

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 5/124 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 96180164.6

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284981C

[22] 申请日 1996.12.5 [21] 申请号 96180164.6

[30] 优先权

[32] 1996.1.19 [33] US [31] 08/587,719

[86] 国际申请 PCT/US1996/019318 1996.12.5

[87] 国际公布 WO1997/026567 英 1997.7.24

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.31

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 S·K·内斯特伽德 G·M·本森

C·M·弗雷 J·C·凯利和

J·E·拉施 K·L·史密施

T·J·什切西

审查员 刘 杰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 白益华

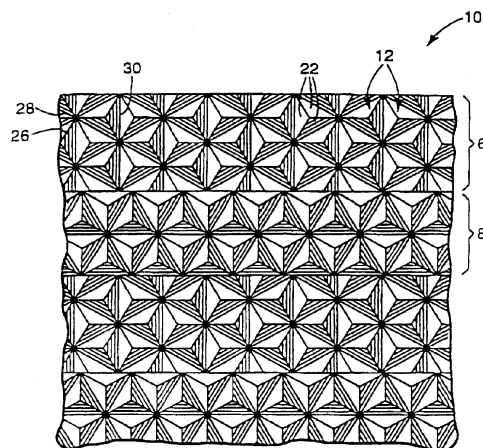
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

双取向的逆向反射片

[57] 摘要

公开了一种立方角逆向反射片结构，它包括交替的约成 90° 方向放置的立方角元件阵列区域，形成对于以大入射角入射至反射片上的光线逆向反射性能改进的两个主要平面。根据一个实例，反射片包括弹性模量小于 7×10^8 帕的主体层和由弹性模量大于 16×10^8 帕的材料制成的立方角元件。根据第二个实例，反射片包括具有两个主要表面并含有第一聚合物材料的表层以及具有很薄的断开的结合层的许多基本独立的立方角元件的阵列。



1. 一种逆向反射片，包括具有底面和与所述底面相对的结构表面的基片，所述结构表面包括许多立方角元件区域，所述区域包括：

含有立方角元件阵列的第一区域，所述立方角元件的光轴是倾斜的，从而确定了在大入射角逆向反射性能改进的第一主要平面；

含有立方角元件阵列的第二区域，所述立方角元件的光轴是倾斜的，从而确定了在大入射角逆向反射性能改进的第二主要平面，所述第二平面与所述第一平面垂直；

其中所述逆向反射片对于在所述第一平面和第二平面中以一定范围的入射角入射至所述反射片中的光线均具有相似的逆向反射性能。

2. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于使所述第一区域中的所述立方角元件阵列取向，使得所述第一平面与所述反射片的第一边缘垂直。

3. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述第一区域沿与所述反射片的纵向边缘平行的方向延伸。

4. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于使所述第二区域中的所述立方角元件阵列取向，使得所述第二平面与所述反射片的第一边缘平行。

5. 如权利要求 4 所述的逆向反射片，其特征在于所述第二区域沿与所述第一区域平行的方向延伸。

6. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述第一区域的宽度为 3-25mm。

7. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述第二区域的宽度为 3-25mm。

8. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述立方角元件包括折射率为 1.46-1.60 的材料，对置的立方角元件的光轴倾斜偏离垂直所述底面的方向的角度为 7-15°。

9. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述立方角元件包括折射率为 1.5 的材料，对置的立方角元件的光轴倾斜偏离垂直所述底面的方向的角度为 8-9.736°。

10. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于对于在所述第一平面中以 60°的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少为 16 堪/勒/m²；并且

对于在所述第二平面中以 60° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 16 堪/勒/m^2 。

11. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于对于在所述第一平面中以 60° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 30 堪/勒/m^2 ；并且

对于在所述第二平面中以 60° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 30 堪/勒/m^2 。

12. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于对于在所述第一平面中以 40° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 90 堪/勒/m^2 ；并且

对于在所述第二平面中以 40° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 90 堪/勒/m^2 。

13. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于对于在所述第一平面中以 40° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 150 堪/勒/m^2 ；并且

对于在所述第二平面中以 40° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线，以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射系数至少为 150 堪/勒/m^2 。

14. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于所述结构表面部分涂覆有镜面反射物质。

15. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于它还包括与所述结构表面相邻放置的密封介质。

16. 如权利要求 15 所述的逆向反射片，其特征在于所述密封介质通过交叉粘合带的网络与所述基片相连接，限定了许多内部密封有逆向反射元件的单元。

17. 如权利要求 15 所述的逆向反射片，其特征在于所述密封介质保持所述结构表面的空气界面，使得所述立方角元件根据全内反射原理进行逆向反射。

18. 如权利要求 1 所述的逆向反射片，其特征在于

所述基片包括含有主体层的主体部分，主体层包括弹性模量小于 7×10^8 帕的透光聚合物材料；

所述立方角元件包括弹性模量大于 16×10^8 帕的透光聚合物材料。

19. 如权利要求 18 所述的逆向反射片，其特征在于所述主体部分包括厚度为 $0\text{--}150$ 微米并由弹性模量大于 16×10^8 帕的透光聚合物材料制成的结合层。

20. 如权利要求 19 所述的逆向反射片，其特征在于结合层的厚度为 $1\text{--}100$

微米。

21. 如权利要求 19 或 20 所述的逆向反射片, 其特征在于所述立方角元件和所述结合层包括弹性模量大于 18×10^8 帕的一种或多种聚合物。

22. 如权利要求 18-20 中任何一项所述的逆向反射片, 其特征在于所述主体层的厚度为 20-1,000 微米。

23. 如权利要求 18-20 中任何一项所述的逆向反射片, 其特征在于主体层的厚度为 50-250 微米。

24. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于立方角元件的高度为 60-180 微米。

25. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于所述立方角元件包括弹性模量大于 18×10^8 帕的聚合物材料。

26. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于所述立方角元件包括弹性模量大于 20×10^8 帕的透光聚合物材料。

27. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于所述立方角元件含有聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或交联的丙烯酸酯。

28. 如权利要求 18-20 中任何一项所述的逆向反射片, 其特征在于所述主体部分包括含有与立方角元件相同的聚合物材料的结合层。

29. 如权利要求 18-20 中任何一项所述的逆向反射片, 其特征在于所述主体层含有弹性模量小于 5×10^8 帕的透光聚合物材料。

30. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于
所述基片包括含有第二聚合物材料并具有两个主要表面的表层膜;
所述立方角元件包括第一聚合物材料, 并且通过断开的结合层与所述表层膜的第一主表面相连, 所述各立方角元件是独立的。

31. 如权利要求 30 所述的逆向反射片, 其特征在于所述立方角元件的材料和所述表层膜材料形成相互穿插的网络。

32. 如权利要求 30 所述的逆向反射片, 其特征在于所述结合层的厚度小于所述立方角元件阵列的平均高度的 10%。

33. 如权利要求 30 所述的逆向反射片, 其特征在于所述结合层的厚度小于所述立方角元件阵列的平均高度的 1%。

34. 如权利要求 30 所述的逆向反射片, 其特征在于它还包括通过单个立方角元件之间的开口粘合至所述表层膜上的密封层。

35. 如权利要求 30 所述的逆向反射片, 其特征在于它还包括在所述立方角

元件上的反射层。

36. 如权利要求 30 所述的逆向反射片, 其特征在于它还包括以互连的网络形式粘结在所述反射片立方角元件一侧的密封膜, 形成包封立方角元件的单元。

37. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于所述反射片对于在所述第一平面中以 60° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线, 以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射率为最大逆向反射率的 5%; 并且

所述反射片对于在所述第二平面中以 60° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线, 以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射率为最大逆向反射率的 5%。

38. 如权利要求 1 所述的逆向反射片, 其特征在于所述反射片对于在所述第一平面中以 40° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线, 以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射率为最大逆向反射率的 30%; 并且

所述反射片对于在所述第二平面中以 40° 的入射角入射至所述反射片表面上的光线, 以 0.33° 观察角和 90° 的表示角测得的逆向反射率为最大逆向反射率的 30%。

39. 附有权利要求 36 所述逆向反射片的制品。

40. 如权利要求 39 所述的制品, 其特征在于所述密封膜作为粘结剂。

双取向的逆向反射片

发明的领域

本发明涉及逆向反射制品。更具体地说，本发明涉及立方角(cube corner)逆向反射片，它包括交替的立方角反射器阵列区域，阵列取向的方式使反射片的入射方向性(entrance angularity)的主平面大致相互垂直。

发明的背景

逆向反射片能将入射至该片主表面上的光线沿其原来的方向反射。这种独特的性能使得逆向反射片被广泛地用于与交通和个人安全标记相关的各种增加显明性的应用中。逆向反射片应用的具体例子包括将这种片材置于道路标牌、交通隔离墩和路障上以增加其显明性，特别是在光线不足条件下（如晚间驾驶条件）或恶劣的气候条件下的显明性。这些用途常将片材粘结在相对平坦的硬性表面上，从而使片材相对不易弯曲。另外，作为标牌用途的特征在于以相对可预测的标准的角度来观看。

逆向反射片主要有两种类型：微球片和立方角片。微球片使用许多独立的玻璃或陶瓷微球来反射入射光。从光学的观点看，微球片由于微球的对称性而表现出强烈的旋转对称性和入射方向性。但是，与立方角片相比微球片的亮度相对较低。另外，由于各微球相互独立，使得微球片通常具有良好的挠性。

立方角逆向反射片通常使用一系列刚性的相互连接的立方角元件来反射入射至该片材主表面上的光线。目前在逆向反射领域中众所周知的基本立方角元件大体上具有四面体结构，它具有三个相互间基本正交的相交于一个参考点(或顶点)的侧面以及与该顶点相对的三角形底面。立方角元件的对称轴（或光轴）是沿立方体顶点延伸并将立方角元件的内部空间平分成三等份的轴。在具有等边三角形底面的常规立方角元件中，立方角元件的光轴与该三角形底面所在平面垂直。在使用时，入射至立方角元件底面上的光线被该元件的三个侧面的每一个所反射并向光源回射。逆向反射片一般具有一个带有结构的表面，它至少包括一系列立方角反射元件以增强物体的可见度。与微球片相比，立方角逆向反射片对于相对小入射角（例如接近法线）的光线具有相对更大的亮度。但是，立方角逆向反射片也表现出相对差的入射方向性和旋转对称性。此外，立方角逆向反射片的刚性通

常比微球片强，因为立方角元件均是相互连接的。

立方角逆向反射片的光学系统可设计得使它在一特定的方向上表现出最佳的性能。这可以通过使逆向反射片的立方角元件的光轴和与反射片底面垂直的轴成一夹角而实现。例如，Hoopmam 的美国专利 4,588,258(简称 258 专利)公开了一种逆向反射片，它使用的光学系统具有倾斜的立方角元件，这些元件形成对置的匹配对。258 专利公开的反射片具有一个主要平面（在 258 专利中称为 x-平面），它在大入射角时有改进的逆向反射性能，还有一个次要平面（在 258 专利中称为 y-平面），它在大入射角时也有改进的逆向反射性能。使用时，根据 258 专利制造的反射片的放置方向最好使得其逆向反射性能改进的主要平面（如 x-平面）与预期的入射平面重合。因此，258 专利的反射片仅具有一个较好的取向。

具有两个在相对大入射角逆向反射性能改进的主要平面的逆向反射片可有利于许多要求显明性的用途。例如，由于反射片具有第二个在大入射角逆向反射性能得到改进的主要平面，可使它在道路标牌上有第二个较好的放置方向，因此可使某些标牌应用获益。具有第二个较好的放置方向可在标牌制造过程中提高效率并降低浪费。

可从具有两个大入射角逆向反射性能改进的主要平面的逆向反射片获得好处的第二种用途是机动车显明性标志领域，特别是载重车显明性标志领域。许多载重车事故是发生在光线不足条件下的侧撞，因为开过来的机动车不能及时观察到穿越其车道的载重车以避免事故。研究表明合适的载重车显明性标志方案能明显降低这种侧撞事故（参见 Finster, Schmidt-Clausen, Optimum Identification of Trucks for Real Traffic Situations, Report on Research project 1,9103 of the Federal Highways Agency, April, 1992）。美国已实施了关于营运机动车的逆向反射显明性增强体系的规定。已知其它国家正在通过联合国欧洲经济委员会(UN/ECE)谋求规定在长的载重机动车上使用全轮廓标志。

营运车辆的全轮廓标志（如标志出机动车侧面和/或背面的整个周界）能使观察者确定机动车的完整尺寸。但是，全轮廓标志既需要将逆向反射片水平地取向放置（如沿机动车的底部和/或顶部）也需要将其垂直地取向放置（如沿机动车的侧边）。因此需要提供一种逆向反射片制品，它在这两个取向位置均具有同样良好的性能，从而可以垂直的方向或以水平的方向将其置于机动车上。在两个垂直的平面上该片材的光学系统应具有强的逆向反射性能。从物理的观点看，用它加强载重车的显明性时需要将反射片粘合在具有波纹和/或突出的铆钉或由防水油布制成的车辆的侧面上。因此，该反射片应能适应不规则的或挠性的下层表面。

发明的概述

概括地说，本发明提供了逆向反射片，它被设计成在两个垂直的取向位置上在大入射角表现出最佳逆向反射性能。根据本发明原理的逆向反射片包括具有底面和与底面相对的结构表面的基片。所述结构表面限定有许多立体角逆向反射元件区域，包括至少一个含有光学地对置的立方角元件阵列的第一区域，以及至少一个含有光学地对置的立方角元件阵列的第二区域。在所述第一区域中对置的立方角元件的光轴是倾斜的，从而得到在大入射角逆向反射性能改进的第一主要平面，在所述第二区域中的对置的立方角元件的光轴也是倾斜的，从而得到与第一主要平面垂直的在大入射角逆向反射性能改进的第二主要平面。较好的是，根据本发明原理制得的逆向反射片对于在第一平面或第二平面中以各种入射角入射至所述反射片中的光线均具有基本相似的逆向反射性能。

在本发明反射片的较好实例中，第一区域中的所述立方角元件阵列的取向，使得逆向反射性能改进的第一主要平面与反射片的边缘基本垂直，而第二区域中的所述立方角元件阵列的取向，使得逆向反射性能改进的第二主要平面与反射片的同一边缘基本平行。更好的是，本发明逆向反射片包括许多立方角元件阵列的交替区域，交替区域的一半的取向是使得其逆向反射性能改进的主要平面与反射片的纵向边缘垂直，剩余的交替区域的取向则使得其逆向反射性能改进的主要平面与反射片的纵向平行。本发明逆向反射片对于两个相互垂直方向中的任何一个都能很好地适用。

附图简述

图 1 是根据本发明原理的逆向反射片的一个实例的结构表面平面图；

图 2 是代表用现有技术制得的逆向反射片试样的等亮度线；

图 3 是代表用本发明方法制得的逆向反射片试样的等亮度线；

图 4 是根据本发明原理的逆向反射片的一个实例的剖面图；

图 5 是根据本发明原理的逆向反射片另一个实例的剖面图。

除了图 2 和图 3 以外，这些附图均是示意性的而非按比例，仅用于说明而非限定。

说明性实例的详细描述

在描述本发明较好的实例时，为了明了而使用了特定的术语。但是本发明并不受所选择的特定术语的限制，应理解如此挑选的各个术语包括所有在操作上相

似的技术上对应的内容。

本发明提供一种立方角反射片 10，它有两个主要平面在大入射角显示出改进的逆向反射性能。另外，在这两个主要平面的每一个中，各种入射角均具有基本相似的逆向反射性能。因此，在使用时所述片材可取向放置在两个较好的方向上，而不是通常像许多逆向反射片那样仅能取向放置在一个较好的方向上。为了得到这种光学系统，所述反射片的结构表面至少包括两个立方角反射器阵列区域。各个区域均包括一系列光学地对置的立方角逆向反射元件，所述反射元件的光轴是倾斜的，以限定在大入射角逆向反射性能改进的主要平面。在第一区域的立方角逆向反射元件的光轴倾斜在第一平面中，在第二区域的立方角逆向反射元件的光轴倾斜在第二平面中。通过排列在反射片中的这些反射元件系列，使得第一平面和第二平面方向垂直，可形成两个逆向反射性能改进的主要平面。

图 1 是根据本发明原理的逆向反射片结构表面的部分放大示意图。参照图 1，结构表面包括许多交替的含有一系列立方角元件 12 的区域。如图所示，在反射片的一侧立方角元件 12 以光学对置的匹配对的形式排成阵列，各个立方角元件 12 的形状为三棱锥，具有三个露出的表面 22。对于阵列中的各个立方角元件，立方角元件表面 22 之间的两面角通常是相同的，约为 90° 。但是正如已知的那样该角度可稍许偏离 90° （例如参见 Appledorn 等的美国专利 4,775,219）。另外，尽管美国专利 4,588,258（在此引为参考）公开了较好的立方角几何结构，但是使立方角几何结构作非实质性变化以形成基本相同的逆向反射分布是包括在本发明范围内的。倾斜对置的立方角元件使之与垂直于反射片底面的轴成一夹角，会产生一个在大入射角逆向反射性能改进的主要平面和一个在大入射角逆向反射性能改进的次要平面。反射片 10 的结构表面包括许多以交替的彼此成 90° 放置的立方角阵列区域。因此，反射片 10 的特征在于它包括第一区域 6（该区域 6 包括以第一方向放置在反射片上的立方角元件阵列）和以第二方向放置在反射片上的立方角元件的第二区域 8，以产生在大入射角逆向反射性能改进的第一主要平面和在大入射角逆向反射性能改进的与所述第一平面垂直的第二主要平面。

在图 1 所示的实例中，第一区域 6 基本平行地沿反射片 10 的纵向边缘延伸。第一区域 6 包括一系列立方角元件 12，阵列是由三组相交的凹槽（包括两组次级凹槽 26、28 和一组主要凹槽 30）形成的。阵列中的各个立方角元件 12 的光轴倾斜在与主要凹槽 30 垂直的平面中。因此，在第一区域 6 中的立方角反射器阵列具有沿与主要凹槽 30 垂直方向和与反射片 10 纵向边缘垂直方向延伸的逆向反射性能改进的主要平面。在该公开的实例中，单个立方角元件倾斜的角度相对

于立方角元件的底面法线轴为约 8.15° ，因而底面三角形的内角为 55.5° 、 55.5° 和 69° 。此外，立方角元件的高度约为 88.9 微米。第二区域 8 沿反射片的长度方向与第一区域 6 基本平行地延伸，它包括与置于第一区域 6 中的元件阵列基本相同的立方角元件阵列 12，但是第二区域中的元件阵列与第一区域 6 中的元件阵列成 90° 夹角放置。通常，将对置的立方角元件以约 $7-15^\circ$ 的角度倾斜可获得本发明的优点（参见美国专利 4,588,288）。应理解在本段落中描述的具体几何形状涉及本发明较好的实例。本领域的普通技术人员应理解在本发明中可使用各种倾斜角度和各种立方体尺寸。使立方体几何尺寸作非实质性变化以产生基本相同的光学结果也应包括在本发明范围之内。

图 2 是用美国专利 4,588,258(258 专利)的光学原理制得的逆向反射片的逆向反射特性。258 专利公开的光学系统显示出一个在大入射角逆向反射性能改进的主要平面(由通过等亮度线的两个最宽叶瓣的平面表示)以及在大入射角逆向反射性能改进的次级平面（由通过等亮度线的两个较小叶瓣的平面表示）。因此，在使用时，根据 258 专利的光学系统制得的反射片仅具有一个较好的放置方向。本发明提供两个在大入射角逆向反射性能改进的平面，消除了上述缺陷。

图 3 是表示图 1 所示本发明双取向反射片实例的逆向反射特性的等亮度线。逆向反射亮度是在图 1 所示的反射片试样上测定的。逆向反射试验几何结构和测量角度的详细描述可参见 ASTM E-808-93b, Standard Practice for Describing Retroreflection，该方法在此引为参考。测量时采用固定的 0.33° 观察角和固定的 90° 表示角(presentation angle)。入射角在 $0-80^\circ$ 之间变化，反射片取向角在 360° 范围旋转。图 3 中，入射角以同心圆表示，取向角以在该图径向处的数字表示。同心的等亮度线代表逆向反射光的相对逆向反射率；最大的逆向反射率由该图的中心点代表，同心的等亮度线代表逆向反射率（单位为堪/勒/米²）比最大点下降 5 %。

参照图 3，本发明逆向反射片显示出四个在大入射角逆向反射性能改进的宽的叶瓣。这四个叶瓣第一个在 0° 取向角，各个间隔 90° （如位于 0° 、 90° 、 180° 和 270° 取向角）。这四个叶瓣确定了两个大入射角逆向反射性能改进的主要平面：第一平面沿 $0-180^\circ$ 取向线穿过反射片平面，第二平面沿 $90-270^\circ$ 取向线穿过反射片。而且，反射片对这两个平面中的各种入射角均具有基本相似的逆向反射性能。例如，在 60° 的入射角和 0° 、 90° 、 180° 或 270° 中任何一个取向角，逆向反射光的逆向反射率约为最大逆向反射率的 5 %。同样，在入射角为 40° ，取向角为 0° 、 90° 、 180° 或 270° 中任何一个时，其逆向反射率约为最大值的 30 %。

测得试样的最大逆向反射率为 891.47 堪/勒/米²。因此,在这四平面中的任何一个中 40°入射角的逆向反射光的逆向反射率约为 267 堪/勒/米²,而在这四个平面中的任何一个中 60°入射角的逆向反射率约为 45 堪/勒/米²。确信本发明反射片在这四个取向位置在大入射角时的逆向反射性能确实优于现有的逆向反射片。因此,使用时可将反射片取向放置于这两个不同的方向中的任何一个以确保反射片提供最好的逆向反射性能。

在一个实例中,对于在所述第一平面中以约 60°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少为 16 堪/勒/米²。对于在所述第二平面中以约 60°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少为 16 堪/勒/米²。在另一个实例中,对于在所述第一平面中以约 60°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少约为 30 堪/勒/米²。对于在所述第二平面中以约 60°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少约为 30 堪/勒/米²。在另一个实例中,对于在所述第一平面中以约 40°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少为 90 堪/勒/米²。对于在所述第二平面中以约 40°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少为 90 堪/勒/米²。在另一个实例中,对于在所述第一平面中以约 40°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少约为 150 堪/勒/米²。对于在所述第二平面中以约 40°的入射角入射至所述反射片表面上的光线,以 0.33°观察角和 90°的表示角测得的逆向反射系数至少约为 150 堪/勒/米²。

再看图 1,本发明反射片的较好的实例包括许多交替的包含立方角元件的区域。一般来说,要求观察者在距反射片大于约 100 米的距离观察到以大入射角入射的光线具有基本均匀的逆向反射亮度。试验表明宽度约为 3-25mm 的区域能满足这个要求。在较好的实例中,区域的宽约为 8mm 并沿反射片长度方向纵向延伸。但是,本领域的普通技术人员应理解这些区域的形状可以与图 1 所示的纵向延伸区域的形状不同。可使用立方角逆向反射片领域中已知的常规方法制备本发明逆向反射片。简而言之,一种方法是,利用精密机械工具(如钻石切割工具)制造结构表面的模具。按以下方法形成包括结构表面的正影像的原始模型:使用夹角约 86.8°的工具在可机械加工的基片(通常是铝或铜)上切割第一组凹槽。随后将基片旋转约 55.5°用夹角约 61.8°的工具切割第二组凹槽。最后将基片旋转约 124.5°使用夹角约 61.8°的工具切割第三组凹槽。用这种方法形成具有立方角表面正影像的原始模型,其中立方角元件底面三角形的角度约为 55.5°、55.5°和 69°。

随后使用常规的复制方法(如电成型(electroforming)方法)对该模具进行复制。接着使用精密切割工具将模具复制品切割成窄条。重新排列这些窄条以形成具有与图 1 所示结构表面相应的负影像的模具。随后将该模具用于制造逆向反射片,或用于另外的复制步骤以制造另外的模具。

图 4 是根据本发明原理的逆向反射片的一个实例的剖面图。图 4 所示的实例经特

别设计成如美国专利 5,450,235 (在此引为参考) 所述的挠性逆向反射片。在本发明实践中,形成的立方角逆向反射片能在高度挠曲条件下保持良好的尺寸稳定性和高的逆向反射率。在图 4 中,所示的本发明立方角逆向反射片的例子包括许多立方角元件 12 和一片基片或主体部分 14。主体部分可包括结合层 16 和主体层 18。主体层的作用是保护反射片免遭环境因素的影响或使反射片具有足够的机械强度。在一个较好的实例中,主体层 18 是反射片 10 前面的最外层。结合层 16 与主体层 18 的区别在于它是与立方角元件的底面直接相邻的层。本文中的术语“结合层”就是指该层。

立方角元件 12 突出于主体部分 14 的第一侧或背侧 20。所述立方角元件 12 包括弹性模量大于 16×10^8 帕的透光聚合物材料,主体层 18 包括弹性模量小于 7×10^8 帕的透光聚合物材料。光通过底面 21 进入立方角反射片 10。光线随后穿过主体部分 14 照射至立方角元件 12 的表面 22 上,并如箭头 23 所述沿其入射方向回射。

在一个较好的结构中,立方角元件 22 和结合层 16 由相似或相同的聚合物制成,并使结合层 16 的厚度尽量减小。结合层 16 的厚度通常约为 0-150 微米,较好约为 1-100 微米。主体层的厚度通常约为 20-1,000 微米,较好约为 50-250 微米。尽管最好使结合层的厚度尽量减小,但是反射片 10 需要有结合层 16 以便在结合层 16 和主体层 18 之间形成平坦的界面。立方角元件 12 的高度通常约为 20-500 微米,最好约为 60-180 微米。尽管图 1 所示的本发明实例仅有一个主体层 18,但是本发明范围也包括在主体部分 14 中形成有多于一个主体层 18。

在立方角元件 12 的背面可涂覆镜面反射涂层,如金属涂层(图中未表示),以通过镜面反射来加强逆向反射。可通过已知的技术例如蒸气沉积或化学沉积一种金属(如铝、银或镍)来施涂金属涂层。可在立方角元件的背面施涂底涂层来促进金属涂层的粘附。除了金属涂层以外或代替金属涂层,可在立方角元件的背面施涂一层密封膜(例如参见美国专利 4,025,159 和 5,117,304)。密封膜保持立方体背面的空气界面以根据全内反射的原理形成逆向反射。也可将背衬和/或粘合剂层置于立方角元件的背面,以便立方角逆向反射片 10 能被固定在基材上。

用于制造本发明逆向反射片的立方角元件和基体部分的聚合物材料是透光的。这意味着聚合物至少能透过 70% 以特定波长入射至该聚合物上的光强度。较好的是,在本发明逆向反射片中使用的聚合物具有大于 80%,最好大于 90% 的高透射率。

在立方角元件中使用的聚合物材料最好是坚硬的并是刚性的。该聚合物材料可以是热塑性的或可交联的树脂。这些聚合物的弹性模量较好大于 18×10^8 帕,最好大于 20×10^8 帕。在一个较好的范围内,所述材料的折射率为 1.46-1.60,对置的立方角元件的光轴倾斜偏离垂直所述底面的方向的角度为约 7-15°。在一个具体实例中,所述折射率约为 1.5,对置的立方角元件的光轴倾斜偏离垂直所述底面的方向的角度为约 8-9.736°。

当在立方体中使用热塑性聚合物时,其玻璃化转变温度一般大于 80°C,软化温度一般大于 150°C。一般来说,用于立方角层中的热塑性聚合物是无定形的或半结晶的,聚合物线性模塑收缩率最好小于 1%。

可用作立方角元件的热塑性聚合物的说明性例子包括丙烯酸类聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯;聚碳酸酯;纤维素,如乙酸纤维素、乙酸纤维素-丁酸纤维素共聚物、硝酸纤维素;环氧树脂;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、1,6-己二胺-己二酸共聚物、酰胺-酰亚胺共聚物以及酯-酰亚胺共聚物；聚醚酮；聚醚酰亚胺；聚烯烃，如聚甲基戊烯；聚苯醚、聚苯硫醚；聚苯乙烯和聚苯乙烯共聚物，如苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯三元共聚物；聚砜；硅氧烷改性的聚合物（即含有少量（少于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；氟改性的聚合物，如全氟聚对苯二甲酸乙二醇酯；以及上述聚合物的混合物，如聚酯和聚碳酸酯的共混物，含氟聚合物和丙烯酸聚合物的共混物。

适合于形成立方角元件的其它材料是置于光化辐照（如电子束、紫外光或可见光）下能通过自由基聚合机理进行交联的活性树脂体系。另外，这些材料可通过加入热引发剂（如过氧化苯甲酰）利用加热方法进行聚合。也可使用可辐照引发阳离子聚合的树脂。

适用于形成立方角元件的活性树脂可以是光引发剂和至少一种带有丙烯酸酯基的化合物的掺混物。该树脂掺混物较好含有二官能或多官能化合物以确保辐照后形成交联的聚合物网络。

能通过自由基聚合机理聚合的树脂的说明性例子包括衍生自环氧树脂、聚酯、聚醚和聚氨酯的丙烯酸基树脂、烯键不饱和化合物、具有至少一个侧接的丙烯酸酯基的氨基塑料衍生物、具有至少一个侧接的丙烯酸酯基的异氰酸酯衍生物、丙烯酸酯化环氧树脂以外的环氧树脂及其混合物和结合物(combination)。在本文中术语丙烯酸酯指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。Martens 的美国专利 4,576,850(其公开的内容在此引为参考)公开了可用于本发明立方角元件中的交联树脂的例子。

烯键不饱和树脂包括含有碳、氢、氧和任选的氮、硫和卤原子的单体和聚合物。一般来说氧或氮或者两者同时存在于醚、酯、氨基甲酸乙酯、酰胺和脲基团中。烯键不饱和化合物的分子量较好小于约 4,000，最好是含脂族单羟基或脂族多羟基化合物与不饱和羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等）反应制得的酯。

一些具有丙烯酸或甲基丙烯酸基的化合物的例子如下，所列的化合物是说明性的而非限制性的：

(1) 单官能化合物：

丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸(2-乙基己酯)、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸(2-苯氧基乙

酯)、N,N-二甲基丙烯酰胺;

(2) 二官能化合物:

1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯和四甘醇二丙烯酸酯;

(3) 多官能化合物:

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

其它烯键不饱和化合物和树脂的一些代表性例子包括苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、一烯丙基、多烯丙基和多甲代烯丙基酯如苯二甲酸二烯丙基酯和己二酸二烯丙基酯以及羧酸酰胺如N,N-二烯丙基己二酰胺。

可与丙烯酸化合物混合在一起的光致聚合引发剂的说明性例子包括: 联苯酰、苯甲酸甲酯(methyl o-benzoate)、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等、苯酮/叔胺, 乙酰苯如2,2-二乙氧基乙酰苯、苯偶酰甲缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、氧化2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯膦、2-甲基-1-4(甲硫基)苯基-2-吗啉代-1-丙酮等。这些化合物可单独使用或组合使用。

可阳离子聚合的材料包括, 但不限于含有环氧和乙烯基醚官能团的材料。这些体系可用鎗盐引发剂(如三芳基铈和二芳基碘鎗盐)用光引发。

用于立方角元件的较好的聚合物包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、以及交联的丙烯酸酯如多官能的丙烯酸酯或环氧树脂以及混有单或多官能单体的丙烯酸酯化的聚氨酯。由于下列一个或多个原因而使这些聚合物是较好的: 热稳定性、环境稳定性、透明度、优良的从工具或模具中的剥离性能以及能接受反射涂层。

用于上述结合层的聚合物材料可以与用作立方角元件的聚合物相同, 只要结合层的厚度尽可能减小。结合层最好基本是平的, 以便在立方体和基体层之间获得较好的界面。最好在立方体和结合层之间避免空穴和/或界面不平整, 以便光线从逆向反射片上逆向反射时反射片能显示出最佳的亮度。良好的界面能防止逆向反射光线的折散。在许多情况下, 结合层与立方角元件成为一个整体。术语“整体”是指结合层与立方体由同一聚合物材料制成, 而非由两种不同的聚合物层相继地联在一起形成。用作立方角元件和结合层的聚合物的折射率可与主体层的折

射率不同。尽管最好用与立方体相同的聚合物制备结合层，但是结合层也可由更柔软的聚合物（如用作主体层的聚合物）制得。

主体层最好包括低弹性模量的聚合物以方便弯曲、卷曲、折曲等。弹性模量较好小于 5×10^8 帕，最好小于 3×10^8 帕。一般来说，主体层聚合物的玻璃化温度小于 50°C 。较好的是在将聚合物施加至立方体的温度下该聚合物材料在物理上是完整的。要求该聚合物的 *vicat* 软化温度大于 50°C 。要求聚合物的线性模塑收缩率小于 1%。用作主体层的较好的聚合物材料是耐 UV 光辐照分解的聚合物材料，以便逆向反射片能长期地在户外使用。可用作主体层的聚合物的说明性例子包括：

氟化的聚合物，如聚三氟氯乙烯（如购自美国 3M 公司的 Kel F-800™）；四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（如购自 Norton Performance, Brampton, Massachusetts 的 Exac FEP™）；四氟乙烯-全氟(烷基)乙烯基醚共聚物（如购自 Norton Performance 的 Exac PEA™）；以及 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（如购自 Pennwalt Corporation, Philadelphia, Pennsylvania 的 Kynar Flex-2800™）；

离子键的乙烯共聚物，如带有钠或锌离子的乙烯-甲基丙烯酸共聚物（如购自 E.I. DuPont Nemours, Wilmington, Delaware 的 Surlyn-8920™ 和 Surlyn-9910™）；

低密度聚乙烯，如低密度聚乙烯；线型低密度聚乙烯；和超低密度聚乙烯；
增塑的卤代乙烯聚合物，如增塑的聚氯乙烯；

聚乙烯共聚物，包括：酸官能的聚合物，如乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-马来酸共聚物、乙烯-富马酸共聚物；丙烯酸官能的聚合物，如乙烯-丙烯酸烷酯共聚物，其中所述烷基是甲基、乙基、丙基、丁基等，或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 n 为 0-12，以及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；

衍生自下列单体(1)-(3)的脂族和芳族聚氨酯：(1)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、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、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，(2)聚二元醇如聚己二酸戊二醇酯 (polypentyleneadipate glycol)、聚四亚甲基醚二醇 (polytetramethylene ether glycol)、聚乙二醇、聚己酸内酯二醇 (diol)、聚 1,2-环氧丁烷二醇 (glycol) 以及这些聚二醇的混合物，(3)扩链剂如丁二醇或己二醇。市售的聚氨酯聚合物包括购自 Morton International Inc., Seabrook, New Hampshire 的 PN-03 或 3429。

在主体部分的主体层中也可组合使用上述聚合物。用作主体层的较好的聚合

物包括：包括含有羧基或羧酸酯的单元的乙烯共聚物，如乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物；离子键乙烯共聚物；增塑的聚氯乙烯和脂族聚氨酯。由于下列的一种或多种原因而使得这些聚合物是较好的：合适的机械性能、良好的与结合层的粘性、透明度和环境稳定性。

在一个含有聚碳酸酯立方角元件和/或一层聚碳酸酯结合层和一层含有聚乙烯共聚物（如乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或乙烯-丙烯酸酯共聚物）的主体层的实例中，在主体层和结合层或立方角元件之间放置一薄粘结层（图中未表示）可改善界面之间的粘性。可在将主体层层压至结合层或立方角元件前将所述薄粘结层施加在主体层上。可使用例如脂族聚氨酯的有机溶液（如购自 Permuthane Company, Peabody, Massachusetts 的 Permuthane™ U26-248 溶液、购自 K.J. Quinn and Co., Inc., Seabrook, New Hampshire 的 Q-thane™ QC-4820）；脂族聚氨酯的水基分散液（如购自 ICI Resins US, Wilmington, Massachusetts 的 NeoRez™ R-940、R-9409、R-960、R-962、R-967 和 R-972）；丙烯酸聚合物水基分散液（如购自 ICI Resins US, Wilmington, Massachusetts 的 NeoCryl™ A-601、A-612、A-614、A-621 和 A-6092）；或者丙烯酸烷酯和脂族聚氨酯共聚物的水基分散液（如购自 ICI Resins US, Wilmington, Massachusetts 的 NeoPac™ R-9000）以薄涂层的形式施涂该粘结层。另外，可使用电荷放电方法（如电晕或等离子体处理）进一步改进粘结层和主体层之间的粘性。

可向主体部分或立方角元件中加入着色剂、UV 吸收剂、光稳定剂、自由基清除剂或抗氧剂、加工助剂如抗粘连剂、剥离剂、润滑剂和其它添加剂。当然，对着色剂的具体选择取决于反射片要求的颜色。着色剂的加入量一般约为 0.01-0.5 重量%。UV 吸收剂的加入量一般约为 0.5-2.0 重量%。UV 吸收剂的例子包括苯并三唑衍生物（如购自 Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, New York 的 Tinuvin™ 327、328、900、1130、Tinuvin-P™）；苯酮的化学衍生物（如购自 BASF Corporation, Clifton, New Jersey 的 Uvinul™-M40、408、D-50，购自 Neville-Synthese Organics, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 的 Syntase™ 230、800、1200）；或二苯基丙烯酸酯的化学衍生物（如购自 BASF Corporation of Clifton, New Jersey 的 Uvinul™-N 35、539）。适用的光稳定剂包括位阻胺，其用量约为 0.5-2.0 重量%。位阻胺光稳定剂的例子包括购自 Ciba-Geigy Corp., Ardsley, New York 的 Tinuvin™-144、292、622、770 和 Chimassorb™-944。自由基清除剂或抗氧剂的用量通常约为 0.01-0.5 重量%。合适的抗氧剂包括位阻酚树脂，如购自 Ciba-Geigy Corp., Ardsley, New York 的 Irganox™-1010、1076、1035 或 MD-1024 或

IrgafosTM-168。可加入少量（通常不超过聚合物树脂的1重量%）其它加工助剂以改进树脂的加工性能。适用的加工助剂包括购自 Glyco Inc., Norwalk, Connecticut, 的脂肪酸酯或脂肪酰胺、购自 Henkel Corp., Hoboken, New Jersey 的金属硬脂酸盐、或者购自 Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jersey 的 Wax ETM。

可按下述方法制得由图4实例表示的立方角逆向反射片：(a)用弹性模量大于 16×10^8 帕的透光材料制得如图1所示含有许多立方角反射元件阵列区的结构表面；(b)将主体层固定在所述许多立方角反射元件阵列上，其中所述主体层包括弹性模量小于 7×10^8 帕的透光材料。可根据多种已知的（或后来发明的）立方角反射片的制造方法来实施步骤(a)和(b)（参见美国专利 3,689,346、3,811,983、4,332,847 和 4,601,861），不同之处是使用高弹性模量的聚合物来形成立方角元件，使用低模量聚合物来形成主体层。可将主体层直接固定在立方角元件的底部，或者通过结合层将其固定在立方角元件上。如上所述，较好将结合层的厚度尽量减小，并且结合层最好由高弹性模量的材料制成。

图5是根据美国专利 08/472,444 公开的发明原理（其公开的内容在此引为参考）制得的本发明实例的剖面图。图5的实例还被设计成具有高挠性的逆向反射片以适用于褶皱的和/或挠性的表面。

简单地说，图5所示实例的微结构复合片（即逆向反射复合立方角反射片）包括(a)许多基本独立的微结构元件98的两维阵列（如立方角反射元件阵列）和(b)具有两个主表面的表层膜99，元件阵列与表层膜的第一主表面相粘合并如下所述具有零至尽可能薄的结合层。图5所示的实例还显示了与基层99的一些部分融合在一起的密封膜97。如下所述立方角反射元件阵列包括相对刚性的第一聚合物材料，表层膜包括相对更具挠性的第二聚合物材料。最好将微结构元件原位固化在表层膜上，并且立方角元件材料和表层膜材料最好形成相互穿插的网络。

概括地说，图5所示实例的逆向反射片是由包括下列步骤的方法制得的：

a) 提供一种具有成型面的工具，该成型面上具有许多适合于形成所需的微结构元件（逆向反射片的立方角元件）的开口空腔；

b) 向该工具的成型表面上施加适量适合于形成微结构元件（如逆向反射立方角元件）的可流动的可固化树脂组合物，该树脂最好具有固化时发生收缩的性能；

c) 使具有第一和第二主表面的表层膜的第一主表面与该树脂组合物接触；

d) 随后（最好均匀地）使超出空腔和工具的过量树脂组合物尽可能减至最少；

e) 固化树脂组合物，形成包括粘合在表层膜上的一系列微结构元件（如立方角元件）的复合反射片；

f) 从该工具中取出反射片；

g) 向该反射片施加机械应力，以便基本上使每个单独的微结构元件与其周围的微结构元件发生断裂分开，如果它们通过结合层相连接的话。树脂组合物和表层膜最好是，当树脂组合物与表层膜接触时，它能渗透表层膜以便经过初步固化处理后，在微结构元件的材料和表层膜材料之间形成互相穿插的网络。

树脂组合物和表层膜最好如此即当树脂组合物与表层膜接触时，其能渗透表层膜以便经过基本的固化处理后，在微结构元件的材料和表层膜材料之间形成互相穿插的网络。

业已开发了许多技术和方法用于制造立方角型逆向反射制品。可使用能形成要求的立方角元件阵列的任何合适的技术（如针束（pin bundling）技术和直接机械加工技术、复制等）以形成适用于本发明的具有适当成型表面（即具有许多空腔）的工具。

所述工具在制造复合制品的过程中其空腔应该不会不合要求地发生变形，并且立方角元件阵列在固化后能从该工具中取出。已知适用于制造用于复制立方角元件的工具的基材的说明性例子包括可直接机械加工的材料。这种材料最好能光洁地进行机械加工，不形成毛刺，显示出低的延展性和低的颗粒性，并在形成凹槽后保持尺寸精确性。已知有各种可机械加工的塑料（包括热塑性和热固性材料）如丙烯酸类和可机械加工的金属，最好是有色金属，如铝、黄铜和镍。在许多情况下，需要使用机械加工的或成形的表面的第一代或随后的复制品作为工具（即本发明立方角反射片形成于其上的部件）。根据所使用的工具和树脂组合物的性能，可容易地从工具上分离固化的反射器阵列，或者需要剥离层（parting layer）以获得要求的分离性能。剥离层材料的说明性例子包括诱发的表面氧化层、中间薄金属涂层、化学涂银层、不同材料或涂层的混合物。如有必要，可在树脂组合物中混入合适的试剂以获得要求的分离性能。

如上所述，所述工具可由聚合物、金属、复合物或陶瓷材料制得。在某些实例中，通过透过工具的辐照来进行树脂的固化。在这种情况下，该工具应具有足够的透明度以使辐射透过工具照射树脂。可用于制造这种实例的工具的材料的说明性例子包括聚烯烃和聚碳酸酯。但是金属工具是较好的，因为可将其制成要求

的形状，并且金属能提供优良的光学表面，从而使一定形状的立方角元件的逆向反射性能最大。

将可流动的树脂施加至工具的成型表面。任选地通过抽真空、加压或使用机械方法使树脂流入成型表面的空腔中。最好施加足量的树脂使之至少基本充满空腔。

实施本发明的关键是选择适当的聚合物材料用作立方角反射元件阵列和表层膜。一般立方角元件阵列最好包括热固性的或广泛交联的材料，表层膜最好包括热固性材料。热固性材料优良的化学和机械性能使得立方角元件能很好地保持要求的逆向反射性。

在选择本发明复合逆向反射材料的聚合物组分时，主要挑选相容的聚合物材料用作立方角元件和表层膜。相容性的一个较好的方面是树脂组合物材料能渗透表层膜并随后原位固化，使得固化后在立方角元件材料和表层膜材料之间形成互相穿插的网络。本发明一个令人惊奇的方面是在立方角元件和表层之间这种互相穿插的网络的结合可得到有效的光学性能。通过将适量的树脂组合物施加至表层膜的表面以观察其渗透性可容易地筛选出具体的树脂组合物和表层膜。Priola, A., Gozzelino, G., 和 Ferrero, F., Proceedings of the XIII International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Greece, July 7-11, 1987, pp. 308-18 公开了一种适用于该目的的手表玻璃试验。

挑选这些组分的关键标准是各组分的相对弹性模量。本文中使用的术语“弹性模量”是指使根据 ASTM D882-75b 的 Static Weighing Method A，使用 12.5cm(5 英寸)的初始夹具分离量、2.5cm(1 英寸)的试样宽度和 2.5cm/min(1 英寸/min)的夹具分离速度，测得的弹性模量。正如上面在立方角光学性能的基本原理讨论中所述的那样，立方角元件结构细微的变形也能使立方角元件的光学性能产生显著的下降。因此，由于高弹性模量材料的抗变形能力较强，所以最好使用高弹性模量材料制造立方角元件。本发明复合逆向反射材料的表层膜最好是弹性模量稍许较低的聚合物材料。在制造表层膜/立方角阵列复合物的过程中，单个立方角元件与表层膜相粘合。在立方角组分的固化过程中，根据立方角材料的组分，单个立方角元件会发生一定程度的收缩。如果表层膜的弹性模量太高，在固化过程中收缩的立方角元件会受到扭曲应力。如果应力足够高，立方角元件会变形，导致光学性能下降。当表层膜的弹性模量明显低于立方角元件材料的模量时，表层膜会随立方角元件的收缩而变形，从而不会将这种造成光学性能不合要求地下降的变形应力施加在立方角元件上。

或者,根据立方角元件的尺寸,立方角元件和表层材料的弹性模量差无需如此之大。当立方角元件的高度较低时,立方角元件和表层膜的弹性模量差无需如此之大,这可能是因为立方角元件较小时,与较大时相比,在固化时的收缩(按绝对尺寸单位量度)没有那样大,而且表层膜与立方角元件之间产生扭曲和空间应力的相互作用也没有那样强。一般来说,可以认为表层膜和立方角元件之间的弹性模量差应为 1.0×10^7 - 1.5×10^7 帕或更高的数量级。当立方角元件的高度下降时,可以使该弹性模量的差为上述范围的下限。但是,应切记存在有一个立方角元件材料的弹性模量的实际下限。低于某一值(一般对于约 175 微米(7mil)高的立方角元件此值约为 2.0×10^8 - 2.5×10^8 帕的数量级,较小的立方角元件此值更低)时,立方角元件变得太软,不具备足够的机械刚度以便施加应力后能适当地断裂分开。立方角元件的弹性模量较好大于约 25×10^8 帕。没有这种断裂,就不能确保获得单个立方角元件的分解(decoupling),而分解对于在应力下反射片的挠性和优良的光学性能是必不可少的。

除了考虑立方角元件和表层之间的相对弹性模量以外,还要求表层具有相对较低的弹性模量,这对于在最终复合逆向反射片中获得要求的超挠性的程度是必不可少的。正如上面所详细描述的那样,立方角元件阵列与最小量的结合层一起形成。只要结合层足够薄,表层膜的拉伸或其它适当的弹性扭曲会导致结合层的断裂分开。这可通过在制成后将弹性应力施加至表层膜/立方角反射器阵列复合片,或简单地在从制造设备上取出复合片而达到。这意味着可得到相当高的制造效率,在铸塑后无需繁重的操作来断裂分开更坚固的结合层以获得相同的效果,结果降低了制造成本。

固化后,结合层的厚度(即与立方角元件底面限定的平面相对的立方角反射器阵列材料的厚度)较好小于立方角元件高度的 10%,最好小于 1%。在具有较厚结合层部分的反射片中,通常难以使各个立方角元件分解,导致生成的产物缺乏挠性,或者难以使其分开而不对相当多的立方体底面材料产生损伤,导致最终反射片的逆向反射性能下降。另外,如果结合层太厚,裂缝会蔓延至立方角元件的底部而非如元件分解所需要的那样仅在各个立方角元件之间扩散,从而降低反射片的光学性能。通过控制施加至工具中的可流动树脂组合物的量,除去过量的树脂组合物(如使用刮刀,向表层施加压力以挤出过量的组合物等),可控制结合层的厚度。

树脂组合物最好是经固化会发生收缩的组合物。较好的是经固化树脂将至少收缩 5 体积%,最好经固化收缩 5-20 体积%。业已发现本发明使用这种树脂组合

物，可更容易地形成具有很薄或无结合层的立方角反射器阵列，从而获得要求的高挠性。例如，如果向工具中加入适量的组合物，经固化收缩的树脂组合物会缩入立方角形的空腔中，留下仅连接相邻空腔的结合层，从而使相邻立方角元件只有很窄的部分相连。该窄的部分容易被打断，如下所述导致单个立方角元件的分解。本发明的反射片理论上可基本无连接相邻立方角元件的结合层，但是，在典型的大体积制造装置中，会形成厚度高达立方体高度的 10 %，最好在 1-5 % 数量级的薄结合层。

选择用作立方角元件阵列的树脂最好能使所形成的产物具有高的逆向反射效率以及足够的寿命和耐天候性。合适的聚合物的说明性例子包括丙烯酸、聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯、聚氨酯和乙酸-丁酸纤维素聚合物。通常较好的是聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、脂族聚氨酯和交联的丙烯酸酯如单或多官能的丙烯酸酯或丙烯酸酯化的环氧树脂、丙烯酸酯化的聚酯和混有一或多官能单体的丙烯酸酯化的聚氨酯。由于下列一种或多种原因而使这些聚合物是最好的：高的热稳定性、环境稳定性和透明度、从工具或模具上优良的剥离性以及对于反射涂层的高的接受性。

适用于形成立方角元件阵列的其它材料的说明性例子有置于光化辐照（如电子束、紫外光或可见光）下能通过自由基聚合机理进行交联的活性树脂体系。另外，这些材料可通过加入热引发剂（如过氧化苯甲酰）利用加热方法进行聚合。也可使用可辐照引发阳离子聚合的树脂。适用于形成立方角元件阵列的活性树脂可以是光引发剂和至少一种带有丙烯酸酯基的化合物的掺混物。该树脂掺混物较好含有单官能、二官能或多官能化合物以确保辐照后形成交联的聚合物网络。

适用于本发明能通过自由基聚合机理聚合的树脂的说明性例子包括衍生自环氧树脂、聚酯、聚醚和聚氨酯的丙烯酸基树脂、烯键不饱和化合物、具有至少一个侧接的丙烯酸酯基的氨基塑料衍生物、具有至少一个侧接的丙烯酸酯基的异氰酸酯衍生物、丙烯酸酯化环氧树脂以外的环氧树脂，及其混合物和结合物。在本文中术语丙烯酸酯指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。Martens 的美国专利 4,576,850 公开了可用于本发明立方角元件中的交联树脂的例子。

本发明中可用的烯键不饱和的树脂包括含有碳、氢、氧和任选的氮、硫和卤原子的单体和聚合物。一般来说氧或氮或者两者同时存在于醚、酯、氨基甲酸乙酯、酰胺和脲基团中。烯键不饱和化合物的分子量较好小于约 4,000，最好是含脂族单羟基或脂族多羟基化合物和不饱和羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等）反应制得的酯。这些材料通常容易在市场上购得

并能容易地进行交联。

一些具有丙烯酸或甲基丙烯酸基并适用于本发明的化合物的说明性例子如下：

(1) 单官能化合物：

丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸(2-乙基己酯)、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸(2-苯氧基乙酯)、以及 N,N-二甲基丙烯酰胺；

(2) 二官能化合物：

1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯和二甘醇二丙烯酸酯；

(3) 多官能化合物：

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯。

单官能化合物通常能更快渗透表层膜材料，二官能和多官能化合物通常能在立方角元件和表层膜之间的界面上形成更强的交联的化学键。其它烯键不饱和化合物和树脂的一些代表性例子包括苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、一烯丙基、多烯丙基和多甲代烯丙基酯如苯二甲酸二烯丙基酯和己二酸二烯丙基酯以及羧酸酰胺如 N,N-二烯丙基己二酰胺。

可与丙烯酸化合物混合在一起用在本发明立方角阵列中的光致聚合引发剂的说明性例子包括：联苯酰、苯甲酸甲酯(methyl o-benzoate)、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等、苯酮/叔胺，乙酰苯如 2,2-二乙氧基乙酰苯、苄基甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、氧化 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯膦、2-甲基-1-4(甲硫基)苯基-2-吗啉代-1-丙酮、氧化二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)膦等。这些化合物可单独使用或组合使用。

可用于本发明的可阳离子聚合的材料包括，但不限于含有环氧和乙烯基醚官能团的材料。这些体系可用鎓盐引发剂(如三芳基鎓和二芳基碘鎓盐)用光引发。

较好的是，用于本发明方法中的表层膜 99 是选自离子键乙烯共聚物、增塑的卤乙烯聚合物、酸官能的聚乙烯共聚物、脂族聚氨酯、芳族聚氨酯、其它透光的弹性体及其混合物的聚合物材料。这些材料通常形成表层膜使得得到的逆向反

射片具有要求的寿命和挠性，同时立方角元件树脂组合物对于它具有较好的渗透性。

表层膜 99 最好包括低弹性模量（如小于约 13×10^8 帕）的聚合物以使制得的逆向反射片容易弯曲、卷曲、折曲、适应(conforming)或拉伸。一般来说，表层膜包括玻璃化温度小于 50°C 的聚合物。该聚合物最好是将其置于复合逆向反射片的形成条件下时表层膜能保持其物理完整性。该聚合物的 Vicats 软化温度最好大于 50°C 。要求聚合物的线性模塑收缩率小于 1%，尽管某些立方角元件用聚合物材料和表层膜的组合可容忍较大程度的表层材料的收缩。用作表层的较好的聚合物材料是耐 UV 光辐照分解的聚合物材料，以便逆向反射片能长期地在户外使用。表层膜应是透光的，并最好是基本透明的。例如，在本发明中，上面施加树脂组合物会变得透明的具有无光泽涂层的膜，或仅在制造过程中（如对应于形成立方角元件阵列的固化条件）才变得透明的具有无光泽涂层的膜是适用的。

根据需要，表层膜 99 可以是单层的或多层组成的。如果是多层膜，与立方角元件阵列粘结的那层应具有本文所描述的有用特性，不与立方角元件接触的其它各层应具有经挑选的必要的特性，以便使形成的复合逆向反射片具有要求的特性。

表层膜 99 应具有足够的可拉伸性以便如本文所述使立方角元件分开。它可以是弹性体，即拉伸后至少会产生某种程度的恢复，或者根据需要拉伸后基本不会恢复。可用作表层的聚合物的说明性例子如下：

(1)氟化的聚合物，如聚三氟氯乙烯（如购自美国 3M 公司的 KEL F-800 牌）；四氟乙烯-六氟丙烯共聚物（如购自 Norton Performance, Brampton, Massachusetts 的 EXAC FEP 牌）；四氟乙烯-全氟(烷基)乙烯基醚共聚物（如购自 Norton Performance 的 EXAC PEA 牌）；以及 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（如购自 Pennwalt Corporation, Philadelphia, Pennsylvania 的 KYNAR Flex-2800 牌）；

(2)离子键的乙烯共聚物，如带有钠或锌铁的乙烯-甲基丙烯酸共聚物（如购自 E.I. DuPont Nemours, Wilmington, Delaware 的 SURLYN-8920 牌和 SURLYN-9910 牌）；

(3)低密度聚乙烯，如低密度聚乙烯；线型低密度聚乙烯；和超低密度聚乙烯；

(4)增塑的卤代乙烯聚合物，如增塑的聚氯乙烯；

(5)聚乙烯共聚物，包括：酸官能的聚合物，如乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-马来酸共聚物、乙烯-富马酸共聚物；丙烯酸官能的聚合物，如乙烯-丙烯酸烷酯共聚物，其中所述烷基是甲基、乙基、丙基、丁基等，或

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$, 其中 n 为 0-12, 以及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;

(6)衍生自下列单体(1)-(3)的脂族和芳族聚氨酯: (1)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、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、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, (2)聚二元醇如聚己二酸戊二醇酯(polyhexyleneadipate glycol)、聚四亚甲基醚二醇(polytetramethylene ether glycol)、聚己酸内酯二醇(diol)、聚 1,2-环氧丁烷二醇(glycol)以及这些聚二醇的混合物, (3)扩链剂如丁二醇或己二醇。市售的聚氨酯聚合物包括购自 Morton International Inc., Seabrook, New Hampshire 的 PN-03 或 3429。

在表层膜中也可组合使用上述聚合物。用作表层膜的较好的聚合物包括: 包括含有羧基或羧酸酯的单元的乙烯共聚物, 如乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物; 离子键乙烯共聚物; 增塑的聚氯乙烯和脂族聚氨酯。由于下列一种或多种原因而使得这些聚合物是较好的: 合适的机械性能、良好的与立方角层的粘性、透明度和环境稳定性。

如有必要, 可向逆向反射层或表层膜中或同时向这两层中加入着色剂、紫外光(UV)吸收剂、光稳定剂、自由基清除剂或抗氧化剂、加工助剂如抗粘连剂、剥离剂、润滑剂和其它添加剂。

树脂组合物和表层膜最好是当树脂组合物与表层膜接触时, 它能渗透表层膜 99, 以便经初步固化处理后在立方角元件材料和表层膜 99 材料之间形成相互穿插的网络。

如有必要, 逆向反射片的聚合物材料还可含有能使最终反射片及其附着的制品的整体性能最佳化的物质, 如阻燃剂。

如有必要, 可在立方角元件与表层膜 99 相反的表面上涂覆反射材料, 如涂覆立方角逆向反射制品领域中众所周知的铝、银或介电材料。反射材料层不应干扰立方角元件的分开, 即它最好容易在相邻立方体的边缘分离。通常由于这种涂层较薄, 它们不会有较大的拉伸强度。该反射材料可覆盖阵列中的所有立方角元件, 或者根据需要仅覆盖一部分。如有必要可在阵列的不同部分使用不同的反射材料或不用反射材料。

通常, 如美国专利 4,025,159 公开的那样, 要求复合逆向反射片还包括粘合在与表层膜相反的逆向反射层表面上的密封层 97。较好的是, 密封层 97 包括热塑性材料。其说明性的例子包括离子键乙烯共聚物、增塑的卤乙烯聚合物、酸官能聚乙烯共聚物、脂族聚氨酯、芳族聚氨酯及其混合物。在某些用途中, 这种任

选的密封膜可保护复合材料的立方角元件免遭环境影响，并能保持围绕立方角元件的密封空气层，这种空气层是产生全内反射所需的折射率差的关键。

作为本发明立方角元件分开的结果，密封层 97 可以（至少部分）直接粘结在单个立方角元件之间的表层膜上，形成密封区或密封支柱图形，从而构成了含有许多逆向反射立方角元件的各个单元。密封技术的说明性例子包括射频焊接、传热密封方法、超声波焊接和使用活性成分，如能与表层膜键合的密封材料。密封方法的选择很大程度上取决于密封层和表层膜的性能。

当将密封层施加至复合逆向反射材料上时，不论是为了着色、改进光学性能还是保护其免遭环境影响都必须考虑各单个组分层的组成和物理性能。单个组分层的组成必须与使密封层融合在组合物上的方法相容。较好的的是，密封层 97 包括热塑性材料。这种材料可通过相对简单和常用的加热技术进行融合(fusing)。

将热塑性层密封在逆向反射立方角材料上一般步骤是使用压纹技术形成“链连接”图形的密封区，产生包含许多单个立方角元件的各个密封腔。对热密封区的支柱或“连接区”的更仔细观察表明，对于热塑性立方角元件，加热融合方法导致融合区立方角元件明显扭曲。这种密封支柱的加热扭曲通常由于传热效应而大大超出实际密封区。如果该材料中有大量单个立方角元件如此扭曲，与未密封的反射片相比，反射片的总体光学性能会明显下降（如下降 30-40%）。

射频(RF)焊接是一种与加热融合不同的方法。RF 焊接通过所存在的聚合物极性基团将射频能量转化成动能，从而加热聚合物完成融合。

可使用各种方式（包括机械方法和粘合方法）将本发明复合逆向反射片固定在要求的基材上。如果使用粘合剂，最好将粘合剂仅施涂在反射片的部分背面上，以便使逆向反射亮度的下降减至最小，或者最好使用密封层以保持立方角元件表面清洁，以便有效地进行逆向反射。

上述描述公开了具有结构表面的逆向反射片，所述结构表面中立方角元件阵列区以交替的方向放置，使得反射片在大入射角时在两个平面上显示出改进的逆向反射性能。尽管说明和描述了多个本发明实例，但是逆向反射光学系统领域中的普通技术人员应理解，可作能获得相同结果的非实质性变化以取代上述具体实例和步骤。本申请包括本发明的这些改变或变化。因此，本发明仅受所附的权利要求书及其对应范围的限制。

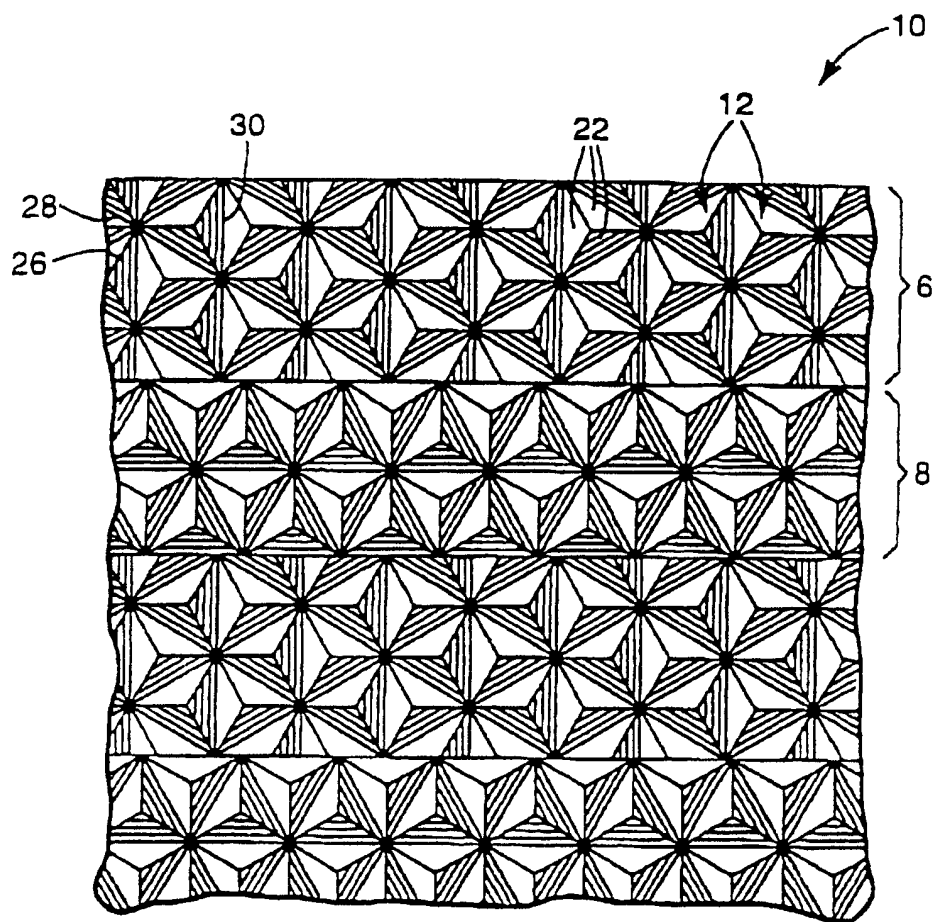
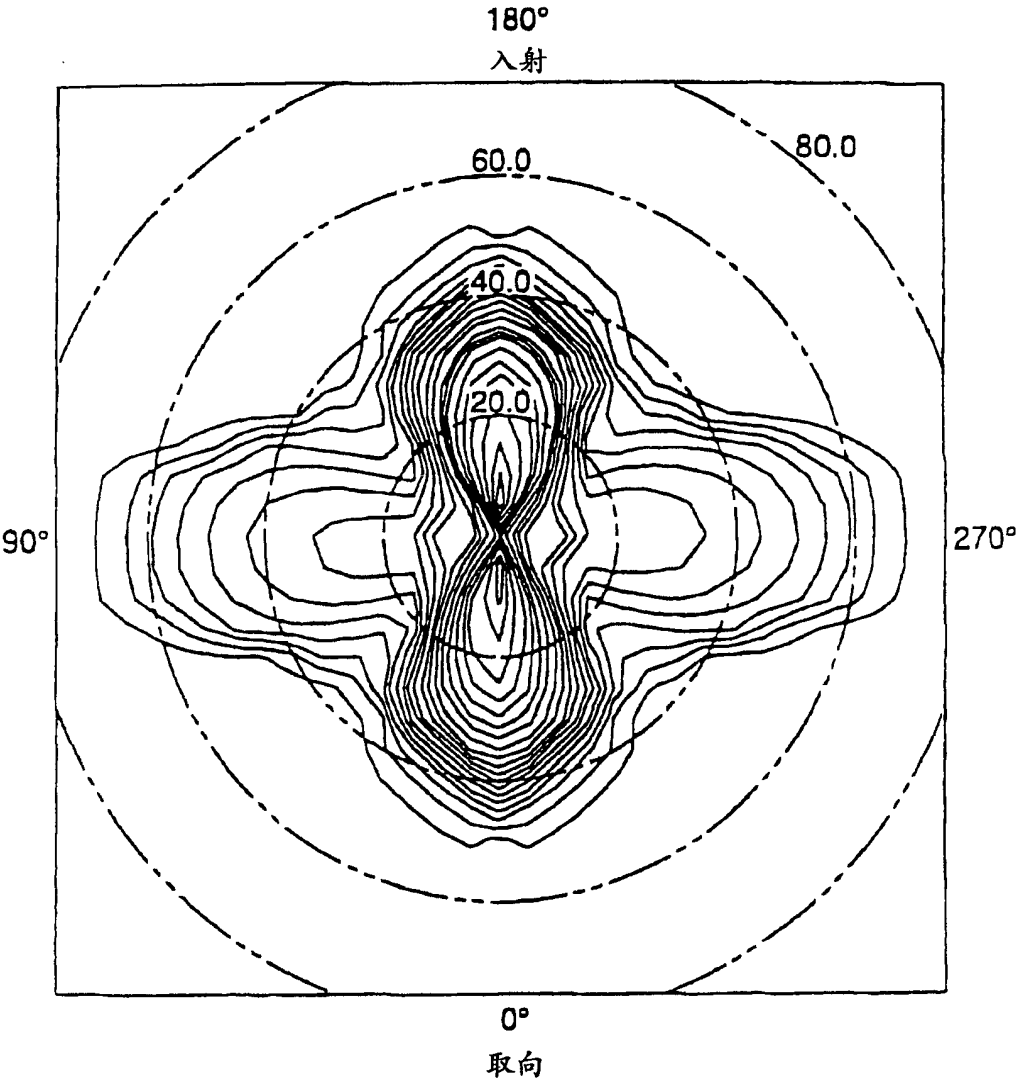


图 1



现有技术

图 2

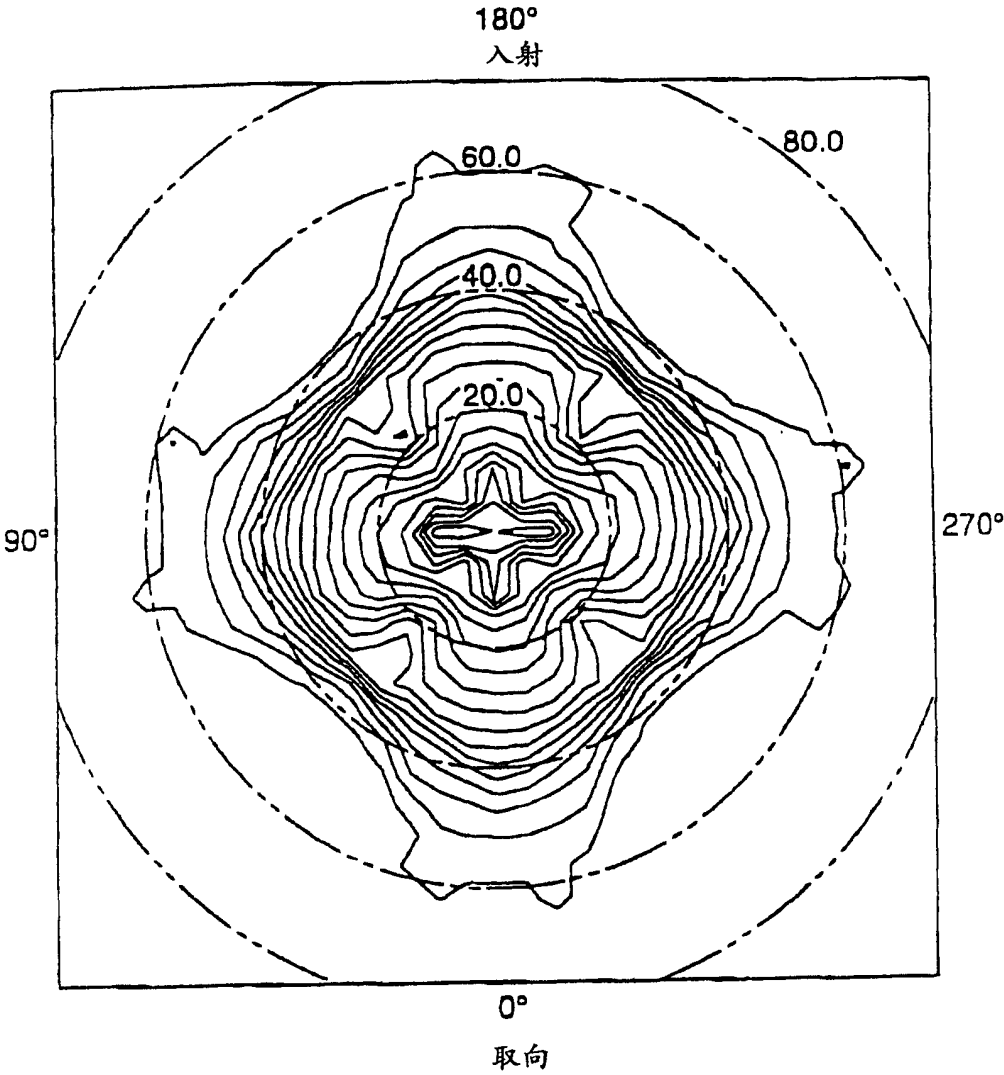


图 3

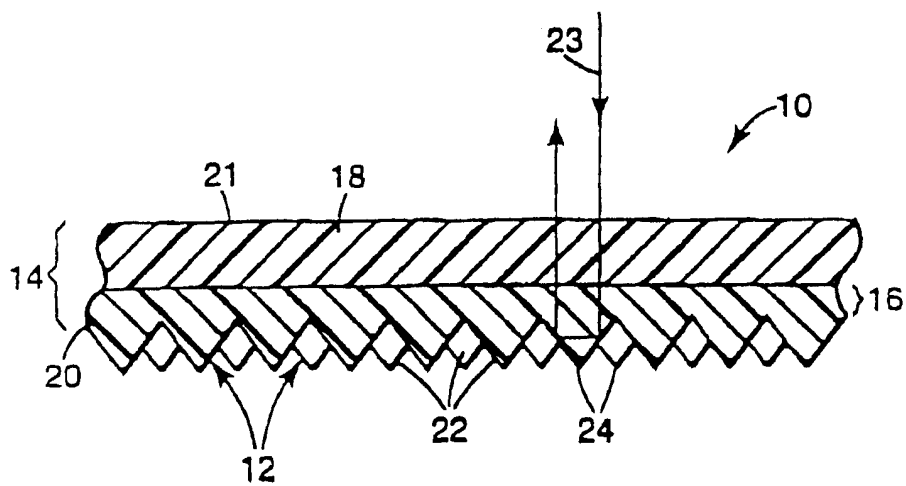


图 4

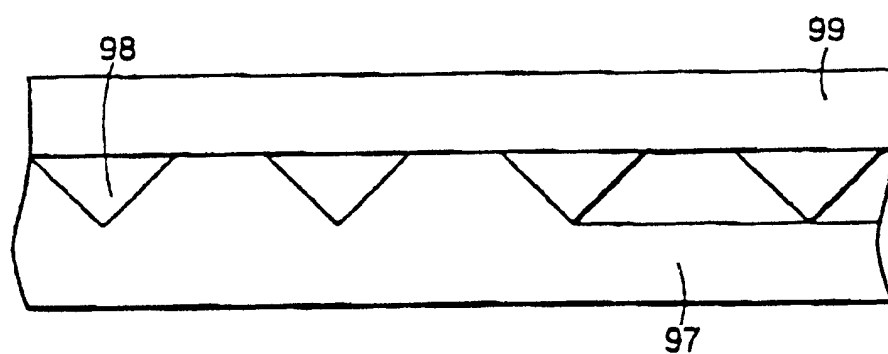


图 5