



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111897040 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 202010807605.7	CN 101369033 A, 2009.02.18
(22) 申请日 2020.08.12	CN 104853931 A, 2015.08.19
(65) 同一申请的已公布的文献号	CN 110204749 A, 2019.09.06
申请公布号 CN 111897040 A	CN 208705510 U, 2019.04.05
(43) 申请公布日 2020.11.06	CN 103033865 A, 2013.04.10
(73) 专利权人 常州市日月反光材料有限公司	JP 2008103315 A, 2008.05.01
地址 213000 江苏省常州市钟楼区邹区镇	JP 2009110883 A, 2009.05.21
杨庄村	JP 2018111072 A, 2018.07.19
(72) 发明人 陈标	JP 2017109385 A, 2017.06.22
(74) 专利代理机构 北京华际知识产权代理有限公司	US 2017137585 A1, 2017.05.18
代理人 李帅	US 6090880 A, 2000.07.18
(51) Int. Cl.	EP 1414320 A1, 2004.05.06
G02B 5/128 (2006.01)	CN 107193067 A, 2017.09.22
(56) 对比文件	CN 104062698 A, 2014.09.24
CN 110157347 A, 2019.08.23	CN 105403939 A, 2016.03.16
CN 110157347 A, 2019.08.23	CN 1307660 A, 2001.08.08
CN 1730514 A, 2006.02.08	张林 等. 高折射率玻璃微球表面改性研究.
CN 108485316 A, 2018.09.04	《化学世界》. 1997, (第1期),
	晨光化工研究院第八研究室. 热塑性塑料的
	改性(增强、填充、共混). 《塑料》. 1975, (第1期),
	审查员 谢小漪

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称 的使用性能。

一种高强度抗撕裂反光膜及其制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种高强度抗撕裂反光膜及其制备工艺。首先对树脂进行改性,将改性树脂与消泡剂、抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,将基材涂覆在PET膜上得到植株膜,将改性微珠涂覆在植株膜上,改性微珠一部分陷入基材,改性微珠另一部分涂覆高纯度金属铝层作为反射层;另取基材涂布于PET膜上成膜,将成膜后的PET膜覆盖在PVC植株膜上得到复合膜,将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合,剥离PET膜,得到蜂窝状反光膜;制备得到的反光膜不仅强度高,不易撕裂,反射度高,不易变色老化,使用寿命长还具有一定的自修复能力,大大延长了反光膜的使用周期,具有非常好

CN 111897040 B

1. 一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 制备改性玻璃微珠:

A. 制备改性微珠A:

a. 在去离子水中加入亚氨基二乙酸搅拌溶解,将温度升高至68-82℃,加入甲基丙烯酸缩水甘油酯,于250-350r/min转速条件下搅拌反应3-5h,得溶液A;

b. 于室温条件下,将玻璃微珠加入到正硅烷中,搅拌均匀,依次加入2-溴异丁酰溴、三乙胺,升高转速至250-350r/min,继续搅拌反应18-20h,得到微珠a;

c. 将二甲基甲酰胺加入到去离子水中溶解,氮气保护,依次加入微珠a、溶液A、溴化铜、溴化亚铜、联二吡啶,以150-250r/min转速搅拌反应6-8h,过滤冻干,得到改性微珠A;

B. 制备改性微珠B:

a. 在乙醇溶液中加入硅烷偶联剂,搅拌均匀,调节pH值为3-6,于65-85℃条件下,加入玻璃微珠,以150-250r/min转速条件下搅拌反应1-2h,得溶液B;

b. 取一半溶液B进行过滤、洗涤、干燥,得到改性微珠B;

C. 制备改性微珠C:将二甲苯、乙酸乙酯加入到乙酸丁酯溶液中,搅拌均匀,加入另一半溶液B,搅拌反应10-20min后依次加入六亚甲基二异氰酸酯、含氟树脂,以50-100r/min转速搅拌反应8-10h,干燥得微珠C;

(2) 制备改性树脂:

A. 于真空环境下,将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于100-130℃温度条件下熔融,搅拌反应1-1.5h,降低温度至75-85℃,通入氮气保护,并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2-3h,得到溶液B;

B. 保持75-85℃温度不变,将4,4'-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解,氮气氛围下,加入溶液B,搅拌反应3-4h,待温度降至35-45℃时,加入硼酸搅拌15-20min,恒温固化8-12h,得到树脂A;

(3) 制备基材:将3,3',-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷加入到邻苯二甲酸丁酯中搅拌溶解,依次加入树脂A、消泡剂,以100-200r/min转速搅拌15-25min,加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅,升高转速至300-500r/min,搅拌反应20-30min,静置30-60min,待气泡散去,得到基材;

(4) 制备PVC植株膜:

A. 将改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C充分混和均匀得到混珠料;

B. 将基材涂覆在PVC膜上得到植株层,将植株层置于90-120℃条件下烘烤20-25min,采用植株工艺将混珠料铺植于基材上,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C均部分陷入植株层,得到PVC植株膜;

(5) 真空镀铝:在PVC植株膜上改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C未陷入植株层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝,形成具有反射层的植株膜A;

(6) 定型:将基材涂布于PET膜上成膜,将成膜后的PET膜覆盖在植株层上得到复合膜,将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合,剥离PET膜,得到蜂窝状反光膜。

2. 根据权利要求1所述的一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,其特征在于:各原料组分如下:以重量份计,改性微珠30-50份、基材60-80份、反射层30-50份、PVC膜50-70份。

3. 根据权利要求1所述的一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,其特征在于:所述改性

微珠主要包括改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C的质量比例为2:1:1。

4. 根据权利要求1所述的一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,其特征在于:所述基材包括各原料组分如下:以重量份计,改性树脂30-40份、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷10-20份、邻苯二甲酸丁酯15-25份、消泡剂5-10份、抗UV剂5-10份、无卤阻燃剂5-10份、气相二氧化硅6-12份。

5. 根据权利要求1所述的一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,其特征在于:所述改性树脂包括各原料组分如下:以重量份计,丙烯酸聚氨酯树脂40-60份、聚乙二酸丁二醇酯20-30份、硼酸13-16份、4,4'-二氨基二苯二硫醚16-19份、异氟尔酮二异氰酸酯12-15份、二月桂酸二丁基锡8-13份。

6. 根据权利要求1所述的一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,其特征在于,所述反射层为纯度99.99%的金属铝层。

## 一种高强度抗撕裂反光膜及其制备工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及反射膜领域,具体为一种高强度抗撕裂反光膜及其制备工艺。

### 背景技术

[0002] 反光膜是一种制成薄膜能直接应用的逆反射材料,被广泛应用于生活的各个方面,如道路标志、卡车车身识别、具有警示功能的衣物等,在白天其鲜艳的颜色能够对人起到警示作用,在夜间或光线不足的情况下会反射出清晰明亮的光线来增强人眼的识别能力,有效避免事故的发生;目前比较主流的反光膜种类主要有:透镜埋入式反光膜、透镜密封式反光膜、微棱镜反光膜;透镜埋入式反光膜反光时亮度较低,不能满足安全需要;微棱镜反光膜运用微棱镜的折射与反射原理来达到反光效果,但其对距离和角度有一定要求;透镜密封式反光膜采用的是玻璃珠反光技术,虽然具有较高的反光强度和角度性能,但是其脆性较大、力学强度低,当透镜密封式反光膜长期处于恶劣环境下工作时,受环境温度变化影响,气体反复膨胀收缩,反光膜表面易产生气泡或发生撕裂,致使反光膜反光能力降低,降低反光膜使用寿命,并且,目前反光膜的基材和封层材料主要成分为丙烯酸树脂、聚氨酯树脂等材料,非常容易老化,发黄影响反光效果。

[0003] 为了解决上述问题,人们亟需一种反光强度高,力学强度高,不易撕裂、具有自修复能力的反光膜及其制备工艺。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高强度抗撕裂反光膜及其制备工艺,以解决上述背景技术中提出的问题。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:一种高强度抗撕裂反光膜及其制备工艺。

[0006] 一种高强度抗撕裂反光膜,各原料组分如下:以重量份计,改性微珠30-50份、基材60-80份、反射层30-50份、PVC膜50-70份。

[0007] 本发明先对树脂进行改性,将改性树脂于消泡剂、抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,将基材涂覆在PET膜上得到植株膜,将改性微珠涂覆在植株膜上,改性微珠一部分陷入基材,另一部分涂覆高纯度金属铝层作为反射层,之后在反射层上再涂覆一层基材,剥离PET层并将所述基材附着在PVC膜的一面,PVC膜另一面涂覆有作为粘结材料的,并将其压合成蜂窝状纹路,制备得到的反光膜不仅强度高,不易撕裂,反射度高,不易变色老化,使用寿命长还具有一定的自修复能力,大大延长了反光膜的使用周期,具有非常好的使用性能。

[0008] 本发明先对玻璃微珠进行改性制成了改性微珠,其中,一半改性微珠带有正电荷,另外一半改性微珠带有负电荷,利用静电相互原理,使得带有正电荷的改性微珠与带有负电荷的改性微珠紧紧贴合在一起,改性微珠之间彼此具有较强的应力,增加了反光膜的力学强度,使得反光膜不容易撕裂。

[0009] 进一步的,所述改性微珠主要包括改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C的质量比例为:2:1:1。

[0010] 进一步的,所述基材包括各原料组分如下:以重量份计,改性树脂30-40份、3,3,-二氯-4,4,-二氨基二苯基甲烷10-20份、邻苯二甲酸丁酯15-25份、消泡剂5-10份、抗UV剂5-10份、无卤阻燃剂5-10份、气相二氧化硅6-12份。

[0011] 所述消泡剂为硅油、聚醚类、高级醇、矿物油中的一种或多种;所述抗UV剂为UV944、UV531、UV77中的一种或多种;所述无卤阻燃剂为氢氧化铝、氢氧化镁、红磷、可膨胀石墨、聚磷酸铵中的一种或多种。

[0012] 进一步的,所述改性微珠A主要由玻璃微珠、亚氨基二乙酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2-溴异丁酰溴、二甲基甲酰胺制得。

[0013] 本发明中的改性微珠A主要是通过聚合反应将带有负电荷的亚氨基二乙酸聚合物单体接枝到玻璃微珠表面,同时还在玻璃微珠表面接枝有大量的羰基和羧基,使得改性微珠A整体呈现出带负电的状态,而改性微珠B经过硅烷偶联剂的修饰,带有大量氨基,整体呈现出带正电的状态;当改性微珠A与改性微珠B混合时,就会因为静电相互作用原因互相吸引,氨基与羧基发生脱水缩合,紧紧贴合在一起,界面结合力增强,发光膜力学强度增大,不易撕裂;改性微珠A带有的羰基和羧基也会与基材中含有其他有机官能团发生交联反应,进一步增加改性微珠A与基材的结合力使得改性微珠A不易脱落;改性微珠C是在改性微珠B的基础上进一步进行改性得到的,改性微珠B与六甲基二异氰酸酯三聚体反应,将异氰酸酯基接枝在改性微珠B表面,之后又与含氟树脂发生聚合,C-F键也被成功接枝在改性微珠B表面,从而得到改性微珠C;将改性微珠C涂覆在基材上,由于C-F键键能较大,能够有效吸收紫外光,减少紫外光对基材的伤害,有效延缓基材的老化、黄变程度,同时还能有效提升了发光膜的光泽度。

[0014] 进一步的,所述改性微珠B主要包括玻璃微珠、硅烷偶联剂,所述玻璃微珠、硅烷偶联剂的质量比例为(4-6):5。

[0015] 所述硅烷偶联剂为KH550。

[0016] 进一步的,所述改性微珠C主要由改性微珠B、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、含氟树脂制得。

[0017] 进一步的,所述改性树脂包括各原料组分如下:以重量份计,丙烯酸聚氨酯树脂40-60份、聚乙二酸丁二醇酯20-30份、硼酸13-16份、4,4,-二氨基二苯二硫醚16-19份、异氟尔酮二异氰酸酯12-15份、二月桂酸二丁基锡8-13份。

[0018] 本发明利用聚乙二酸丁二醇酯、异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡反应生成聚氨酯弹性体,聚氨酯弹性体与丙烯酸聚氨酯树脂均具有聚氨酯链,所以二者具有很好的相容性;聚氨酯弹性体、丙烯酸聚氨酯树脂通过与4,4,-二氨基二苯二硫醚反应,在聚氨酯主链上引入芳香族二硫键,又通过与硼酸反应,引入硼酸酯键,二硫键与硼酸酯键可形成可逆的交联网络结构,能有效提升反光膜的力学强度,使得发射膜不易撕裂;二硫键与硼酸酯键还具有水解能力,在一定温度下能够发生动态交互反应,通过加温还能促进链段之间的扩散、缠绕、连接等反应,有效促进基材的自我修复工作。

[0019] 丙烯酸聚氨酯树脂脆性大、易断裂,在自然环境下工作容易发生老化、发黄等问题,本发明在丙烯酸聚氨酯树脂中特别添加有聚氨酯弹性体,来改善丙烯酸聚氨酯树脂的

力学性能,增加丙烯酸聚氨酯树脂的韧性和强度,当基材发生断裂的时候能够进行自我修复,延长发光膜使用年限。

[0020] 进一步的,所述反射层为纯度99.99%的金属铝层。

[0021] 一种高强度抗撕裂反光膜的制备工艺,包括以下步骤:

[0022] (1) 制备改性玻璃微珠:

[0023] A. 制备改性微珠A;

[0024] B. 制备改性微珠B;

[0025] C. 制备改性微珠C;

[0026] (2) 制备改性树脂:

[0027] (3) 制备基材;

[0028] (4) 制备PVC植株膜;

[0029] (5) 真空镀铝;

[0030] (6) 定型;

[0031] 具体包括以下步骤:

[0032] (1) 制备改性玻璃微珠:

[0033] A. 制备改性微珠A:

[0034] a. 在去离子水中加入亚氨基二乙酸搅拌溶解,将温度升高至68-82℃,加入甲基丙烯酸缩水甘油酯,于250-350r/min转速条件下搅拌反应3-5h,得溶液A;

[0035] b. 于室温条件下,将玻璃微珠加入到正硅烷中,搅拌均匀,依次加入2-溴异丁酰溴、三乙胺,升高转速至250-350r/min,继续搅拌反应18-20h,得到微珠a;

[0036] c. 将二甲基甲酰胺加入到去离子水中溶解,氮气保护,依次加入微珠a、溶液A、溴化铜、溴化亚铜、联二吡啶,以150-250r/min转速搅拌反应6-8h,过滤冻干,得到改性微珠A;

[0037] B. 制备改性微珠B:

[0038] a. 在乙醇溶液中加入硅烷偶联剂,搅拌均匀,调节pH值为3-6,于65-85℃条件下,加入玻璃微珠,以150-250r/min转速条件下搅拌反应1-2h,得溶液B;

[0039] b. 取一半溶液B进行过滤、洗涤、干燥,得到改性微珠B;

[0040] C. 制备改性微珠C:将二甲苯、乙酸乙酯加入到乙酸丁酯溶液中,搅拌均匀,加入另一半溶液B,搅拌反应10-20min后依次加入六亚甲基二异氰酸酯、含氟树脂,以50-100r/min转速搅拌反应8-10h,干燥得微珠C;

[0041] (2) 制备改性树脂:

[0042] A. 于真空环境下,将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于100-130℃温度条件下熔融,搅拌反应1-1.5h,降低温度至75-85℃,通入氮气保护,并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2-3h,得到溶液B;

[0043] B. 保持75-85℃温度不变,将4,4,-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解,氮气氛围下,加入溶液B,搅拌反应3-4h,待温度降至35-45℃时,加入硼酸搅拌15-20min,恒温固化8-12h,得到树脂A;

[0044] (3) 制备基材:将3,3,-二氯-4,4,-二氨基二苯基甲烷加入到邻苯二甲酸丁酯中搅拌溶解,依次加入树脂A、消泡剂,以100-200r/min转速搅拌15-25min,加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅,升高转速至300-500r/min,搅拌反应20-30min,静置30-

60min,待气泡散去,得到基材;

[0045] (4) 制备PVC植株膜:

[0046] A. 将改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C充分混和均匀得到混珠料;

[0047] B. 将基材涂覆在PVC膜上得到植珠层,将植珠层置于90-120℃条件下烘烤20-25min,采用植株工艺将混珠料铺植于基材上,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C均部分陷入植珠层,得到PVC植株膜;

[0048] (5) 真空镀铝:在PVC植株膜上改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C未陷入植珠层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝,形成反射层;

[0049] (6) 定型:将基材涂布于PET膜上成膜,将成膜后的PET膜覆盖在植珠层上得到复合膜,将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合,剥离PET膜,得到蜂窝状反光膜。

[0050] 与现有技术相比,本发明所达到的有益效果是:

[0051] 本发明中的改性微珠一半带正电荷,一半带负电荷,利用静电相互原理,改性微珠之间紧紧贴靠,有效增加了发光膜的抗撕裂能力;改性微珠B上的羰基和羧基也会与基材中的有机官能团进一步反应,形成交联网络结构,维持发光膜的动态稳定和力学强度。

[0052] 本发明在获得改性微珠B以后,又在改性微珠B表面接枝有含氟树脂,利用含氟树脂的C-F键对紫外光进行吸收,减少紫外光对基材的伤害,进一步降低基材老化断裂的可能,同时对提升发光膜光泽度也具有一定的辅助作用。

[0053] 本发明还对基材中的树脂进行了改性,在树脂中加入了聚氨酯弹性体,有效增加了基材的弹性,大大改善了丙烯酸聚氨酯树脂脆性大,易断裂,易老化的问题,又在树脂中引入二硫键和硼酸酯键,二硫键与硼酸酯键可形成交联网络结构,进一步增强反光膜的力学强度,又因为这种网络结构是可逆的,在适宜条件下可发生水解进行自我修复。

[0054] 本发明先对树脂进行改性,将改性树脂于消泡剂、抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,将基材涂覆在PET膜上得到植株膜,将改性微珠涂覆在植株膜上,改性微珠一部分陷入基材,另一部分涂覆高纯度金属铝层作为反射层,之后在反射层上再涂覆一层基材,剥离PET层并将所述基材附着在PVC膜的一面,PVC膜另一面涂覆有作为粘结材料的,并将其压合成蜂窝状纹路,制备得到的反光膜不仅强度高,不易撕裂,反射度高,不易变色老化,使用寿命长还具有一定的自修复能力,大大延长了反光膜的使用周期,具有非常好的使用性能。

## 具体实施方式

[0055] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0056] 实施例1

[0057] (1) 制备改性玻璃微珠:

[0058] A. 制备改性微珠A:

[0059] a. 在去离子水中加入亚氨基二乙酸搅拌溶解,将温度升高至68℃,加入甲基丙烯酸缩水甘油酯,于250r/min转速条件下搅拌反应3-5h,得溶液A。

[0060] b. 于室温条件下,将玻璃微珠加入到正硅烷中,搅拌均匀,依次加入2-溴异丁酰溴、三乙胺,升高转速至250r/min,继续搅拌反应18h,得到微珠a;

[0061] c. 将二甲基甲酰胺加入到去离子水中溶解,氮气保护,依次加入微珠a、溶液A、溴化铜、溴化亚铜、联二吡啶,以150r/min转速搅拌反应6h,过滤冻干,得到改性微珠A。

[0062] B. 制备改性微珠B:

[0063] a. 在乙醇溶液中加入硅烷偶联剂,搅拌均匀,调节pH值为3,于65℃条件下,加入玻璃微珠,以150r/min转速条件下搅拌反应1h,得溶液B;

[0064] b. 取一半溶液B进行过滤、洗涤、干燥,得到改性微珠B;

[0065] C. 制备改性微珠C:将二甲苯、乙酸乙酯加入到乙酸丁酯溶液中,搅拌均匀,加入另一半溶液B,搅拌反应10min后依次加入六亚甲基二异氰酸酯、含氟树脂,以50r/min转速搅拌反应8h,干燥得微珠C;

[0066] (2) 制备改性树脂:

[0067] A. 于真空环境下,将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于100℃温度条件下熔融,搅拌反应1h,降低温度至75℃,通入氮气保护,并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2h,得到溶液B;

[0068] B. 保持75℃温度不变,将4,4'-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解,氮气氛围下,加入溶液B,搅拌反应3h,待温度降至35℃时,加入硼酸搅拌15min,恒温固化8h,得到树脂A;

[0069] (3) 制备基材:将3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷加入到邻苯二甲酸丁酯中搅拌溶解,依次加入树脂A、消泡剂,以100r/min转速搅拌15min,加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅,升高转速至300r/min,搅拌反应20min,静置30min,待气泡散去,得到基材。

[0070] (4) 制备PVC植株膜:

[0071] A. 将改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C充分混和均匀得到混珠料;

[0072] B. 将基材涂覆在PVC膜上得到植株层,将植株层置于90℃条件下烘烤20-25min,采用植株工艺将混珠料铺植于基材上,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C均部分陷入植株层,得到PVC植株膜;

[0073] (5) 真空镀铝:在PVC植株膜上改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C未陷入植株层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝,形成反射层;

[0074] (6) 定型:将基材涂布于PET膜上成膜,将成膜后的PET膜覆盖在植株层上得到复合膜,将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合,剥离PET膜,得到蜂窝状反光膜。

[0075] 一种高强度抗撕裂反光膜,所述各原料组分如下:以重量份计,改性微珠30份、基材60份、反射层30份、PVC膜50份。

[0076] 所述基材包括各原料组分如下:以重量份计,改性树脂30份、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷10份、邻苯二甲酸丁酯15份、消泡剂5份、抗UV剂5份、无卤阻燃剂5份、气相二氧化硅6份。

[0077] 所述改性微珠B主要包括玻璃微珠、硅烷偶联剂,所述玻璃微珠、硅烷偶联剂的质量比例为4:5。

[0078] 所述改性树脂包括各原料组分如下:以重量份计,丙烯酸聚氨酯树脂40份、聚乙二



酸丁二醇酯20份、硼酸13份、4,4'-二氨基二苯二硫醚16份、异氟尔酮二异氰酸酯12份、二月桂酸二丁基锡8份。

[0079] 实施例2

[0080] (1) 制备改性玻璃微珠:

[0081] A. 制备改性微珠A:

[0082] a. 在去离子水中加入亚氨基二乙酸搅拌溶解,将温度升高至74℃,加入甲基丙烯酸缩水甘油酯,于300r/min转速条件下搅拌反应4h,得溶液A。

[0083] b. 于室温条件下,将玻璃微珠加入到正硅烷中,搅拌均匀,依次加入2-溴异丁酰溴、三乙胺,升高转速至300r/min,继续搅拌反应19h,得到微珠a;

[0084] c. 将二甲基甲酰胺加入到去离子水中溶解,氮气保护,依次加入微珠a、溶液A、溴化铜、溴化亚铜、联二吡啶,以200r/min转速搅拌反应7h,过滤冻干,得到改性微珠A。

[0085] B. 制备改性微珠B:

[0086] a. 在乙醇溶液中加入硅烷偶联剂,搅拌均匀,调节pH值为5,于75℃条件下,加入玻璃微珠,以200r/min转速条件下搅拌反应1.5h,得溶液B;

[0087] b. 取一半溶液B进行过滤、洗涤、干燥,得到改性微珠B;

[0088] C. 制备改性微珠C:将二甲苯、乙酸乙酯加入到乙酸丁酯溶液中,搅拌均匀,加入另一半溶液B,搅拌反应15min后依次加入六亚甲基二异氰酸酯、含氟树脂,以80r/min转速搅拌反应9h,干燥得微珠C;

[0089] (2) 制备改性树脂:

[0090] A. 于真空环境下,将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于110℃温度条件下熔融,搅拌反应1.3h,降低温度至80℃,通入氮气保护,并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2.5h,得到溶液B;

[0091] B. 保持80℃温度不变,将4,4'-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解,氮气氛下,加入溶液B,搅拌反应3.5h,待温度降至40℃时,加入硼酸搅拌18min,恒温固化10h,得到树脂A;

[0092] (3) 制备基材:将3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷加入到邻苯二甲酸丁酯中搅拌溶解,依次加入树脂A、消泡剂,以150r/min转速搅拌20min,加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅,升高转速至400r/min,搅拌反应25min,静置45min,待气泡散去,得到基材。

[0093] (4) 制备PVC植株膜:

[0094] A. 将改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C充分混和均匀得到混珠料;

[0095] B. 将基材涂覆在PVC膜上得到植珠层,将植珠层置于115℃条件下烘烤22min,采用植株工艺将混珠料铺植于基材上,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C均部分陷入植珠层,得到PVC植株膜;

[0096] (5) 真空镀铝:在PVC植株膜上改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C未陷入植珠层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝,形成反射层;

[0097] (6) 定型:将基材涂布于PET膜上成膜,将成膜后的PET膜覆盖在植珠层上得到复合膜,将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合,剥离PET膜,得到蜂窝状反光膜。:

[0098] 一种高强度抗撕裂反光膜,所述各原料组分如下:以重量份计,改性微珠30-50份、

基材70份、反射层40份、PVC膜60份、65份。

[0099] 所述基材包括各原料组分如下：以重量份计，改性树脂35份、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷15份、邻苯二甲酸丁酯20份、消泡剂8份、抗UV剂8份、无卤阻燃剂8份、气相二氧化硅9份。

[0100] 所述改性微珠B主要包括玻璃微珠、硅烷偶联剂，所述玻璃微珠、硅烷偶联剂的质量比例为5:5。

[0101] 所述改性树脂包括各原料组分如下：以重量份计，丙烯酸聚氨酯树脂50份、聚乙二酸丁二醇酯25份、硼酸14份、4,4'-二氨基二苯二硫醚17份、异氟尔酮二异氰酸酯14份、二月桂酸二丁基锡11份。

[0102] 实施例3

[0103] (1) 制备改性玻璃微珠：

[0104] A. 制备改性微珠A：

[0105] a. 在去离子水中加入亚氨基二乙酸搅拌溶解，将温度升高至82℃，加入甲基丙烯酸缩水甘油酯，于350r/min转速条件下搅拌反应5h，得溶液A。

[0106] b. 于室温条件下，将玻璃微珠加入到正硅烷中，搅拌均匀，依次加入2-溴异丁酰溴、三乙胺，升高转速至350r/min，继续搅拌反应20h，得到微珠a；

[0107] c. 将二甲基甲酰胺加入到去离子水中溶解，氮气保护，依次加入微珠a、溶液A、溴化铜、溴化亚铜、联二吡啶，以250r/min转速搅拌反应8h，过滤冻干，得到改性微珠A。

[0108] B. 制备改性微珠B：

[0109] a. 在乙醇溶液中加入硅烷偶联剂，搅拌均匀，调节pH值为6，于85℃条件下，加入玻璃微珠，以250r/min转速条件下搅拌反应2h，得溶液B；

[0110] b. 取一半溶液B进行过滤、洗涤、干燥，得到改性微珠B；

[0111] C. 制备改性微珠C：将二甲苯、乙酸乙酯加入到乙酸丁酯溶液中，搅拌均匀，加入另一半溶液B，搅拌反应20min后依次加入六亚甲基二异氰酸酯、含氟树脂，以100r/min转速搅拌反应10h，干燥得微珠C；

[0112] (2) 制备改性树脂：

[0113] A. 于真空环境下，将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于130℃温度条件下熔融，搅拌反应1.5h，降低温度至85℃，通入氮气保护，并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应3h，得到溶液B；

[0114] B. 保持85℃温度不变，将4,4'-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解，氮气氛围下，加入溶液B，搅拌反应4h，待温度降至45℃时，加入硼酸搅拌20min，恒温固化12h，得到树脂A；

[0115] (3) 制备基材：将3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷加入到邻苯二甲酸丁酯中搅拌溶解，依次加入树脂A、消泡剂，以200r/min转速搅拌25min，加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅，升高转速至500r/min，搅拌反应30min，静置60min，待气泡散去，得到基材。

[0116] (4) 制备PVC植株膜：

[0117] A. 将改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C充分混和均匀得到混珠料；

[0118] B. 将基材涂覆在PVC膜上得到植株层，将植株层置于120℃条件下烘烤25min，采用

植株工艺将混珠料铺植于基材上,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C均部分陷入植株层,得到PVC植株膜;

[0119] (5) 真空镀铝:在PVC植株膜上改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C未陷入植株层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝,形成反射层;

[0120] (6) 定型:将基材涂布于PET膜上成膜,将成膜后的PET膜覆盖在植株层上得到复合膜,将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合,剥离PET膜,得到蜂窝状反光膜。

[0121] 一种高强度抗撕裂反光膜,所述各原料组分如下:以重量份计,改性微珠50份、基材80份、反射层50份、PVC膜70份、70份。

[0122] 所述基材包括各原料组分如下:以重量份计,改性树脂40份、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷20份、邻苯二甲酸丁酯25份、消泡剂10份、抗UV剂10份、无卤阻燃剂10份、气相二氧化硅12份。

[0123] 所述改性微珠B主要包括玻璃微珠、硅烷偶联剂,所述玻璃微珠、硅烷偶联剂的质量比例为6:5。

[0124] 所述改性树脂包括各原料组分如下:以重量份计,丙烯酸聚氨酯树脂60份、聚乙二醇二醇酯30份、硼酸16份、4,4'-二氨基二苯二硫醚19份、异氟尔酮二异氰酸酯15份、二月桂酸二丁基锡13份。

[0125] 实施例4

[0126] (1) 制备改性玻璃微珠:

[0127] A. 制备改性微珠A:

[0128] a. 在去离子水中加入亚氨基二乙酸搅拌溶解,将温度升高至68℃,加入甲基丙烯酸缩水甘油酯,于250r/min转速条件下搅拌反应3-5h,得溶液A。

[0129] b. 于室温条件下,将玻璃微珠加入到正硅烷中,搅拌均匀,依次加入2-溴异丁酰溴、三乙胺,升高转速至250r/min,继续搅拌反应18h,得到微珠a;

[0130] c. 将二甲基甲酰胺加入到去离子水中溶解,氮气保护,依次加入微珠a、溶液A、溴化铜、溴化亚铜、联二吡啶,以150r/min转速搅拌反应6h,过滤冻干,得到改性微珠A。

[0131] B. 制备改性微珠B:

[0132] a. 在乙醇溶液中加入硅烷偶联剂,搅拌均匀,调节pH值为3,于65℃条件下,加入玻璃微珠,以150r/min转速条件下搅拌反应1h,得溶液B;

[0133] b. 取一半溶液B进行过滤、洗涤、干燥,得到改性微珠B;

[0134] C. 制备改性微珠C:将二甲苯、乙酸乙酯加入到乙酸丁酯溶液中,搅拌均匀,加入另一半溶液B,搅拌反应10min后依次加入六亚甲基二异氰酸酯、含氟树脂,以50r/min转速搅拌反应8h,干燥得微珠C;

[0135] (2) 将丙烯酸聚氨酯树脂、消泡剂,以100r/min转速搅拌15min,加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅,升高转速至300r/min,搅拌反应20min,静置30min,待气泡散去,得到基材。

[0136] (4) 制备PVC植株膜:

[0137] A. 将改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C充分混和均匀得到混珠料;

[0138] B. 将基材涂覆在PVC膜上得到植株层,将植株层置于90℃条件下烘烤20-25min,采用植株工艺将混珠料铺植于基材上,改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C均部分陷入植株层,

得到PVC植珠膜；

[0139] (5) 真空镀铝：在PVC植珠膜上改性微珠A、改性微珠B、改性微珠C未陷入植珠层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝，形成反射层；

[0140] (6) 定型：将基材涂布于PET膜上成膜，将成膜后的PET膜覆盖在植珠层上得到复合膜，将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合，剥离PET膜，得到蜂窝状反光膜。

[0141] 实施例5

[0142] (1) 制备改性树脂：

[0143] A. 于真空环境下，将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于100℃温度条件下熔融，搅拌反应1h，降低温度至75℃，通入氮气保护，并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2h，得到溶液B；

[0144] B. 保持75℃温度不变，将4,4'-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解，氮气氛围下，加入溶液B，搅拌反应3h，待温度降至35℃时，加入硼酸搅拌15min，恒温固化8h，得到树脂A；

[0145] (3) 制备基材：将3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷加入到邻苯二甲酸丁酯中搅拌溶解，依次加入树脂A、消泡剂，以100r/min转速搅拌15min，加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅，升高转速至300r/min，搅拌反应20min，静置30min，待气泡散去，得到基材。

[0146] (4) 制备PVC植株膜：

[0147] 将基材涂覆在PVC膜上得到植株层，将植株层置于90℃条件下烘烤20-25min，采用植株工艺将玻璃微珠铺植于基材上，玻璃微珠部分陷入植株层，得到PVC植株膜；

[0148] (5) 真空镀铝：在PET植株膜上玻璃微珠未陷入植株层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝，形成反射层；

[0149] (6) 定型：将基材涂布于PET膜上成膜，将成膜后的PET膜覆盖在植株层上得到复合膜，将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合，剥离PET膜，得到蜂窝状反光膜。

[0150] 实施例6

[0151] (1) 制备基材：将丙烯酸聚氨酯树脂、消泡剂，以100r/min转速搅拌15min，加入抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅，升高转速至300r/min，搅拌反应20min，静置30min，待气泡散去，得到基材。

[0152] (4) 制备PVC植株膜：将基材涂覆在PVC膜上得到植株层，将植株层置于90℃条件下烘烤20-25min，采用植株工艺将玻璃微珠铺植于基材上，玻璃微珠部分陷入植株层，得到PVC植株膜；

[0153] (5) 真空镀铝：在PVC植株膜上玻璃微珠未陷入植株层部分镀上一层纯度为99.99%的金属铝，形成反射层；

[0154] (6) 定型：将基材涂布于PET膜上成膜，将成膜后的PET膜覆盖在植株层上得到复合膜，将复合膜在蜂窝形状的纹路热合机上压合，剥离PET膜，得到蜂窝状反光膜。

[0155] 对比例1：

[0156] 上述步骤中除步骤(2)外其余各项步骤参数均参考实施例1。

[0157] 制备改性树脂：

[0158] A. 于真空环境下，将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二酸丁二醇酯混合并置于100℃温度

条件下熔融,搅拌反应1h,降低温度至75℃,通入氮气保护,并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2h,得到溶液B;

[0159] B.保持75℃温度不变,将4,4'-二氨基二苯二硫醚加入到丙酮溶液中搅拌溶解,氮气氛围下,加入溶液B,搅拌反应3h,待温度降至35℃时,加入三羟甲基丙烷搅拌15min,恒温固化8h,得到树脂A;

[0160] 对比例2:

[0161] 上述步骤中除步骤(2)外其余各项步骤参数均参考实施例1。

[0162] 制备改性树脂:

[0163] A.于真空环境下,将丙烯酸聚氨酯树脂、聚乙二醇二醇酯混合并置于100℃温度条件下熔融,搅拌反应1h,降低温度至75℃,通入氮气保护,并依次加入异氟尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡继续搅拌反应2h,得到溶液B;

[0164] B.保持75℃温度不变,将4,4'-二氨基二苯甲烷加入到丙酮溶液中搅拌溶解,氮气氛围下,加入溶液B,搅拌反应3h,待温度降至35℃时,加入三羟甲基丙烷搅拌15min,恒温固化8h,得到树脂A;

[0165] 实施例1-3为控制变量,实施例1中测得的各项数据最为理想,故实施例4-6、对比例1-2中各项参数均参考实施例1;实施4中只对玻璃微珠进行了改性,将丙烯酸聚氨酯树脂直接与消泡剂、抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,其余参数均不变,制得反光膜样品;实施例5中将普通玻璃微珠陷入到植株层的基材上,控制其余参数均不变,得到反光膜样品;实施例6中未对玻璃微珠改性,也未对丙烯酸聚氨酯树脂改性,直接将丙烯酸聚氨酯树脂直接与消泡剂、抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,再将普通玻璃微珠陷入到植株层的基材上,控制其余参数均不变,得到反光膜样品;对比例1在制备改性树脂的时候将4,4'-二氨基二苯二硫醚替换为4,4'-二氨基二苯甲烷,控制其余参数均不变,制备得到反光膜样品;对比例2在制备改性树脂的时候将硼酸替换为三羟基丙烷,控制其余参数均不变,制备得到反光膜样品;对实施例1-6和对比例1-2制得的光膜样品进行各项性能实验,实验方法和实验结果如下:

[0166] 实验:

[0167] 自修复性能测试:先测试发光膜试样拉伸强度,再将试样从中间切开后将两个断裂面完全对接在一起,于100℃条件下恒温反应8h,降至室温,重新测试发光膜试样拉伸强度,根据拉伸强度恢复率得到发光膜自修复率。

[0168] 老化性能测试:采用UV老化箱进行测试;根据反光膜表面黄化程度来判断老化程度,黄化等级分为五级,一级表示颜色无明显变化,五级表示黄化较严重。

[0169] 抗撕裂测试:采用撕裂测试仪进行测试。

[0170] 拉伸强度测试:采用拉力试验机进行测试。

[0171] 由上表可知,实施4中只对玻璃微珠进行了改性,将丙烯酸聚氨酯树脂直接与消泡剂、抗UV剂、无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,其余参数均不变,制得的光膜样品出现轻微老化,撕裂强度和拉伸强度均比较差,且没有自修复能力;实施例5中将普通玻璃微珠陷入到植株层的基材上,控制其余参数均不变,得到的反光膜样品老化程度较严重,达到四级,撕裂强度和拉伸强度一般,自修复性能比较理想;实施例6中未对玻璃微珠改性,也未对丙烯酸聚氨酯树脂改性,直接将丙烯酸聚氨酯树脂直接与消泡剂、抗UV剂、

无卤阻燃剂、固化剂、气相二氧化硅混合得到基材,再将普通玻璃微珠陷入到植株层的基材上,控制其余参数均不变,得到的反光膜样品老化程度是最严重的,撕裂强度、拉伸强度均比较差,且没有自修复能力;对比例1在制备改性树脂的时候将4,4'-二氨基二苯二硫醚替换为4,4'-二氨基二苯甲烷,控制其余参数均不变,制备得到的反光膜样品有轻微老化现象,抗撕裂强度和拉伸强度比较理想,自修复能力一般;对比例2在制备改性树脂的时候将硼酸替换为三羟基丙烷,控制其余参数均不变,制备得到的反光膜样品,表面有轻微老化现象,撕裂强度和拉伸强度较好,但是自修复能力一般。

[0172] 根据上表数据,我们可以得出以下结论:本发明中的改性微珠一半带正电荷,一半带负电荷,利用静电相互原理,改性微珠之间紧紧贴靠,有效增加了发光膜的抗撕裂能力;改性微珠B上的羰基和羧基也会与基材中的有机官能团进一步反应,形成交联网络结构,维持发光膜的动态稳定和力学强度;本发明还对基材中的树脂进行了改性,在树脂中加入了聚氨酯弹性体,有效增加了基材的弹性,大大改善了丙烯酸聚氨酯树脂脆性大,易断裂,易老化的问题,又在树脂中引入二硫键和硼酸酯键,二硫键与硼酸酯键可形成交联网络结构,进一步增强反光膜的力学强度,又因为这种网络结构是可逆的,在适宜条件下可发生水解进行自我修复;利用改性微珠、改性树脂及其他各组分的协同作用,制备得到的反光膜不仅强度高,不易撕裂,反射度高,不易变色老化,使用寿命长还具有一定的自修复能力,大大延长了反光膜的使用周期,具有非常好的使用性能。

[0173] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。