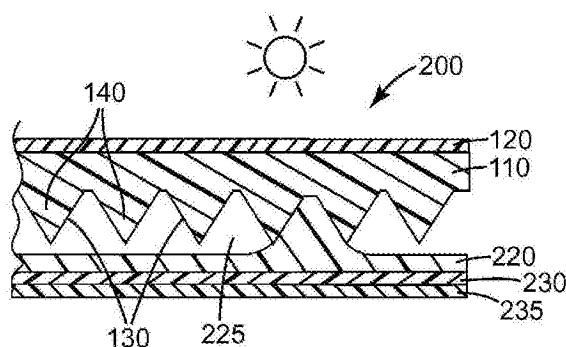
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

## (54)发明名称

包括溶剂基面涂层的回射片材

## (57)摘要

本公开提供了包括面涂层的回射片材以及制备此类片材的方法。在一些实施例中,所述回射片材包括(1)第一主表面,其为具有由多个棱柱立体角元件所赋予的结构的结构化表面;(2)与所述第一主表面相背对的第二主表面,所述第二主表面为大致平坦的并且包含聚碳酸酯;以及(3)与所述第二主表面的至少一部分相邻的面涂层,并且所述面涂层包含溶剂基组合物。



1. 回射片材,其包括:

第一主表面,所述第一主表面为具有由多个棱柱立体角元件所赋予的结构的结构化表面;

与所述第一主表面相背对的第二主表面,所述第二主表面为大致平坦的并且包含聚碳酸酯;以及

与所述第二主表面的至少一部分相邻的面涂层,其中所述面涂层为溶剂基组合物;其中所述面涂层包含介于3重量%和10重量%之间的紫外线吸收剂,

其中所述溶剂基组合物包含如下物质中的至少一种:由两种或更多种乙烯基单体制备而成的乙烯基共聚物、具有核壳结构的乙烯基聚合物、醇酸树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、醋酸丁酸纤维素或氯乙烯共聚物。

2. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述面涂层在干燥时具有小于0.5密耳的厚度。

3. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述多个棱柱立体角元件包括截平的立体角元件、全立体角元件或具有至少一个非二面边的立体角元件中的至少一者,所述非二面边:(1)不平行于基准面,并且(2)平行于相邻立体角元件的相邻非二面边。

4. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述多个棱柱立体角元件包含热塑性聚合物。

5. 根据权利要求4所述的回射片材,其中所述热塑性聚合物为如下物质中的至少一种:丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚酰亚胺、含氟聚合物、聚酰胺、聚醚酮、聚(醚酰亚胺)、聚烯烃、聚(亚苯醚)、聚(苯乙烯)、苯乙烯共聚物、有机硅改性的聚合物、纤维素聚合物、氟改性的聚合物、以及上述聚合物的混合物。

6. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述面涂层包括多个层,并且所述多个层彼此相同。

7. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述面涂层包括多个层,并且所述多个层彼此不同。

8. 根据权利要求1所述的回射片材,其还包括:

密封膜。

9. 根据权利要求1所述的回射片材,其中开裂或起雾中一者或多者总计使回射亮度降低小于90%。

10. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述面涂层还包含乙烯基聚合物或丙烯酸类聚合物中的至少一种。

11. 根据权利要求1所述的回射片材,其还包括镜面反射涂层。

12. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述溶剂基组合物包括由两种或更多种丙烯酸酯单体制备而成的丙烯酸类共聚物。

13. 根据权利要求10所述的回射片材,其中所述丙烯酸类聚合物包括两种或更多种丙烯酸酯单体与至少一种苯乙烯单体组合制成的共聚物。

14. 根据权利要求1所述的回射片材,其中所述面涂层包括具有核壳结构的乙烯基聚合物。

15. 根据权利要求14所述的回射片材,其中所述乙烯基聚合物的重均分子量为至少约14,000g/mol。

16. 一种制备回射片材的方法,所述方法包括:

提供具有(1)第一主表面和(2)与所述第一主表面相背对的第二主表面的片材,所述第一主表面为具有由多个棱柱立体角元件所赋予的结构的结构化表面,所述第二主表面为大致平坦的并且包含聚碳酸酯;以及

邻近所述第二主表面的至少一部分放置面涂层组合物,其中所述面涂层为溶剂基的并且包含如下物质中的至少一种:由两种或更多种乙烯基单体制备而成的乙烯基共聚物、具有核壳结构的乙烯基聚合物、醇酸树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、醋酸丁酸纤维素或氯乙烯共聚物。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述面涂层在干燥时具有小于0.5密耳的厚度。

18. 根据权利要求16所述的方法,所述方法还包括:

从所述面涂层组合物中移除溶剂。

19. 根据权利要求16所述的方法,所述方法还包括:

在邻近所述第二主表面放置所述面涂层组合物的15秒内从所述面涂层组合物中移除所有溶剂。

20. 根据权利要求16所述的方法,其中所述多个棱柱立体角元件包括截平的立体角元件、全立体角元件或具有至少一个非二面边的立体角元件中的至少一者,所述非二面边:(1)不平行于基准面,并且(2)平行于相邻立体角元件的相邻非二面边。

21. 根据权利要求16所述的方法,其中所述面涂层包括多个层,并且所述多个层彼此相同。

22. 根据权利要求16所述的方法,其中所述面涂层包括多个层,并且所述多个层彼此不同。

23. 根据权利要求16所述的方法,其中所述面涂层包含紫外线吸收剂。

24. 根据权利要求16所述的方法,其中所述面涂层还包含甲基丙烯酸甲酯树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂和聚碳酸酯树脂中的至少一种或其组合。

25. 根据权利要求16所述的方法,所述方法还包括:

邻近所述结构化表面放置密封膜。

26. 根据权利要求16所述的方法,其中开裂或起雾中一者或多者总计使回射亮度降低小于90%。

27. 根据权利要求16所述的方法,其中所述回射片材还包括镜面反射涂层。

## 包括溶剂基面涂层的回射片材

### 技术领域

[0001] 本公开整体涉及包括面涂层的回射片材以及制备此类片材的方法。

### 背景技术

[0002] 回射制品的特征在于能够将入射到材料上的光重新导向使其反射回初始光源。该特性已使片材形式的回射制品广泛用于,例如,交通和个人安全应用。回射片材常用于多种交通管制制品(例如道路标志、路障、牌照、路面标记和路面标志带,以及车辆和衣物的反光带)。

[0003] 立体角片材(有时称为棱柱、微棱柱、隅角棱镜或全内反射片材)是一类回射片材,并且通常包括多个用于回射入射光的立体角元件。立体角回射器通常包括下述片材,该片材具有大致平坦的前表面和从后表面突起的立体角元件阵列。立体角反射元件通常包括三面结构体,这种结构体具有相交于单个拐角(即立体角)的三个大致相互垂直的侧面。应用时,回射器被布置为使其前表面通常朝向预期观察者和光源的预计位置设置。入射到前表面上的光进入片材并穿过片材的主体,被元件三个面中的每一个面反射,从而沿大致朝向光源的方向离开前表面。

[0004] 一些用于制备立体角片材的示例性聚合物包括聚(碳酸酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、脂族聚氨酯、以及它们的乙烯共聚物和离聚物。可通过直接浇铸到膜上来制备立体角片材,例如在美国专利5,691,846中所述,该专利全文以引用的方式并入本文。用于辐射固化的立体角的聚合物包括交联丙烯酸酯,诸如多官能丙烯酸酯或环氧树脂和与单官能团和多官能团单体共混的丙烯酸酯化聚氨酯。此外,立体角可浇铸到增塑聚氯乙烯膜上,以获得更具柔性的浇铸立体角片材。这些聚合物通常按以下一个或多个原因被采用,所述原因包括热稳定性、环境稳定性、透明度、从工具或模具上的优秀脱膜性和容纳反射涂层的能力。

[0005] 棱柱回射片材通常包括具有大致平坦的第一表面和第二结构化表面的透明薄层,所述第二结构化表面包括多个几何结构,这些几何结构中的一些或全部包括三个被构造为立体角元件的反射面。棱柱回射片材已知用于将大部分入射光反射回光源。许多市售产品依靠棱柱立体角微结构提供的相对高的回射率(光反射回光源)来达到高回射率规格(如,对于0.2度的观测角和-4度的入射角,回射率( $R_A$ )或亮度在300至1000坎德拉/勒克斯/平方米(cp1)范围内),例如ASTM D 4956-04中所述的ASTM III、VII、VIII、IX和X型,以及ASTM D 4956-09中所述的ASTM XI型。已存在各种类型的棱柱回射片材。一种此类型包括截平的立体角元件,并且在例如美国专利3,712,706、4,202,600、4,243,618和5,138,488中有所描述,所有专利全文均以引用方式并入本文中。其他类型包括全立体角元件或优选几何结构立体角元件,如在例如美国专利7,156,527、7,152,983和8,251,52中所述,所有专利全文均以引用方式并入本文中。

[0006] 通常立体角片材采用面涂层,所述面涂层为下面的立体角层提供保护并可增加其他功能,诸如改善的吸墨性、抗污性、柔性或刚性、着色性等。现有的面涂层通常为挤出膜或

水性丙烯酸类组合物(参见,例如美国专利7,048,989)。挤出膜的一些示例性缺点在于它们相对较厚并且可能减弱片材柔性,而且制造费用昂贵。水性丙烯酸类聚合物组合物的一些缺点在于,由于它们需要耗费大量时间和能量来通过干燥移除水,所以制造费用昂贵并且耗时。

## 发明内容

[0007] 与棱柱回射片材配合使用的现有面涂层材料通常为(1)挤出的或(2)水基的或含水基的。本公开的发明人认识到,改良的回射片材以及制备回射片材的改进方法,包括溶剂基面涂层。具体地,本公开的发明人发现,在一些实施例中,溶剂基面涂层组合物为水基聚氨酯面涂层或水基丙烯酸类面涂层的使用提供低成本和同等性能的替代形式。本公开的发明人发现,在一些实施例中,在回射片材上使用溶剂基面涂层组合物可使得片材具有以下特性中的至少一者:对回射芯片材的足够粘附力、高回射亮度、出色的表面保护能力、良好调色剂/油墨粘附特性,和/或降低的开裂和/或起雾几率。同样,用于制备该片材的制造过程在以下的至少一个要求方面得到改善:效率、降低的成本、减少的溶剂废水等要求。

[0008] 本申请的发明人还发现了将溶剂基面涂层有效且高效地施加到聚碳酸酯基回射片材而不会引起所得回射片材出现严重开裂或起雾的方法。

[0009] 本公开的一些实施例涉及回射片材,所述回射片材包括:第一主表面,其为具有由多个棱柱立体角元件所赋予的结构的结构化表面;与第一主表面相背对的第二主表面,所述第二主表面为大致平坦的并且包含聚碳酸酯;以及与第二主表面的至少一部分相邻的面涂层,其中所述面涂层包含溶剂基组合物。在一些实施例中,该溶剂基组合物包含(1)溶剂型丙烯酸类或(2)溶剂型乙烯基类中的至少一种。

[0010] 本公开的一些实施例涉及制备回射片材的方法,所述方法包括:提供具有(1)第一主表面和(2)与第一主表面相背对的第二主表面的片材,所述第一主表面为具有由多个棱柱立体角元件所赋予的结构的结构化表面,所述第二主表面为大致平坦的并且包含聚碳酸酯;以及邻近第二主表面的至少一部分放置面涂层组合物,其中所述面涂层包含溶剂基组合物。在一些实施例中,该溶剂基组合物包含(1)溶剂型丙烯酸类或(2)溶剂型乙烯基类中的至少一种。在一些实施例中,该方法还包括从溶剂型面涂层组合物中移除溶剂。在一些实施例中,该方法还包括在邻近第二主表面放置面涂层组合物的15秒内从面涂层组合物中移除基本上所有溶剂。在一些实施例中,该方法还包括在邻近第二主表面放置面涂层组合物的12秒内从面涂层组合物中移除基本上所有溶剂。在一些实施例中,该方法还包括在邻近第二主表面放置面涂层组合物的10秒内从面涂层组合物中移除基本上所有溶剂。在一些实施例中,该方法还包括在邻近第二主表面放置面涂层组合物的8秒内从面涂层组合物中移除基本上所有溶剂。在一些实施例中,该方法还包括在邻近第二主表面放置面涂层组合物的5秒内从面涂层组合物中移除基本上所有溶剂。

[0011] 在一些实施例中,面涂层在干燥时具有小于0.5密耳的厚度。在一些实施例中,面涂层在干燥时具有小于0.4密耳的厚度。在一些实施例中,面涂层在干燥时具有小于0.3密耳的厚度。在一些实施例中,面涂层在干燥时具有小于0.25密耳的厚度。在一些实施例中,面涂层在干燥时具有小于0.2密耳的厚度。在一些实施例中,面涂层在干燥时具有小于0.1密耳的厚度。如本文所用,1密耳=0.001英寸。

[0012] 在一些实施例中,面涂层包含紫外线吸收剂。在一些实施例中,面涂层包含至少10重量%的紫外线吸收剂。在一些实施例中,面涂层包括多个层,并且所述多个层彼此相同。在一些实施例中,面涂层包括多个层,并且所述多个层彼此不同。在一些实施例中,面涂层包含溶剂型氯乙烯共聚物。

[0013] 在一些实施例中,多个棱柱立体角元件包括截平的立体角元件、全立体角元件或优选几何结构立体角元件中的至少一者。在一些实施例中,多个棱柱立体角元件包含热塑性聚合物。在一些实施例中,该热塑性聚合物为如下物质中的至少一种:丙烯酸类聚合物、聚碳酸酯、聚酯、聚酰亚胺、含氟聚合物、聚酰胺、聚醚酮、聚(醚酰亚胺)、聚烯烃、聚(亚苯醚)、聚(苯乙烯)、苯乙烯共聚物、有机硅改性的聚合物、纤维素聚合物、氟改性的聚合物、以及上述聚合物的混合物。

[0014] 在一些实施例中,第二主表面为(1)基体层或(2)本体层中的至少一者的一部分。在一些实施例中,基体层或本体层包含聚碳酸酯。

[0015] 一些实施例还包括密封膜。在一些实施例中,该密封膜包括聚酯。

[0016] 在一些实施例中,开裂或起雾中一者或多者总计使回射亮度降低小于90%。

[0017] 一些实施例还包括镜面反射涂层。在一些实施例中,该镜面反射涂层包含金属。在一些实施例中,金属为铝。

[0018] 一些实施例还包括密封膜。一些方法还包括邻近结构化表面放置密封膜。在一些实施例中,密封膜为聚酯。

[0019] 本申请的其它特征和优点在以下将结合附图的详细说明书中描述或提及。

## 附图说明

[0020] 结合附图来考虑本公开的以下各个实施例的详细描述可以更全面地理解本公开。

[0021] 图1是符合本文教导内容的回射片材的示例性实施例的横截面侧视图。

[0022] 图2是符合本文教导内容的回射片材的示例性实施例的横截面侧视图。

[0023] 图3A和图3B是符合本文教导内容的回射片材的示例性实施例的横截面侧视图。

## 具体实施方式

[0024] 在以下详细说明中,可参考附图,附图形成详细说明的一部分并且通过例证示出一个示例性的具体实施例。应当理解,在不脱离本公开的范围或实质的情况下,设想并可进行其他实施例。

[0025] 本发明整体涉及包括棱柱立体角元件片材的回射片材,所述棱柱立体角元件片材包括入射光入射到其上的观察表面。面涂层设置在观察表面上。面涂层包含溶剂型组合物。

[0026] 如本文所用,术语“面涂层”是指设置在一片回射片材的观察表面(如,入射光入射到其上的最外层表面)上的层。如本文所述的面涂层可例如协助保护回射片材的前表面。

[0027] 如本文所用,术语“溶剂型”或“溶剂基”是指在溶剂中分散或乳化的聚合物或组合物。

[0028] 如本文所用,术语“水性”、“水基”、“含水性”或“含水基”是指在水中分散或乳化的聚合物或组合物。

[0029] 如本文所用,术语“PG立体角元件”或“优选几何结构立体角元件”是指具有至少一

个非二面边的立体角元件,所述非二面边:(1)不平行于基准面,并且(2)大致平行于相邻立体角元件的相邻非二面边。三个反射面包括矩形(包括正方形)、梯形或五边形的立体角元件为PG立体角元件的例子。与PG立体角元件的定义有关的“基准面”是指与一组相邻立体角元件或其他几何结构附近的平面近似的平面或其他表面,所述立体角元件或几何结构沿该平面设置。就单个薄片而言,该组相邻立体角元件由单行或一对行组成。就组装的薄片而言,该组相邻立体角元件包括单个薄片和相邻接触薄片的立体角元件。就片材而言,该组相邻立体角元件通常覆盖人肉眼可识别的区域(如,优选地至少 $1\text{mm}^2$ ),并优选地覆盖片材的整个尺寸。

[0030] 图1示出了符合本文教导内容的回射片材的示例性实施例。回射片材100包括基于棱柱立体角元件的片材110和与其相邻的面涂层120。更具体地,基于棱柱立体角元件的片材110包括由多个立体角元件140结构化的第一主表面130和相背对的、大致平坦的第二主表面150。面涂层120与第二主表面150相邻。

[0031] 图2示出了图1的回射片材,其还包括密封膜。更具体地,回射片材200包括基于棱柱立体角元件的片材110和与其相邻的面涂层120。更具体地,基于棱柱立体角元件的片材110包括由多个立体角元件140结构化的第一主表面130和相背对的、大致平坦的第二主表面150。面涂层120与第二主表面150相邻。密封膜220与立体角元件140的结构化表面130相邻并与其形成空气界面225。与密封膜220相邻的是粘合剂层230和任选的隔离衬垫235。

[0032] 本公开的棱柱立体角片材包括多个微复制回射元件。存在可用于本文所述及受本文权利要求保护的实施例和发明中的各种类型的棱柱回射元件。一种此类型包括截平的立体角元件,所述元件包括在美国专利3,712,706、4,202,600、4,243,618和5,138,488中所述的那些,所有专利全文均以引用方式并入本文中。其他类型包括全立体角元件或优选几何结构立体角元件,如在例如美国专利7,156,527、7,152,983和8,251,52中所述,所有专利全文均以引用方式并入本文中。基于立体角的回射片材的其他示例性例子在美国专利4,588,258、4,775,219、4,895,428、5,387,458、5,450,235、5,605,761、5,614,286和5,691,846中有所描述,所有专利全文均以引用方式并入本文中。

[0033] 用于形成立体角元件的构造的材料和方法包括,例如在美国专利7,862,187中所述的那些,该专利全文以引用方式并入本文中。在一些实施例中,立体角元件包含透光或透明的聚合物材料。在一些实施例中,棱柱立体角元件包含聚碳酸酯。在一些实施例中,棱柱立体角元件具有在20至500微米( $\mu\text{m}$ )范围内的高度。

[0034] 如本文所用,术语“本体层”是指微复制元件与其附接、粘附或相邻的单独材料(参见,例如图2)。本体层是任选的。在一些实施例中,本文所述类型的微复制回射元件与本体层粘附、附接或相邻。一些示例性本体层具有介于约20和 $1,000\mu\text{m}$ 之间的厚度。在一些实施例中,本体层和微复制回射元件二者包含相同材料。在一些实施例中,该材料为一种或多种透光或透明的聚合物材料。在一些实施例中,本体层是与微复制回射元件不同的材料。在一些实施例中,本体层自身可包括不止一个层。在一些实施例中,其中本体层包括多个层,这些层可包含不止一种组合物,并且所述组合物可因层而异。一些示例性本体层在例如美国专利7,611,251中有所描述,所述专利全文以引用方式并入本文。这些材料包括,例如,聚(乙烯-共-丙烯酸)和聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)。在一些实施例中,本体层包含聚烯烃,通常包含至少50重量%(wt%)的具有2至8个碳原子的亚烷基基单元(如,亚乙基和亚丙基)。

[0035] 如本文所用,术语“基体层”是指与微复制元件相邻以及与其成一体的材料。基体层是任选的。一些实施例包括与立体角元件312成一体的基体层(未示出),该基体层包含与立体角元件相同的聚合物材料。例如,在美国专利5,450,235中示出了具有基体层的立体角回射片材,该专利全文以引用方式并入本文。在一些实施例中,基体层与微复制回射元件相比较薄,通常厚度不大于立体角元件高度的10%。在一些实施例中,基体层厚度在1-150 $\mu\text{m}$ 的范围内。在一些实施例中,基体层厚度在10-100 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0036] 一些实施例包括微复制回射元件和本体层而不包括基体层。一些实施例包括微复制回射元件和基体层而不包括本体层。一些实施例包括与基体层相邻的微复制回射元件,所述基体层与本体层相邻。在后一种情况下,本体层通常称为顶部膜或覆膜。

[0037] 回射片材的一些实施例包括镜面反射涂层,如棱柱立体角元件背面上的金属涂层。这些实施例通常称为“金属化回射片材”。镜面反射涂层可通过已知技术(例如气相沉积或化学沉积)来沉积金属(例如铝、银或镍)。可以在立体角元件的背面施加底漆层,以促进金属涂层的粘结性。有关金属化片材的额外信息(包括用于制备金属化片材的材料及其制备方法)可见于,例如美国专利4,801,193和4,703,999,这两项专利全文均以引用方式并入本文中。

[0038] 各种类型的溶剂型面涂层均可用于本文所述的实施例。一些示例性组合物包括在例如US 5,514,441和4,725,494中所述的那些,这两项专利全文均以引用方式并入本文中。一些示例性面涂层组合物包括,例如透明的基于聚合物的材料,诸如甲基丙烯酸甲酯树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、醋酸丁酸纤维素等。这些树脂可采用溶液或分散体或不含挥发物的液体形式施加。这些材料可为不反应的或可反应形成交联的相对不溶和难熔的状态。

[0039] 在一些实施例中,面涂层包含溶剂基乙烯基聚合物。在一些实施例中,乙烯基聚合物可由单种乙烯基单体聚合而成。在一些实施例中,乙烯基聚合物为由两种或更多种乙烯基单体制备而成的共聚物。在一些实施例中,乙烯基聚合物可具有核壳结构。核壳聚合物在周围壳层中通常包含共聚物,该共聚物无论是就基础单体还是其比例而言均与核不同。核壳聚合物通常被描述为双相或多相聚合物,并且任选地包含掺入到相同粒子中或作为单独粒子的第三相。其他形态也是可行的,诸如微相、相分离的、双模态、多瓣或倒置的核壳。在一些实施例中,乙烯基聚合物为由两种或更多种乙烯基单体与一种或多种单体组合制备而成的共聚物。

[0040] 在一些实施例中,溶剂型乙烯基聚合物的重均分子量( $M_w$ )典型地为至少约14,000g/mol,更典型地为至少约22,000g/mol,更典型地为至少27,000g/mol。

[0041] 在一些实施例中,面涂层包含溶剂基乙烯基聚合物和至少一种改性聚合物的共混物。在一些实施例中,该改性聚合物可包括一种或多种溶剂基聚合物。在一些实施例中,该面涂层组合物包括总量最多占改性聚合物约50重量%的固体。另选地,改性的聚合物和/或共聚物可以粉末形式商购获得,所述粉末形式可在溶剂中乳化或分散。

[0042] 本公开的一些实施例通过以下方法制备:提供片材,所述片材具有(a)包括多个棱柱立体角元件的第一主表面,所述多个棱柱立体角元件包含聚碳酸酯并形成结构化表面;和(b)与第一主表面相背对的第二主表面,所述第二主表面为大致平坦的;以及在第二主表面的至少一部分上涂覆面涂层,所述面涂层具有下列中的至少一者:(a)小于0.5密耳的厚

度(在干燥时);或(b)溶剂型丙烯酸类或溶剂型乙烯基类中的至少一种。涂覆可通过在美国专利7,048,989、4,844,976、5,508,105和欧洲专利0615788中所述的工艺实现,所有专利全文均以引用方式并入本文中。面涂层可直接涂覆在立体角片材上或另选地在立体角层的制造过程中或后续操作中预成型或热层合。当将相对厚、强度大、厚的聚碳酸酯层用于立体角片材时,面涂层对片材的物理特性影响最小,并且可基于对聚碳酸酯的粘附力、抗污性、抗表面压印性等进行聚合物选择。

[0043] 在一些实施例中,面涂层包含溶剂基丙烯酸类聚合物。在一些实施例中,丙烯酸类聚合物可由单种丙烯酸酯单体聚合而成。在一些实施例中,丙烯酸类聚合物为由两种或更多种丙烯酸酯单体制成的共聚物。在一些实施例中,丙烯酸类聚合物可具有核壳结构。核壳聚合物在周围壳层中通常包含共聚物,该共聚物无论是就基础单体还是其比例而言均与核不同。核壳聚合物通常被描述为双相或多相聚合物,并且任选地包含掺入到相同粒子中或作为单独粒子的第三相。其他形态也是可行的,诸如微相、相分离的、双模态、多瓣或倒置的核壳。

[0044] 在一些实施例中,丙烯酸类聚合物为两种或更多种丙烯酸酯单体与苯乙烯单体组合制成的共聚物。在一些这种实施例中,共聚物的苯乙烯含量典型地小于约50重量%,更典型地小于约30重量%,并且最典型地小于约20重量%。

[0045] 在一些实施例中,溶剂型丙烯酸类聚合物的重均分子量(Mw)一般为至少约20,000g/mol,更典型地为至少约50,000g/mol,更典型地为至少70,000g/mol。

[0046] 在一些实施例中,面涂层包含溶剂基丙烯酸类聚合物和至少一种改性聚合物的共混物。在一些实施例中,该改性聚合物为溶剂型聚合物。在一些实施例中,该面涂层组合物包括总量最多占改性聚合物约50重量%的固体。另选地,改性的聚合物和/或共聚物可以粉末形式商购获得,所述粉末形式可在溶剂中乳化或分散。

[0047] 在一些实施例中,面涂层包含添加剂,例如,紫外线稳定剂。紫外线稳定剂用于阻止或终止聚合物被紫外光氧化。用于本公开的面涂层组合物中的合适紫外线稳定剂为紫外线吸收剂、淬灭剂和/或清除剂,并且包括例如,受阻胺光稳定剂(HALS)、苯甲酮、苯并三唑、三嗪以及它们的组合中的至少一者。

[0048] 另外,本公开的发明人发现,在一些实施例中,与使用厚(如,干燥时大于0.5密耳)的面涂层相比,溶剂型涂料组合物的一定厚度提供低成本替代形式。本公开的发明人发现,在一些实施例中,较薄的涂料组合物厚度(如,在干燥时小于0.5密耳)提供具有以下特性中至少一者的片材:对回射芯片材的足够粘附力、高回射亮度、出色的表面保护能力、良好的调色剂/油墨粘附特性、优异的柔性,和/或降低的开裂或起雾几率。

[0049] 在许多情况下,密封回射片材从而保护光学元件(如,立体角元件和小透镜)不被环境降解是可取的。将密封层包括在片材中防止或限制污物或水分进入片材。施加密封层的一些示例性方法在美国专利7,329,447、7,611,251、5,784,197、4,025,159(公开了电子束辐射的使用)、5,706,132(热粘结或射频焊接的使用)、PCT公布WO 2011/152977(描述了棱柱回射片材的多层密封膜),以及6,224,792(通过密封层气密密封)中有所描述。

[0050] 一些实施例包括结构化密封层。示例性结构化密封层在例如PCT专利公布WO 2011/129832中有所描述,该专利公布全文以引用方式并入本文。

[0051] 在一些实施例中,回射片材在立体角元件上不含密封膜和/或镜面反射或金属涂

层。示例性片材构造在例如PCT专利公布WO 2011/129832中有所描述,该专利公布全文以引用方式并入本文。

[0052] 图3A和图3B示出了面向观察者302的回射制品300的一个示例性实施例。回射制品300包括回射层310,所述回射层310包括多个立体角元件312,所述多个立体角元件312共同形成与主表面316相背对的结构化表面314。回射层310还包括面涂层/覆盖层318。压敏粘合剂层330与回射层310相邻。压敏粘合剂层330包括压敏粘合剂332、一个或多个屏障层334、和衬片336。屏障层334具有足够的结构完整性以防止压敏粘合剂332流入位于结构化表面314和屏障层334之间的低折射率层338内。屏障层334可与立体角元件312的尖端直接接触或间隔开或者可轻微地推压到立体角元件312的尖端内。

[0053] 当存在时,屏障层334形成压敏粘合剂330和立体角元件312之间的物理“屏障”。屏障层可防止压敏粘合剂在回射制品的初始制备期间或者随时间推移因该粘合剂的粘弹性特性而润湿立体角尖端或表面。屏障层334(当存在时)和立体角元件312之间的捕获层为低折射率层338。低折射率层因而为封闭的。如果对其施用保护层,则低折射率层为包封的。低折射率层的包封保持和/或保护低折射率层的完整性。屏障层的存在允许结构化表面314中的与低折射率层338和/或屏障层334相邻的部分回射入射光350。屏障层334还可防止压敏粘合剂330润湿立体角片材。未与屏障层334接触的压敏粘合剂330粘附至立体角元件,由此有效地密封回射区域以形成光学活性区域或单元。压敏粘合剂330还将整个回射构造保持在一起,由此消除对于单独密封膜和密封过程的需要。在一些实施例中,压敏粘合剂与立体角元件的结构化表面紧密接触或直接相邻。

[0054] 如图3B所示,入射到与低折射率层338相邻的立体角元件312上的光线350被回射返回到观察者302。为此原因,回射制品300的包括低折射率层338的区域被称为光学活性区域。相比之下,回射制品300的不包括低折射率层338的区域被称为无光学活性区域,因为其基本上不回射入射光。

[0055] 低折射率层338包括折射率小于约1.30,小于约1.25,小于约1.2,小于约1.15,小于约1.10,或小于约1.05的材料。示例性的低折射率材料包括空气和低折射率材料(如,美国专利申请61/324,249中所述的低折射率材料,该专利申请据此全文以引用方式并入本文)。

[0056] 通常,防止压敏粘合剂接触立体角元件312或者流入或蠕动到低折射率层338内的任何材料可用于屏障层334中。可用于屏障层334中的示例性材料包括树脂、聚合物材料、染料、油墨、乙烯基类、无机材料、紫外线固化型聚合物、颜料、粒子、和小珠。屏障层的尺寸和间距可进行改变。在一些实施例中,屏障层可在回射片材上形成图案。在一些实施例中,可希望降低片材上的图案的可见度。通常,任何所需的图案可通过所述的技术的组合产生,包括例如标记,如字母、单词、字母数字、符号、或甚至图画。图案也可为连续的、不连续的、单调的、螺线型、任何平滑变化的函数、在纵向、横向、或上述两者上变化的条纹;图案可形成图像、徽标、或文字,且图案可包括图案化涂层和/或穿孔。在一些实施例中,印刷区域和/或非印刷区域可形成防伪特征。图案可包括例如不规则图案、规则图案、网格、单词、图形、图像、线条、以及形成单元的交叉区域。

[0057] 在至少一些实施例中,压敏粘合剂层包括第一区域和第二区域。第二区域直接或紧密接触结构化表面。第一区域和第二区域具有足够不同的特性以在压敏粘合剂层和回射

层的结构化表面之间形成和分离出低折射率层。在一些实施例中，第二区域包括压敏粘合剂并且第一区域与第二区域具有不同的组成。在一些实施例中，第一区域和第二区域具有不同的聚合物形态。在一些实施例中，第一区域和第二区域具有不同的流动特性。在一些实施例中，第一区域和第二区域具有不同的粘弹性特性。在一些实施例中，第一区域和第二区域具有不同的粘合特性。在一些实施例中，回射制品包括形成图案的多个第二区域。在一些实施例中，图案为不规则图案、规则图案、网格、单词、图形、和线条中的一种。

[0058] 用于本公开的回射制品的示例性压敏粘合剂包括那些在PCT专利公布WO 2011/129832中有所描述的压敏粘合剂，该公布全文以引用方式并入本文。

[0059] 在本公开之前尚未使用溶剂基面涂层，因为溶剂涂覆聚碳酸酯通常会引起开裂或起雾。如本文所用，术语“开裂”通常是指热塑性聚合物中的宏观张紧失效。开裂发生于热塑性聚合物的总体张紧失效之前。开裂随机出现，具体取决于材料内和材料表面的微观缺陷的分布。开裂包括通常垂直于拉伸应变延伸的空隙。通常，开裂的末端将包含横跨平行于张力末端的从一个表面延伸到另一个表面的聚合物链的原纤维。一旦开裂达到临界状态，它通常会(1)扩展为裂纹，裂纹进一步发展为宏观裂缝或(2)材料屈服。开裂导致片材的白度增加以及不期望的起雾增加。

[0060] 如本文所用，术语“起雾”是指由入射光散射引起的片材浑浊。起雾可与开裂一同或分别发生，并且是回射片材中不期望的特性，因为起雾降低片材回射性并且/或者可引起片材变黄。在不受理理论限制的情况下，认为溶剂渗入到回射片材的聚碳酸酯中并引起聚碳酸酯结晶，这可引起不期望的起雾。少量的起雾和/或开裂造成回射性显著降低。至少由于这个原因，在本公开之前尚未使用溶剂基面涂层。

[0061] 本公开的发明人发现，溶剂基面涂层可在存在以下条件中至少一者的情况下使用而仅会引起极小的开裂甚至不引起开裂：(1)面涂层极薄(如，干燥时小于0.5密耳)；(2)涂覆在聚碳酸酯上的面涂层的暴露时间极短(如，短于15秒，或短于12秒，或短于10秒，或短于9秒，或短于7秒，或短于5秒等)。在不受理理论限制的情况下，认为通过快速去除溶剂，在极大程度上阻止了溶剂分子扩散进入聚碳酸酯，而溶剂分子扩散进入聚碳酸酯被认为可导致起雾和/或开裂的产生。非常令人意外的是，聚碳酸酯片材可用此类极小厚度的涂层稳定。

[0062] 本公开的回射片材具有优于现有片材及其制备方法的诸多优点。一个优点是，可实现将溶剂直接涂覆在聚碳酸酯上而仅会引起极小的开裂甚至不引起开裂并且/或者不会牺牲耐久性和/或耐候性。

[0063] 本文所述的回射片材可用于多种用途，例如交通标志、牌照、路面标记(如凸起的路面标记)、个人安全、车辆装饰，以及商用图形如回射广告显示器、公共汽车包装(bus wrap)等。

[0064] 以下实例进一步说明了本发明的目的和优点，但这些实例中列举的指定材料和用量以及其他条件和细节不应当被解释为对本发明不适当的限制。除非另外指明，本文的所有百分比和比值均按重量计。以下实例并非旨在限定本公开的范围。

[0065] 本文所述的所有参考文献全文以引用方式并入本文中。

[0066] 如本文所使用，词语“在……上”和“与……相邻”涵盖以下两者：层直接和间接位于某物上，其它层有可能位于两者之间。

[0067] 如本文所使用，术语“主表面”和“多个主表面”是指在具有三组相反表面的三维形

状上具有最大表面积的一个或多个表面。

[0068] 除非另外指明,否则本公开和权利要求书中用来表述结构尺寸、数量和物理特性的所有数字在所有情况下均应理解为附有修饰术语“约”。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值,这些近似值可根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望特性而变化。除非另外指明,否则所有数值范围均包括其端值和端值之间的非整数。

[0069] 如本说明书以及所附权利要求中所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”涵盖具有多个指代物的实施例,除非该内容另外明确指出。

[0070] 如本公开和所附权利要求书中所用,术语“或”采用的含义一般包括“和/或”,除非该内容明确地表示其它含义。

[0071] 后接列表的短语“...中的至少一个”和“包含...中的至少一个”指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。

[0072] 公开了本公开的多种实施例和实施方式。所公开的实施例仅为举例说明而非限制目的而给出。上述实施方式以及其它的实施方式均在以下权利要求书的范围以内。本领域中的技术人员将会知道,可通过除了所公开的那些实施例和实施方式之外的实施例和实施方式来实践本公开。本领域中的技术人员将会知道,可在不脱离本公开基本原理的前提下对上述实施例和实施方式的细节做出许多改变。应当理解,本发明并非意图不当地限制于本文所示出的示例性实施例和实例,并且上述实例和实施例仅以举例的方式提出,而且本发明的范围仅受下面本文所示出的权利要求书的限制。另外,在不脱离本公开的实质和范围的前提下,对本公开的各种修改和更改对本领域技术人员将是显而易见的。因此,本申请的范围应当仅由以下权利要求书所限定。

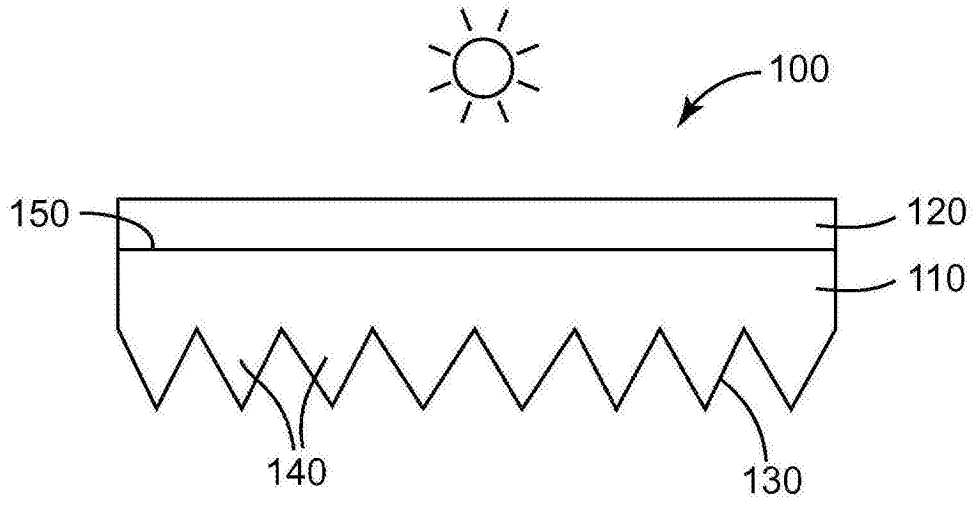


图1

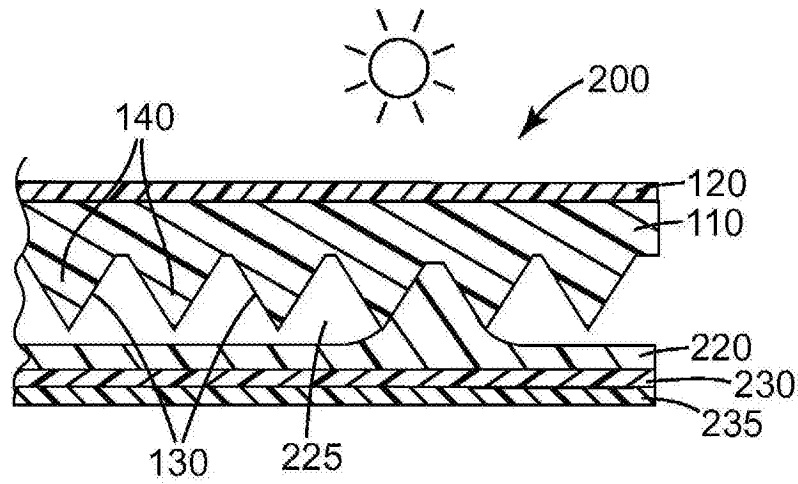


图2

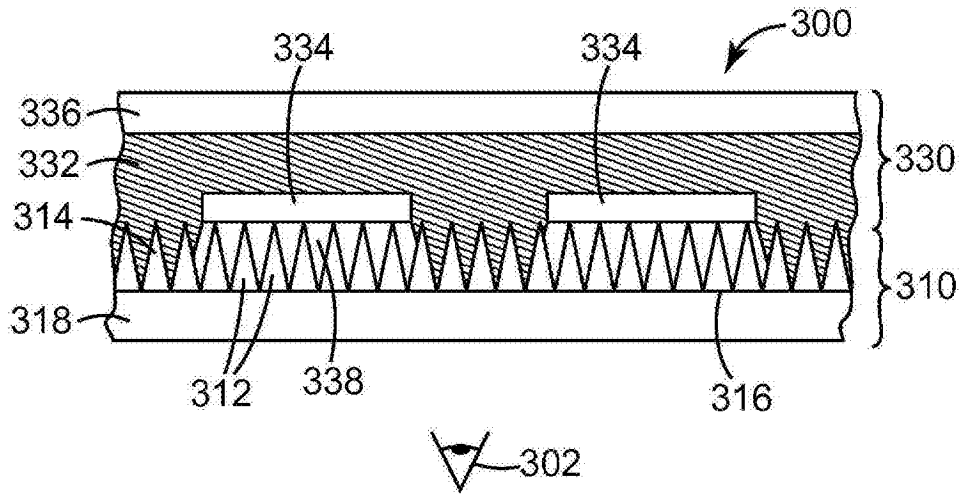


图3A

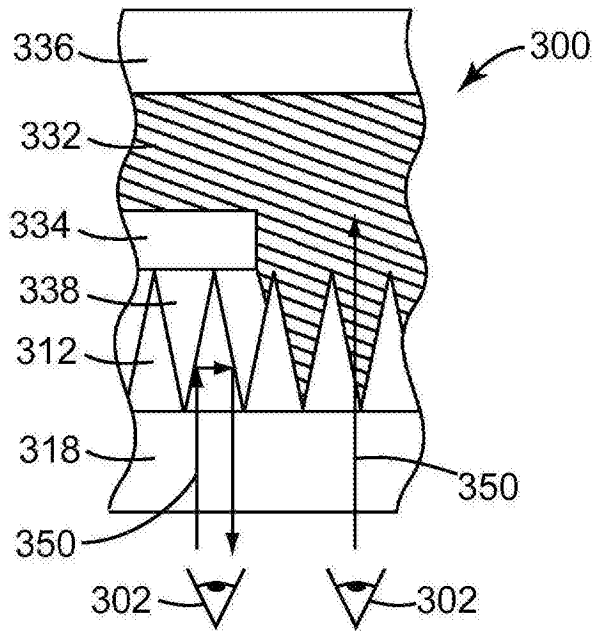


图3B