



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101946191 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 12

(21) 申请号 200880126650. 3

(22) 申请日 2008. 12. 03

(30) 优先权数据

61/016, 224 2007. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/085340 2008. 12. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/082601 EN 2009. 07. 02

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 肯顿·D·巴德

卡罗琳·M·伊利塔洛

克里斯托弗·K·哈斯

马修·H·弗雷 维维克·克里斯南

马克·K·奈斯特戈德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51) Int. Cl.

G02B 5/126 (2006. 01)

G02B 5/128 (2006. 01)

B29D 11/00 (2006. 01)

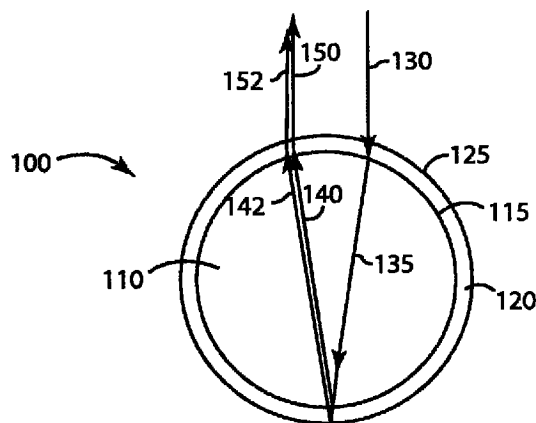
权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 2 页

(54) 发明名称

衣服、纤维和细丝形式的回射制品

(57) 摘要

本发明提供回射制品，其形式为用回射元件制成的衣服、纤维和细丝，所述回射元件各自包括：具有芯外表面的实心球形芯（110），所述芯外表面（115）提供第一界面；第一完整同心光学干涉层（120），其具有内表面和外表面（125），所述内表面叠置在所述芯外表面上，所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。在一些实施例中，所述回射元件各自包括第二完整同心光学干涉层，所述第二完整同心光学干涉层具有内表面和外表面，所述内表面叠置在所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面上，所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面提供第三界面。在其它实施例中，所述回射元件各自还包括第三完整同心光学干涉层，所述第三完整同心光学干涉层具有内表面和外表面，所述内表面叠置在所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面上，所述第三完整同心光学干涉层的所述外表面提供第四界面。所述衣服包括表面，在所述表面上设置多个上述回射元件。所述纤维包括细长纤维体，多个所述回射元件粘附至所述纤维体。所述回射细丝各自包括中空透明管状构件，在所述管状构件内包含多个所述回射元件。



1. 一种衣服,包括:

衣服表面,所述衣服表面上设置有多个回射元件,所述回射元件各自包括:

实心球形芯,其包括芯外表面,所述芯外表面提供第一界面;

至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述芯外表面上,所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。

2. 根据权利要求1所述的衣服,其中所述回射元件各自还包括:

第二完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面提供第三界面。

3. 根据权利要求1所述的衣服,其中所述表面具有回射元件的区域不包括辅助反射器,并且在-4度入射角和0.2度观察角下测定的回射系数大于 $50\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$,并且具有回射颜色,所述回射颜色的色品坐标在CIE色品图(1931版)上所限定的点位于描述4800K至7500K之间黑体辐射的线的0.01之内。

4. 根据权利要求3所述的衣服,其中所述第一完整同心光学干涉层和所述第二完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及两种或更多种上述物质的组合。

5. 根据权利要求4所述的衣服,其中所述回射元件各自还包括:

第三完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第三完整同心光学干涉层的所述外表面提供第四界面。

6. 根据权利要求5所述的衣服,其中所述第二完整同心光学干涉层和所述第三完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及两种或更多种上述物质的组合。

7. 根据权利要求1所述的衣服,还包括基底,其具有第一主表面和第二主表面,所述多个回射元件被保持在所述基底的所述第一主表面上,并且其中所述基底的所述第二主表面附连至所述衣服表面。

8. 根据权利要求7所述的衣服,其中所述基底包括聚合物膜,所述回射元件嵌入所述第一主表面内。

9. 根据权利要求7所述的衣服,其中所述基底包括被聚乙烯涂覆的纸,所述回射元件嵌入所述第一主表面内。

10. 根据权利要求7所述的衣服,其中所述基底包括粘合剂,所述粘合剂将所述回射元件保持在所述基底的所述第一主表面上。

11. 根据权利要求10所述的衣服,其中所述粘合剂包含漫射光散射颜料,并且所述回射元件部分地嵌入所述粘合剂内,并且其中所述漫射光散射颜料选自二氧化钛粒子、碳酸钙粒子、云母片、钛酸云母片、珠光颜料、珍珠质颜料以及两种或更多种上述物质的组合。

12. 根据权利要求10所述的衣服,还包括金属膜形式的辅助反射器,其被保持在所述粘合剂中并被设置在所述回射元件与所述基底的所述第一主表面之间。

13. 根据权利要求 10 所述的衣服,还包括薄膜的介电叠堆体形式的辅助反射器,其被保持在所述粘合剂内并被设置在所述回射元件与所述基底的所述第一主表面之间。

14. 根据权利要求 1 所述的衣服,其中所述衣服是安全背心。

15. 根据权利要求 1 所述的回射制品,其中在回射模式下观察时,所述制品呈现出增强的回射亮度。

16. 根据权利要求 1 所述的回射制品,其中在回射模式下观察时,所述制品呈现出回射颜色。

17. 根据权利要求 1 所述的回射性衣服,其中所述实心球形芯包含折射率大于约 1.5 的材料,所述材料选自玻璃、玻璃-陶瓷材料和微晶陶瓷材料。

18. 根据权利要求 17 所述的回射性衣服,其中所述实心球形芯包含玻璃,所述玻璃选自氧化硅、氧化硼、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化钡、氧化锶、氧化钙、氧化镁、氧化钾、氧化钠以及两种或更多种上述物质的组合。

19. 根据权利要求 1 所述的回射性衣服,其中所述回射元件的至少一部分粘附至单独的细长纤维。

20. 根据权利要求 1 所述的回射性衣服,其中所述回射元件的至少一部分被包含在细丝中,每个细丝包括具有内部空间的中空管状构件,所述回射元件被保持在所述内部空间内。

21. 一种回射纤维,包括:

细长纤维体,多个回射元件粘附至所述细长纤维体,所述回射元件各自包括:

实心球形芯,其包括芯外表面,所述芯外表面提供第一界面;

至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述芯外表面上,所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。

22. 根据权利要求 21 所述的回射纤维,其中所述回射元件各自包括:

第二完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面提供第三界面。

23. 根据权利要求 22 所述的回射纤维,其中所述第一完整同心光学干涉层和所述第二完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及两种或更多种上述物质的组合。

24. 根据权利要求 23 所述的回射纤维,其中所述回射元件各自还包括:

第三完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第三完整同心光学干涉层的所述外表面提供第四界面。

25. 根据权利要求 24 所述的回射纤维,其中所述第二完整同心光学干涉层和所述第三完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及两种或更多种上述物质的组合。

26. 一种回射细丝,包括:

中空透明管状构件,所述中空透明管状构件内包含多个回射元件,所述回射元件各自包括:

实心球形芯,其包括芯外表面,所述芯外表面提供第一界面;

至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述芯外表面上,所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。

27. 根据权利要求 26 所述的回射细丝,其中所述回射元件各自包括:

第二完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面提供第三界面。

28. 根据权利要求 27 所述的回射细丝,其中所述第一完整同心光学干涉层和所述第二完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及两种或更多种上述物质的组合。

29. 根据权利要求 28 所述的回射细丝,其中所述回射元件各自还包括:

第三完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第三完整同心光学干涉层的所述外表面提供第四界面。

30. 根据权利要求 29 所述的回射细丝,其中所述第二完整同心光学干涉层和所述第三完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及两种或更多种上述物质的组合。

衣服、纤维和细丝形式的回射制品

[0001] 本发明涉及回射制品。更具体地讲,本发明涉及包括回射元件的回射性衣服、纤维和细丝,所述回射元件由实心球形芯以及设置在所述芯上的一个或多个完整同心光学干涉层构成。

背景技术

[0002] “回射性”指制品在被光束照射时,将该光基本上反射回光源方向的能力。珠状回射制品通常包括附连至基底的至少一个主表面的多个透明的球形珠或回射元件。当在漫射照明条件下观察制品时,回射元件可以是不易被察觉的。但是,当用定向光束(例如来自车辆前灯的光束)照明时,在漫射照明下看不到的特征物(有时被称为“隐藏”特征物)是高反射性的。隐藏特征物可包括多种设计中的任一种,包括例如商标或公司徽标。

[0003] 可制备成具有回射性质的制品包括纤维、织物、材料以及由它们制成的衣服。附属物品和安全制品也可被制成具有回射性质。回射性衣服可被制成包括膜状涂层,所述涂层包括嵌入粘结剂中的回射元件,以增强衣服和穿着该衣服的人的可见性(特别是在夜晚)。通过增强的可见性,回射性衣服在(例如)具有大量机动车流的区域附近提供更高水平的安全性。施工工人、道路养护人员、行人、跑步者和骑车者都可从提供这种改善的安全性的衣服中受益。除了传统的安全服之外,附属物件也可具有回射性质。

[0004] 除了改善安全性之外,回射组件可改善衣服、材料等的装饰性外观。在衣服中,例如,可利用多种涂覆技术中的任一种按照装饰性图案施加回射组件。

发明内容

[0005] 如本文进一步描述的,期望通过使用某些回射元件来改善某些纤维、细丝和衣服的反射特征和/或外观。

[0006] 在本发明的实施例中,提供一种衣服,所述衣服包括:

[0007] 衣服表面,所述衣服表面上设置有多个回射元件,所述回射元件各自包括:

[0008] 实心球形芯,其包括芯外表面,所述芯外表面提供第一界面;

[0009] 至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述芯外表面上,所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。

[0010] 在其它实施例中,本发明提供一种回射纤维,包括:

[0011] 细长纤维体,其具有多个与其粘附的回射元件,所述回射元件各自包括:

[0012] 实心球形芯,其包括芯外表面,所述芯外表面提供第一界面;

[0013] 至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述芯外表面上,所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。

[0014] 在其它实施例中,本发明提供一种回射细丝,包括:

[0015] 中空透明管状构件,所述中空透明管状构件内包含多个回射元件,所述回射元件各自包括:

[0016] 实心球形芯,其包括芯外表面,所述芯外表面提供第一界面;

[0017] 至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在芯外表面上,所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面提供第二界面。

[0018] 在上述实施例的任一个中,所述回射元件还可包括:

[0019] 第二完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第一完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面提供第三界面。

[0020] 在上述实施例的任一个中,所述回射元件还可包括:

[0021] 第三完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面叠置在所述第二完整同心光学干涉层的所述外表面上,所述第三完整同心光学干涉层的所述外表面提供第四界面。

[0022] 除非另外指明,否则用于描述本发明的实施例的术语以与本领域技术人员的理解一致的方式解释。为了清楚起见,下列术语应当理解为具有本文中所给出的含义:

[0023] “光”是指具有一种或多种在电磁波谱的可见区域(即,从约 380nm 至约 780nm)、紫外区域(即,从约 200nm 至约 380nm)和/或红外区域(即,从约 780nm 至约 100 微米)内的波长的电磁辐射。

[0024] 除非另外指明,否则“折射率”是指在对应于钠黄色 d- 线的 589.3nm 波长处、在 20°C 温度下的折射率。术语“折射率”与其缩写“RI”在本文中可互换使用。

[0025] “回射模式”指特定的照明和观察几何条件,其包括用光束照射制品,并从基本上相同的方向(例如,在照明方向的 5 度、4 度、3 度、2 度或 1 度之内)观察被照明的制品。回射模式可描述人观察制品的几何条件或仪器测量制品的反射率的几何条件。

[0026] “回射亮度”指一个对象或对象系综(例如一个回射元件或元件系综,或例如包括一个或多个回射元件的制品)使入射光沿其来时的方向(或接近该方向)返回的效果。回射亮度与相对于入射在对象上的光的强度,从对象回射的光的强度有关。

[0027] “回射系数”(Ra) 是对象的回射亮度的标准量度,其单位可以是坎 / 平方米 / 勒克斯或 Cd/lux/m² 或 Cpl。这些单位以及用这些单位记录回射系数的测量仪器用发光度函数(luminosity function) 来对回射亮度进行加权。发光度函数描述人眼敏感度对于光的波长的依赖性,并且对于大约 380 纳米和 780 纳米之间的波长是非零的,因此限定了电磁波谱的可见区域。

[0028] “完整同心光学干涉层”或“光学干涉层”是指围绕并直接邻近于珠芯的基本上整个表面(即,不仅表面的选择部分(例如仅后表面)),或者围绕并直接邻近于另一靠内的完整同心光学干涉层的外表面的半透明或透明涂层,所述完整同心光学干涉层具有基本均匀的厚度。

[0029] “反射器”是指在回射制品中被置于回射制品中的回射元件后面的焦点位置处或附近的镜面或漫反射材料。反射材料可以是漫射光 - 散射或金属材料,或者可以是产生一个或多个反射界面的一层或多层透明材料组分。

[0030] 为了清楚起见,在回射制品中的球形珠芯后面的焦点位置处或附近存在不止一个反射器的实施例中,接触或最靠近珠的外表面的材料被指定为“主要反射器”。远离珠的后表面的附加反射器被指定为“辅助反射器”。为了指定主要反射器和辅助反射器,直接邻近的介电层的叠堆体被认为是单个“反射器”。例如,包括具有两个或更多个完整同心光学干

涉层的珠（其后表面嵌入着色粘结剂中）的制品以完整同心光学干涉层作为主要反射器，以着色粘结剂作为辅助反射器。

[0031] “区域”是指对象的连续部分。区域通常具有观察者可识别的边界或大致范围。

[0032] 考虑说明书的其余部分，包括具体实施方式、附图以及所附的权利要求书，本领域内的技术人员将能够更充分地理解本发明的范围。

附图说明

[0033] 本文中的各个图未按比例绘制，而只是帮助描述实施例而提供。在描述本发明的实施例时，参照用参考标号指示实施例特征的附图，类似的参考标号指示类似的特征，并且其中：

[0034] 图 1 是本发明的制品中使用的回射元件的实施例的剖视图；

[0035] 图 2 是本发明的制品中使用的回射元件的另一实施例的剖视图；

[0036] 图 3 是本发明的制品中使用的回射元件的又一实施例的剖视图；以及

[0037] 图 4 是可用于本发明的制品中的回射元件的示例性制备方法的流程图。

具体实施方式

[0038] 本发明提供包括回射元件的纤维、细丝和衣服。如本文所述，回射元件可被包括在用于（例如）安全服（包括反射性衣服附属和附属物件）的纤维、细丝和衣服中。回射元件还可被包括在纤维、细丝和衣服中以提供和 / 或增强其装饰性外观。在一些实施例中，本文所述的回射元件可提供回射颜色，使得在回射模式下观察时它们显示某些颜色（例如，“隐藏颜色”）。在一些实施例中，本文所述的回射元件显示增强的回射亮度，而没有颜色变化。

[0039] 可以针对入射光与反射光之间的各种角度（观察角）来测定回射亮度，但不限于特定角度范围。对于一些应用，期望返回角度为 0 度（与入射光反平行）的有效回射性。对于其他应用，一定范围内（例如，从 0.1 度至 1.5 度）的返回角度的有效回射性是所需的。如果使用可见光照明对象，则通常使用回射系数（Ra）来描述回射亮度。

[0040] 可用于本发明制品中的回射元件各包括实心球形芯，其中一个或多个涂覆层被施加至所述芯，所述一个或多个涂覆层各形成围绕所述芯的完整同心光学干涉层。第一或最靠内的光学干涉层覆盖球形芯的外表面。在一些实施例中，第二完整同心光学干涉层覆盖并邻近于所述第一或最靠内的完整同心光学干涉层的外表面。在其它实施例中，第三完整同心光学干涉层覆盖并邻近于第二完整同心光学干涉层的外表面。尽管完整同心光学干涉层通常覆盖球形芯的整个表面，但是在不损害回射元件的光学性能的条件下，光学干涉层可包括穿透所述层的小针孔缺陷或小缺口缺陷。

[0041] 在一些实施例中，回射元件可包括附加的完整同心光学干涉层，其中每个后续的光学层覆盖先前沉积的层（例如，第四同心光学干涉层覆盖第三同心光学干涉层；第五层覆盖第四层等）。“同心”是指给定球形芯上涂覆的各个这种光学干涉层是球形的壳体，所述壳体的中心与所述芯的中心相同。

[0042] 包括多个回射元件作为回射制品的组件落在本发明的范围内。如本文所述，结合到这种制品中的一些回射元件包括具有一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件。其他回射元件（例如不具有光学干涉层的回射元件）可被包括在这种制品中。在一些实施例

中,制品包括具有一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件的混合物,其中一个回射元件的构造、厚度和 / 或材料不同于另一个,或者一组回射元件的构造、厚度和 / 或材料不同于另一组。例如,第一或最靠内的光学干涉层的厚度可从一个回射元件到另一回射元件变化 25% 以上。在一些实施例中,回射元件可包括一个同心光学干涉层,在一些实施例中回射元件可包括两个光学干涉层,在一些实施例中回射元件可包括三个光学干涉层,在一些实施例中回射元件可包括多于三个光学干涉层,在一些实施例中为具有一个、两个、三个或更多个光学干涉层的回射元件的组合。在一些实施例中,在制品中上述回射元件可与不具有光学干涉层和 / 或具有辅助反射器等的回射元件结合。

[0043] 完整同心光学干涉层被施加至球形芯以得到能够提供增强的回射亮度的回射元件。当置于制品中时,所述回射元件所提供的回射亮度大于包括其他形式的回射元件等的相同制品的回射亮度。在一些实施例中,回射光的颜色与入射光的颜色相同或类似。例如,回射光相对于白色入射光呈现出很少或没有颜色变化。在其它实施例中,光学干涉层被施加至芯,使得当置于制品中时,回射元件提供回射颜色。在一些实施例中,回射元件排列在制品中,以在制品或基底的表面上提供可分辨的图案,其中所述图案在漫射照明下不可见,而在回射模式下观察时变得可见。在一些实施例中,回射元件还可用于增加制品的颜色,其中(例如)回射元件提供回射颜色,所述回射颜色匹配并可能强化制品在其通常出现在漫射照明下时的颜色。

[0044] 当置于制品中时,在实心球形芯上具有完整同心光学干涉层的回射元件在回射元件的后面产生两个反光界面。涂层的厚度所提供的光学厚度对于落在与可见光对应的波长范围内(大约 380 纳米至大约 780 纳米)的一种或多种波长形成相长干涉或相消干涉条件。“光学厚度”是指涂层的物理厚度乘以其折射率。随着光学干涉涂层的光学厚度增加,直到照明的相干长度,这种相长干涉或相消干涉条件呈周期性。随着涂层厚度的增加,当穿过涂层再返回的光程(结合在任一界面处或两个界面处由折射率符号改变引起的任何相位反转)对于从两个界面反射的两部分光引起 2π 弧度的相位差时,首先发生给定波长的相长干涉。随着厚度进一步增加,当相位差等于 4π 弧度时将再次实现相同的相长干涉条件。对于厚度的进一步增加,将发生类似的行为。

[0045] 连续发生的相长干涉条件所间隔的厚度周期(即,对于从涂层的两个表面反射的给定真空波长的光导致标称相同的干涉条件的重复的涂层厚度增量)由真空波长的二分之一除以涂层的折射率给出。随着涂层厚度从 0 纳米开始增加,可为给定干涉条件的每一次发生分配周期号(例如 $n = 1, 2, 3 \dots$)。当用宽带光(包含多种波长的光,例如白光)照射包括光学干涉层的回射元件时,一系列的干涉效应表征了不同波长的回射行为。当不止一个光学干涉层被施加至球形芯时,这些光学现象变得更复杂。

[0046] 已经发现的是,包括具有两个或更多个完整同心光学干涉层的回射元件的回射制品的回射颜色和亮度表现出周期性行为并且与涂层厚度的增加相互依赖。随着一个或多个干涉层的厚度增加,用多个完整同心光学干涉层制成的回射元件或包括这种回射元件的制品的回射系数(Ra)表现出幅度的振荡(例如峰和谷)。在一些实施例中,对于白光照明实现高回射系数而回射光不产生颜色。在其它实施例中,对于白光照明产生高回射系数,伴有回射光颜色的产生。在一些实施例中,制品可包括回射元件的区域,其提供多种显示或设计中的任一种,在回射观察模式下观察时,所述显示或设计在漫射照明下具有独特的外观和 /

或颜色,而在白光照明下具有高回射系数且具有回射颜色或没有回射颜色。

[0047] 非激光(例如,由白炽灯、气体放电灯或发光二极管产生的光)的相干长度限制了观测到强干涉效应的 n 值(因此限制了总涂层厚度)。对于非激光而言,针对与 $n = 10$ 或以上对应的厚度,干涉效应趋于消失,并且在该厚度的约二分之一处大大减小。对于部分嵌入折射率约为1.55的粘合剂中,在其暴露于空气侧上被照明,并且包括折射率约为2.4的单个完整同心光学干涉涂层的回射元件,通过厚度在0纳米至最多大约600nm范围内的干涉涂层建立五个适光加权回射亮度峰。这些物理厚度值与最多约1500nm的光学厚度对应。对于包括具有单个完整同心光学干涉涂层(折射率约为1.4)的回射元件的制品,通过厚度在0纳米至最多大约1200纳米(对应于小于1700nm的光学厚度)范围内的干涉涂层建立五个适光加权回射亮度峰。在一些实施例中,可见光干涉层包括光学厚度小于约1500nm的涂层。

[0048] 回射元件可被包括在任何制品的构造中,例如本文所述的衣服。在这样的制品的构造中,具有一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件可与其他反射和/或回射材料(包括例如具有高折射率的未涂覆回射玻璃珠)结合。根据本发明的回射制品可任选包括一个或多个辅助反射器,其中所述回射元件和所述辅助反射器共同作用以使入射光的部分沿光源方向返回。在一些实施例中,合适的辅助反射器是回射元件部分地嵌入其中的漫射光-散射着色粘结剂。与选择颜料和填充仅仅是为了对珠粘结剂着色时的情况相反,当选择颜料类型和填充是为了产生漫散射材料(例如大于75%的漫反射)时,着色粘结剂是辅助反射器。引起漫散射的颜料的例子包括二氧化钛粒子和碳酸钙粒子。

[0049] 在其它实施例中,合适的辅助反射器包括回射元件部分地嵌入其中的镜面-着色粘结剂。镜面颜料的粒子包括云母薄片、钛酸云母薄片、珠光颜料和珍珠颜料。

[0050] 在其他实施例中,合适的辅助反射器是在回射制品中被选择性地置于回射元件后面的金属薄膜。

[0051] 在另一个实施例中,合适的辅助反射器是在回射制品中被选择性地置于回射元件后面的薄膜的介电叠堆体。

[0052] 在其中回射元件的折射率在1.5至2.1之间,并且回射元件的前表面暴露于空气的回射制品的情况下,辅助反射器可邻近于回射元件的后侧设置。在这样的回射制品的情况下,即其中回射元件在其前表面上被接触其前表面的透明材料封闭,或者在使用时在其前表面上被水覆盖,辅助反射器可被隔开在回射元件的后表面的后面。

[0053] 在一些实施例中,本发明提供对辅助反射器的需求可选的回射制品。因此,具有一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件的使用可以提供增强的回射亮度,同时与需要辅助反射器或替代的主要反射器的类似制品的生产成本相比,生产成本降低。此外,去除替代或辅助反射器可改善用具有一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件制成的回射制品的环境照明下的外观和耐久性。

[0054] 没有辅助反射器的回射制品通常包括多个回射元件,所述回射元件部分地嵌入透明的(着色或未着色的)、非光散射的、非反射性的粘结剂(例如,透明的无色聚合物粘结剂)中,并且其中入射在回射元件上的光的焦点位置在粘结剂内或者在回射元件与粘结剂之间的界面处。在一些构造中,回射元件包括折射率约为1.9的微球形式的球形芯。回射元件部分地嵌入透明的无色粘结剂中,并且它们的前表面暴露于空气,提供的焦点位置接

近回射元件的后侧与粘结剂之间的界面。已经注意到,一个或多个完整同心光学干涉层可增加回射系数(Ra)。

[0055] 包括嵌入在透明丙烯酸酯粘合剂中、折射率为约 1.9 但不具有同心光学干涉层的实心微球的制品在 -4 度入射角和 0.2 度观察角下呈现出大约 8Cd/lux/m² 的 Ra 值。将低折射率(例如 1.4)或高折射率(例如 2.2)的单个完整同心光学干涉层施加至微球可分别使 Ra 增大至高达 18Cd/lux/m² 和高达 30Cd/lux/m²。当如上所述置于制品中时,在微球芯上使用两个完整同心光学干涉层可使 Ra 增大至大于约 50Cd/lux/m² 和高达约 59Cd/lux/m²。当制成的制品包括具有三个完整同心光学干涉层的微球时,Ra 增大至大于 100Cd/lux/m² 和高达 113Cd/lux/m²。因此,本发明的回射元件以及用这种回射元件制成的制品在没有辅助反射器的情况下也表现出可用的回射水平。

[0056] 具有完整同心光学干涉层的回射元件被整合到多种制品中的任一种中,例如纤维、细丝、衣服等。这种回射元件在衣服中的使用通过增强制品的反射性和衣服穿着者的可见性而提供安全功能。在一些实施例中,回射元件提供装饰功能,因为它们为了提供装饰设计的目的而置于衣服等中。在一些实施例中,回射元件同时提供装饰和安全特征。

[0057] 参照附图,图 1 示出了本发明中使用的回射元件 100 的第一实施例的剖视图。回射元件 100 包括透明、基本上球形的实心芯 110,所述芯 110 具有提供第一界面的外表面 115。第一同心光学干涉层 120 包括叠置在芯 110 的表面 115 上的内表面。同心光学干涉层 120 在球形芯 110 的整个表面 115 上形成基本上均匀和完整的层,并且层 120 的外表面 125 提供第二界面。层 120 中的微小瑕疵(例如,小孔和/或微小的厚度波动)可以是容许的,前提条件是这种瑕疵的尺寸和量不足以使所述元件无法回射。

[0058] 光在具有不同折射率(例如折射率差为至少 0.1)的材料之间的界面处反射。芯 110 和基本上透明的第一光学干涉层 120 的折射率差导致在第一界面 115 处的第一反射。第一光学干涉层 120 和接触第一光学干涉层 120 的任何背景介质(例如真空、气体、液体、固体)的折射率差导致在第二界面 125 处的第二反射。第一光学干涉层 120 的厚度和折射率的选择可导致两种反射彼此光学干涉,从而提供回射颜色(例如,隐藏颜色),所述回射颜色不同于在不存在这种干涉的条件下观察到的颜色。对第一光学干涉层 120 的厚度和折射率的调节可避免两种反射的相消干涉,而提供相长干涉以使得反射光不具有不同的颜色。此外,对光学干涉层的厚度及其折射率的调节提供来自第一光学干涉层 120 的外表面 125 和实心芯 110 的表面 115 的反射的相长干涉,从而导致与回射元件相连的制品的反射强度更亮且可见性增强。

[0059] 在一些实施例中,回射颜色可能是所需的以提供这样一种回射光:所述回射光的颜色可增强包括多个回射元件(例如元件 100)的制品的设计和/或总可见性。

[0060] 入射光束(由图 1 中的线条 130 表示)指向回射元件 100。光大部分透射通过第一光学干涉层 120 并进入芯 110。一部分入射光 130 可在第二界面 125 处或在第一界面 115 处被反射。回射可由进入芯 110 并通过折射而至少部分地聚焦到芯 110 的后面的那部分光 130 引起。当折射光 135 在芯 110 的后面遇到第一界面 115 时,一些折射光 135 反射回来成为反射光 140,其最终从回射元件 100 出射成为回射光 150,可沿基本上反平行于入射光 130 的方向观察到该回射光 150。相似地,另一部分聚焦光穿过第一光学干涉层 120 并在第二界面 125 处被反射回来成为反射光 142。回射元件 100 的外表面 125 形成第二界面,所述

第二界面直接暴露于回射元件 100 设置在其中的介质（例如气体、液体、固体或真空）。反射光 142 从元件出射成为回射光 152，可沿基本上反平行于入射光 130 的方向观察到该回射光 152。未反射的剩余光全部穿过回射元件 100。反射光 140 与反射光 142，以及继而回射光 150 与回射光 152 之间的相消干涉可导致在回射模式下观察时，回射元件的观察到的颜色发生变化。例如，相消干涉或者从入射白光的光谱中心消减波长会导致红紫色色调的回射光（即，回射变色性（retrochromism））。

[0061] 稍厚的光学干涉层消减较长的波长，从而导致（例如）绿色或蓝绿色色调。在一些实施例中，光学干涉层的厚度被优化，以消减更长的波长，并提供增强基底颜色或显示隐藏设计或图案的回射光。在一些实施例中，选择光学干涉层的厚度以使得回射光的颜色与衣服的颜色相同。光在材料之间的界面处的反射取决于两种材料的折射率差。芯和光学干涉层的材料可选自本文中所述的多种材料中的任一种。选择的材料可包括高或低折射率材料，只要在芯 110 与第一光学干涉层 120 之间，以及在第一光学干涉层 120 与回射变色珠将在其中使用的介质之间保持足够的折射率差。这些折射率差中的每一个都应该为至少约 0.1。在一些实施例中，折射率差为至少约 0.2。在其它实施例中折射率差为至少约 0.3，在其它实施例中折射率差为至少约 0.5。第一光学干涉层 120 的折射率可以大于或小于芯 110 的折射率。通常，折射率的选择，以及所使用的材料的对应选择将受在期望发生反射的区域接触外表面 125 的介质的选择影响。

[0062] 对芯 110、第一光学干涉层 120 以及回射元件 100 将在其中使用的介质的折射率进行选择，以控制回射元件的光焦度以及界面 115 和 125 处的反射强度。如果平衡的折射率差尽可能大，则回射颜色的亮度可最大化。

[0063] 为了获得高水平的回射性，芯 110 可被选择成具有适于在入射介质（邻近回射元件的前表面的介质）为空气时使用的折射率。在一些实施例中，当入射介质为空气时，芯 110 的折射率在约 1.5 至 2.1 之间。在一些实施例中，芯 110 的折射率在约 1.8 至 1.95 之间。在其他实施例中，芯 110 的折射率在约 1.9 至 1.94 之间。在一些实施例中，回射元件 100 用在这样的制品中：该制品在润湿条件下在外露透镜构造中具有高的回射性。在这样的实施例中，芯 110 可被选择成具有通常在约 2.0 至约 2.6 之间的折射率。在其它实施例中，芯的折射率在 2.3 至 2.6 之间。在其它实施例中，芯的折射率在 2.4 至 2.55 之间。在一些实施例中，粘结剂可包括增强制品的回射性的一种或多种颜料（例如漫散射或镜面颜料）形式的辅助反射器。

[0064] 一旦选择了合适的芯 110，就可首先用折射率材料涂覆芯以形成第一完整同心光学干涉层 120。在一些实施例中，如本文所述，首先在上面形成第一层 120 以对芯 110 进行同心涂覆，随后用不同折射率的其他材料进一步涂覆以提供第二、第三或更多的完整同心光学干涉层，如本文进一步描述的。可通过将回射元件附连至基底或背衬（通过例如使回射元件嵌入聚合物粘结剂或粘合剂中以提供珠状基底，所述珠状基底可附连至另一制品，例如衣服）来将回射元件 100 用作反射制品中的组件。在一些实施例中，辅助反射器可被包括在所述制品的构造中。

[0065] 在一些实施例中，实心球形芯的直径在约 25 微米至约 500 微米的范围内。在一些实施例中，芯的直径可大于约 500 微米。在其它实施例中，芯的直径可大于 1 毫米。

[0066] 在界面处反射的光可能在发生或不发生相位反转的情况下反射。当光穿过较高折

射率的介质,遇到与较低折射率的介质的界面时,光将在不发生相位反转的情况下反射。相反,当光穿过较低折射率的介质,遇到与较高折射率的介质的界面时,光将在发生相位反转的情况下反射。因此,通过适当考虑芯 110 的折射率、第一同心光学干涉层 120 的折射率以及珠 100 被设置在其中的介质的折射率来选择光学干涉层 120 的厚度。在任何情况下,厚度应该被选择为使得来自外表面 125 的反射光与从界面 115 反射的相同波长的光的相位差异为 π 弧度(即, 180°)。

[0067] 在其它实施例中,提供包括不止一个完整同心光学干涉层的回射元件。参照图 2,示出回射元件 200 的另一实施例并且现在将对其进行描述。回射元件 200 包括透明的基本上球形的实心芯 210,所述芯 210 上具有第一光学干涉层 212。芯 210 在第一界面 216 处接触第一光学干涉层 212,所述第一界面 216 与芯 210 的外表面一致。第二同心光学干涉层 222 在第二界面 226 处叠置在第一同心光学干涉层 212 上。层 222 具有外表面 224,其提供回射元件 200 的最外表面。第一和第二光学干涉层 212 和 222 的厚度基本上是均匀的,并且与球形芯 210 同心。

[0068] 光在回射元件 200 中使用的材料之间的界面处反射,前提条件是不同材料具有足够的折射率差(例如,折射率差为至少约 0.1)。芯 210 与第一光学干涉层 212 的足够的折射率差导致在第一界面 216 处的第一反射。相似地,第一光学干涉层 212 与第二光学干涉层 222 的足够的折射率差导致在第二界面 226 处的第二反射。第二光学干涉层 222 与接触层 222 的任何背景介质(例如真空、气体、液体、固体)的足够的折射率差导致在回射元件 200 的第三界面 224 处的第三反射。光学干涉层 212 和 222 的厚度和折射率的选择提供回射光。

[0069] 当多个回射元件 200 被结合在制品中时,所述制品显示增强的回射亮度。在一些实施例中,在白光照明下,对于某些波长而言,回射光可彼此相消干涉,从而导致回射颜色,所述回射颜色不同于在不存在这种干涉的条件下将观察到的颜色。

[0070] 再参照图 2,入射光束由线 230 表示,其被示出为指向回射元件 200。光 230 大部分透射通过第二光学干涉层 222 和第一光学干涉层 212,然后进入芯 210。然而,部分入射光 230 可在第三界面 224 处、在第二界面 226 处或在第一界面 216 处反射。进入芯 210 的那部分光 230 通过折射而聚焦到芯 210 的相对侧上。折射光 235 在芯 210 的后面遇到第一界面 216,一些折射光 235 反射回来成为朝向回射元件 200 的前面的反射光 240,其最终从回射元件出射成为方向基本上反平行于入射光 230 的回射光 250。另一部分聚焦光穿过光学干涉层 212 并在第二界面 226 处反射回来成为反射光 242。反射光 242 从回射元件出射成为在基本上反平行于入射光 230 的方向上传播的回射光 252。又一部分聚焦光穿过第一和第二光学干涉层 212、222,并在第三界面 224 处反射回来成为反射光 244,其最终从回射元件 200 出射成为回射光 254。光学干涉层 224 的外表面与回射元件 200 设置在其中的介质(例如气体、液体、固体或真空)形成第三界面。一部分入射光未反射,而是完全穿过回射元件 200。

[0071] 反射光 240、242、244 以及继而回射光 250、252、254 之间的干涉可导致回射光的颜色相对于入射光(例如入射白光)变化。例如,从入射白光的光谱中心消减波长会导致具有红紫色色调的回射光(即,回射变色性)。稍厚的光学干涉层可消减较长的波长,从而导致(例如)绿色或蓝绿色色调。当整合进制品中时,多个回射元件 200 可以提供回射颜色,

其通过提供隐藏的颜色、设计、信息等来增强制品的外观。可以通过以下方式获得回射颜色效果：用不同材料的光学干涉层 212 和 222 制备回射元件 200，选择这些材料的厚度和折射率，以使得上述回射光 250、252、254 彼此相消干涉。因此，在回射模式下观察时，回射元件 200 提供颜色不同于在不存在相消干涉的情况下将观察到的颜色的回射光。

[0072] 在其它实施例中，例如，通过正确选择光学干涉层 212、222 的材料、厚度和折射率，回射元件 200 可以提供比来自不带涂层的回射元件的回射光更亮（例如，具有更高回射系数（Ra））的回射光 250、252、254。当整合到制品中时，多个回射元件 200 提供可增强制品的可见度的回射性质。反射光 240、242、244 以及继而回射光 250、252、254 之间的相长干涉导致回射光的亮度或强度的意料外的增加。在一些实施例中，当两个光学干涉层为氧化硅 / 氧化钛的交替层，并且芯包括直径测定为约 30 μm 至约 90 μm 、折射率为大约 1.93 的玻璃珠时，可优化这两个层的涂层厚度，以提供最大的回射性。在这种实施例中，当回射元件作为单层被部分地嵌入丙烯酸酯粘合剂中时，厚度在约 95nm 至 120nm 之间（通常为约 110nm）的氧化硅第一光学干涉层 212、厚度在约 45nm 至 80nm 之间（通常为约 60nm）的氧化钛第二光学干涉层 222 提供显著增强的回射系数（Ra）。

[0073] 材料之间的界面处的反射取决于两种材料的折射率差。芯和光学干涉层的材料可选自本文中所述的多种材料中的任一种。选择的材料可包括高或低折射率材料，只要在相邻材料（例如，芯 / 层 212；层 212 / 层 222）之间保持足够的折射率差，并且只要芯提供所需的折射。芯 210 与第一光学干涉层 212 的折射率差、第一光学干涉层 212 与第二光学干涉层 222 的折射率差，以及第二光学干涉层 222 与回射元件 200 的后侧将抵靠其设置的介质的折射率差应该各自为至少约 0.1。在一些实施例中，相邻层之间的折射率差各自为至少约 0.2。在其它实施例中，折射率差为至少约 0.3，在其它实施例中，折射率差为至少约 0.5。光学干涉层 212 的折射率可大于或小于芯 210 的折射率。在一些实施例中，折射率的选择以及所使用的材料的对应选择将由介质的选择来决定，所述介质接触回射元件 200 的外表面以形成将发生反射的第三界面 224。

[0074] 如上所述，对于完整同心涂覆的回射元件，其前表面被空气围绕，后表面被折射率为约 1.55 的介质（例如，聚合物粘结剂）围绕（例如嵌入该介质），并且被白光照明，反射光的适光加权净强度由回射光进入和离开回射元件时，回射光的精确反平行光线的一系列透射和反射事件决定，就此而言，对于给定的理想的涂层材料和折射率值组合，反射光的适光加权净强度可随着一个或多个涂层厚度而动态变化。当通过两个涂层（例如，在 1.93 折射率的珠芯上的无定形氧化硅、相邻的无定形氧化钛）建立三个界面时，这三个界面所产生的反射光的适光加权净强度可以变化至少 4 倍。对于涂层和厚度的某些选择，反射光的适光加权净强度可相对于未涂覆珠形式的回射元件显著降低。

[0075] 在其它实施例中，可提供包括多于两个光学干涉层的回射元件。参照图 3，示出了回射元件 300 形式的回射元件的另一个实施例，现在将对其进行描述。回射元件 300 包括透明、基本上球形的实心芯 310，所述芯 310 上具有第一光学干涉层 312。芯 310 在第一界面 316 处接触第一光学干涉层 312。第二同心光学干涉层 322 叠置在第一同心光学干涉层 312 上。层 322 具有接触第一层 312 的外部表面或最外表面 326 的内表面，从而形成第二界面。回射元件 300 包括第三光学干涉层 327，其接触第二光学干涉层 322 的最外表面 324 以提供第三界面。第三光学干涉层 327 包括外表面 328，其形成回射元件 300 的最外表面并

提供第四界面。第一、第二和第三光学干涉层 312、322 和 327 的厚度基本上是均匀的,并且与球形芯 310 同心。

[0076] 光在回射元件 300 中使用的材料之间的界面处反射,前提条件是不同材料具有足够不同的折射率(例如,折射率差为至少约 0.1)。芯 310 与第一光学干涉层 312 的足够的折射率差导致在第一界面 316 处的第一反射。相似地,第一光学干涉层 312 与第二光学干涉层 322 的足够的折射率差导致在第二界面 326 处的第二反射。第二光学干涉层 322 与第三光学干涉层 327 的足够的折射率差导致在第三界面 324 处的第三反射。第三光学干涉层 327 与接触第三光学干涉层 327 的任何背景介质(例如真空、气体、液体、固体)的足够的折射率差导致回射元件 300 的第四界面 328 处的第四反射。光学干涉层 312、322 和 327 的厚度和折射率的选择可提供反射光,所述反射光能够增强包括回射元件 300 作为其部件的制品的可见度。在一些实施例中,在白光照明下,对于某些波长所述四个反射可彼此相消干涉,从而导致回射变色性,其中回射光的颜色不同于在不存在这种干涉的情况下将观察到的颜色。

[0077] 再参照图 3,入射光束 330 被示出为指向回射元件 300。光 330 被示出为大部分透射通过第三光学干涉层 327、第二光学干涉层 322 和第一光学干涉层 312,然后进入芯 310。然而,部分入射光 330 可在第四界面 328 处、在第三界面 324 处、在第二界面 326 处或在第一界面 316 处反射。进入芯 310 的那部分光 330 通过折射而聚焦到芯 310 的相对侧上。折射光 335 在芯 310 的后面遇到第一界面 316,一些折射光 335 反射回来成为朝向回射元件 300 的前面的反射光 340,其最终从回射元件出射成为方向基本上反平行于入射光 330 的回射光 350。另一部分聚焦光穿过光学干涉层 312 并在第二界面 326 处反射回来成为反射光 342。反射光 342 从回射元件出射成为在基本上反平行于入射光 330 的方向上传播的回射光 352。又一部分聚焦光穿过第一和第二光学干涉层 312、322,并在第三界面 324 处反射回来成为反射光 344,其最终从回射元件 300 出射成为回射光 354。还有一部分聚焦光穿过第一、第二和第三光学干涉层 312、322 和 327,并且在第四界面 328 处反射回来成为反射光 346,其最终从回射元件 300 出射成为回射光 356。光学干涉层 327 的外表面与回射元件 300 设置在其中的介质(例如气体、液体、固体或真空)之间形成第四界面 328。一部分入射光未反射,而是完全穿过回射元件 300。

[0078] 反射光 340、342、344、346 以及继而回射光 350、352、354、356 之间的干涉可导致回射光的颜色相对于入射光(例如入射白光)变化。例如,从入射白光的光谱中心消减波长会导致具有红紫色色调的回射光(即,回射变色性)。稍厚的光学干涉层可消减较长的波长,从而导致(例如)绿色或蓝绿色色调。当整合到制品中时,多个回射元件 300 可提供回射变色性质,其通过提供隐藏的颜色、设计、信息等来增强制品的外观。可通过以下方式获得回射变色效应:用不同材料的光学干涉层 312、322 和 327 制备回射元件 300,选择这些材料的厚度和折射率,以使得上述回射光 350、352、354、356 彼此相消干涉。结果,在回射模式下观察时,回射元件 300 提供颜色不同于在不存在相消干涉的情况下将观察到的颜色的回射光。

[0079] 在其它实施例中,例如,通过正确地选择光学干涉层 312、322、327 的材料、厚度和折射率,回射元件 300 可以提供比来自不带涂层的回射元件的回射光更亮(例如,具有更高回射系数(Ra))的回射光 350、352、354、356。当整合到制品中时,多个回射元件 300 提

供可增强制品的可见度的回射性质。反射光 340、342、344、346 以及继而回射光 350、352、354、356 之间的相长干涉导致回射光的亮度或强度的意料外的增加。在一些实施例中,当三个光学干涉层为氧化硅 / 氧化钛 / 氧化硅的交替层,并且芯包括直径测定为约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 至约 $90\text{ }\mu\text{m}$ 、折射率为大约 1.93 的实心玻璃珠时,可优化这三个层的涂层厚度,以提供最大的回射性。在这种实施例中,当回射元件作为单层被部分地嵌入丙烯酸酯粘合剂中时,厚度在约 95nm 至 120nm 之间(通常为约 110nm)的氧化硅第一光学干涉层 312、厚度在约 45nm 至 80nm 之间(通常为约 60nm)的氧化钛第二光学干涉层 322 以及厚度在约 70nm 至 115nm 之间(通常为约 100nm)的氧化硅第三光学干涉层 327 提供显著增强的回射系数(Ra)。

[0080] 在材料之间的界面处的反射取决于两种材料的折射率差。芯和光学干涉层的材料可选自本文中所述的多种材料中的任一种。选择的材料可包括高或低折射率材料,只要在相邻材料(例如,芯 310/层 312;层 312/层 322;层 322/层 327)之间保持足够的折射率差,并且只要芯提供所需的折射。芯 310 与第一光学干涉层 312 的折射率差、第一光学干涉层 312 与第二光学干涉层 322 的折射率差、第二光学干涉层 322 与第三光学干涉层 327 的折射率差以及第三光学干涉层 327 与回射元件 300 的后侧将抵靠其设置的介质的折射率差应该各自为至少约 0.1。在一些实施例中,相邻层之间的折射率差各自为至少约 0.2。在其它实施例中,折射率差为至少约 0.3,在其它实施例中,折射率差为至少约 0.5。光学干涉层 312 的折射率可大于或小于芯 310 的折射率。在一些实施例中,折射率的选择以及所使用的材料的对应选择将由介质的选择来决定,所述介质接触回射元件 300 的外表面以形成将发生反射的第三界面 324。

[0081] 如上所述,对于完整同心涂覆的回射元件,其前表面被空气围绕,后表面被折射率为约 1.55 的介质(例如,聚合物粘结剂)围绕(例如嵌入该介质),并且被白光照明,反射光的适光加权净强度由回射光进入和离开回射元件时,回射光的精确反平行光线的一系列透射和反射事件决定,就此而言,对于给定的理想的涂层材料和折射率值组合,反射光的适光加权净强度可随着一个或多个涂层厚度而动态变化。当通过三个涂层(例如,在 1.93 折射率的珠芯上的无定形氧化硅、相邻的无定形氧化钛、相邻的无定形氧化硅)建立四个界面时,这四个界面所产生的反射光的适光加权净强度可以变化至少 4 倍。对于涂层和厚度的某些选择,反射光的适光加权净强度可相对于未涂覆珠形式的回射元件显著降低。

[0082] 用作上述光学干涉层的涂层的合适的材料包括提供透明涂层的无机材料。这样的涂层易于制备亮的、高回射性的制品。上述无机材料包括:无机氧化物,例如 TiO_2 (折射率为 2.2-2.7)和 SiO_2 (折射率为 1.4-1.5);和无机硫化物,例如 ZnS (折射率为 2.2)。上述材料可使用多种技术中的任一种来施加。具有相对高的折射率的其他合适的材料包括 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 以及本领域技术人员已知的其他材料适用于本发明的其他低折射率材料包括 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 AlF_3 、 MgO 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 和 Na_3AlF_6 。

[0083] 在本发明的带涂层的回射元件将用在不需要水不溶性的环境中时,可以使用其他材料,例如氯化钠(NaCl)。另外,下列情况也落入本发明的范围内:用多层来对珠芯进行同心涂覆,其中所述层中的至少一个为有机涂层。在一些实施例中,当有机涂层以及其上支撑的其他涂层将优选从带涂层的回射元件的前表面上被去除时,优选使用一个或多个有机涂层。前表面涂层的选择性去除可能是理想的,以提供这样一种涂层设计:当保持完整并邻近于背景聚合物粘结剂时,其所有界面均具有高反射性,而当那些正面的涂层被去除时,正面

将具有低反射性。

[0084] 在一些实施例中,可移除一个或多个光学干涉层的部分,以暴露下面的光学干涉层或暴露芯的至少一部分。一个或多个光学干涉层的部分去除可发生在回射元件的初始制备过程中、在剥离产物进入使用领域之前,或者在包括回射元件的产物已投放并应用于最终用途之后的时间(例如,通过磨损去除)。

[0085] 在一些实施例中,回射元件 300 用在这样一种制品中,该制品在干燥条件下在外露透镜构造下具有高回射性。在这种实施例中,回射元件 300 的实心球形芯 310 的折射率通常在约 1.5 至约 2.1 之间。通常,当入射介质为空气时,芯 310 的折射率在约 1.5 至 2.1 之间。在其它实施例中,芯 310 的折射率在约 1.7 至约 2.0 之间。在其它实施例中,芯 310 的折射率在 1.8 至 1.95 之间。在其它实施例中,芯 310 的折射率在 1.9 至 1.94 之间。

[0086] 为了获得所需的回射水平,实心球形芯 310 可被选择为具有相对高的折射率。在一些实施例中,芯的折射率大于约 1.5。在其它实施例中,芯的折射率在约 1.55 至约 2.0 之间。在一些实施例中,芯 310 可首先用低折射率材料(例如 1.4-1.7)涂覆以形成第一光学干涉层 312,然后用高折射率材料(例如 2.0-2.6)涂覆以形成第二光学干涉层 322。此后,可利用低折射率材料(例如 1.4-1.7)在整个第二光学干涉层上涂覆第三光学干涉层 327。可通过将回射元件附连至基底或背衬而将回射元件 300 用作反射制品中的组件。在这种构造中,第三光学干涉层 327 通过(例如)聚合物粘合剂或粘结剂附连至基底。在上述制品的一些实施例中,可使用(例如)着色粘结剂来提供辅助反射器,所述着色粘结剂包括增强制品的反射性质和回射性的漫散射或镜面颜料。

[0087] 在其它实施例中,实心球形芯 310 被选择为具有相对高的折射率(例如,大于约 1.5)。在这种实施例中,实心芯 310 首先用高折射率材料(例如 2.0-2.6)涂覆以形成第一光学干涉层 312,然后用低折射率材料(例如 1.4-1.7)涂覆以提供第二光学干涉层 322。此后,可利用高折射率材料(例如 2.0-2.6)在整个第二光学干涉层上涂覆第三光学干涉层 327。所得回射元件 300 可通过使回射元件 300 附连至基底或背衬而用作反射制品中的组件。在这种构造中,通过使第三光学干涉层 327 部分地嵌入(例如)聚合物粘结剂中而将回射元件附连至基底。在一些实施例中,粘结剂本身可用增强制品的回射性的漫散射或镜面颜料来着色。

[0088] 包括本文所述的回射元件的制品可被制成在回射模式下观察时提供图案。如本文所用,“图案”由多个区域限定并由其构成。在本发明的一些实施例中,带涂层的回射元件布置在这样的区域中:所述区域在回射模式和其他模式下观察时均各自可分辨。回射变色图案可包括一个或多个回射变色区域,所述区域仅在回射模式下观察时才可分辨。这种回射变色图案被称为“隐藏”图案。

[0089] 回射图案(包括回射变色的那些)可具有任何尺寸和/或形状(例如,基本上一维、二维或三维的形状),并且可提供为几何形状,例如圆形、线形(例如波浪线、直线或曲线)、多边形(例如三角形、正方形、长方形)、多面体形(例如立方体形、四面体形、锥形、球形)或其他标记,例如一个或多个字母数字字符(例如字母、数字、商标、徽标、公章)和/或图形。在一些实施例中,提供的回射和/或回射变色图案为微观尺寸,使得所述图案需要放大或其他观察辅助手段来分辨它们。较大的回射和/或回射变色图案也是可用的,在较大的回射和/或回射变色图案内提供微观回射和/或回射变色图案也落入本发明的范围内。

[0090] 回射和 / 或回射变色图案利用本文所述的涂覆的回射元件来形成, 并且可任选包括其他回射的和 / 或回射变色的回射元件, 例如美国专利 No. 7, 036, 944 (Budd 等人) 中描述的那些; 和 / 或具有回射性非回射变色的回射元件, 例如美国专利 No. 2, 326, 634 (Gebhard 等人) 和 No. 5, 620, 775 (LaPerre) 中描述的, 其公开内容以引用的方式并入本文。

[0091] 当本发明的回射元件被整合到制品中时, 回射元件的构造可影响制品是否是高回射的, 以及制品在回射模式下观察时是否还呈现隐藏颜色。对于用氧化硅和 / 或氧化钛涂覆的回射元件, 金属氧化物层的涂层厚度可影响成品的回射特性。例如, 如果回射元件包括涂覆在 1.9RI 的玻璃芯上的两个完整同心光学干涉层, 第一光学干涉层为厚度约 110nm 的氧化硅, 第二光学干涉层为氧化钛, 则当氧化钛的第二光学干涉层的涂覆厚度在 100nm 至 215nm 范围内时, 所述回射元件可产生显著的隐藏颜色。如果氧化钛层小于 100nm, 则观察到很少或观察不到颜色。无论回射元件是粘附至聚合物背衬, 还是它们在玻璃瓶中在“空气”邻近于回射元件的整个外表面的状态下被观察, 均适用这些观察结果。如果回射元件包括涂覆在 1.9RI 的玻璃芯上的三个完整同心光学干涉层, 第一光学干涉层为厚度约 110nm 的氧化硅, 第二光学干涉层为厚度约 60nm 的氧化钛, 第三光学干涉层为氧化硅, 则当氧化硅的第三光学干涉层的涂覆厚度在 50nm 至 75nm 以及 95nm 至 120nm 的范围内时, 在玻璃瓶中观察所述回射元件时所述回射元件可产生显著的隐藏颜色。对于 0-50 或 75-95nm 范围内的涂层厚度, 观察到很少或观察不到颜色。当回射元件粘附至聚合物背衬时, 对于具有在 30nm 至 120nm 范围内的氧化硅的第三光学干涉层的回射元件, 观察到颜色。

[0092] 具有氧化硅、氧化钛和氧化硅的完整同心光学干涉层的回射元件 (其呈现出回射颜色, 并且是回射变色的) 在回射元件的后面被空气包围时可呈现出一种回射颜色, 而在回射元件的后面嵌入聚合物中时可呈现出不同的回射颜色。色移性回射制品可包括部分地陷入聚合物层或基底中的回射元件。在这种实施例, 如果回射元件包括足够的暴露区域, 观察者可通过 (例如) 倾斜制品, 来将入射光的焦点区域配置成靠近元件表面上的嵌入聚合物中的区域, 或者配置成靠近回射元件表面的位于聚合物层或基底上方 (例如, 未没入其中) 的区域。当照明入射角在表面的法线 (即, 零度) 至某一临界角的范围内时, 将呈现与包裹后表面的聚合物相关的回射颜色。当从表面的法线测量 (即, 90 度将对应于平行于表面的入射光), 照明入射角大于所述临界角时, 将呈现与包裹后表面的空气相关的回射颜色。应当理解, 除了上述构造之外, 其他材料和构造的回射元件以及包括这种回射元件的制品也将提供颜色或增强的回射亮度。所有这些实施例均被认为落入本发明的范围内。

[0093] 回射元件的制备

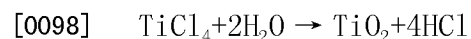
[0094] 可便利地和经济地利用透明珠的流化床以及气相沉积技术来制备回射元件。通常, 如本文中所用, 将气相材料沉积到多个珠的流化 (即搅拌的) 床上的方法可统称为“气相沉积法”, 在该方法中同心层从蒸气形式沉积在各透明珠的表面上。在一些实施例中, 气相前体材料在透明珠附近混合, 并原位进行化学反应, 以在各透明珠的表面上沉积材料层。在其它实施例中, 材料以蒸气形式存在, 并沉积为各透明珠的表面上层, 而基本上没有化学反应。

[0095] 取决于使用的沉积方法, 前体材料 (就基于反应的沉积方法而言) 或层材料 (就不基于反应的方法而言) 通常以气相与透明珠一起置于反应器中。有利的是, 本发明使用气相水解反应来使同心光学干涉层 (例如金属氧化物层) 沉积到各个芯的表面上。该方法

有时被称为化学气相沉积 (“CVD”) 反应。

[0096] 有利的是,使用低温常压化学气相沉积 (“APCVD”) 方法。该方法不需要真空系统,并且可提供高涂覆速率。基于水解的 APCVD (即,其中水与反应性前体反应的 APCVD) 是最可取的,因为其能在低温 (例如,通常远低于 300°C) 下获得高度均匀的层。

[0097] 下面是示例性的基于气相水解的反应:



[0099] 在该示例性的反应中,水蒸气和四氯化钛合在一起被认为是金属氧化物前体材料。

[0100] 有用的流化床气相沉积技术在 (例如) 美国专利 No. 5, 673, 148 (Morris 等人) 中有所描述,其公开内容以引用方式并入本文中。

[0101] 充分流化的床可以确保对于给定的颗粒以及对于整个颗粒群均能形成均匀的层。为了形成基本覆盖透明珠的整个表面的基本上连续的层,可将透明珠悬浮在流化床反应器中。流化通常趋向于有效防止透明珠的聚集,实现透明珠与反应前体材料的均匀混合,并提供更均匀的反应条件,从而获得高度均匀的同心光学干涉层。通过搅拌透明珠,各个组件的基本上整个表面在沉积过程中均暴露,并且所述组件和反应前体或层材料可充分地混合,以实现各珠的基本上均匀和完整的涂覆。

[0102] 如果使用趋向于聚集的透明珠,则有利的是使用助流化剂来涂覆透明珠,所述助流化剂例如少量热解法氧化硅、沉淀氧化硅、商品名为“VOLAN”的甲基丙烯酸氯化铬 (可得自 Zaclon, Inc., Cleveland, Ohio)。这种助流化剂及其有用用量的选择可由本领域普通技术人员容易地确定。

[0103] 一种将前体材料变成气相并将它们加到反应器中的技术是使气流 (有利的是为非反应性气体,在本文中被称作载气) 通过前体材料的溶液或纯液体鼓泡,然后进入反应器。示例性的载气包括氩气、氮气、氧气和 / 或干燥空气。

[0104] 针对具体应用的最佳载气流速通常 (至少部分地) 取决于反应器内的温度、前体流的温度、反应器内组件搅拌的程度以及所使用的具体前体,但有用的流速可以通过常规优化技术而容易地确定。有利的是,用于将前体材料输送到反应器的载气的流速足以同时搅拌透明珠并将最佳量的前体材料输送到反应器。

[0105] 参照图 4,示意性地示出回射元件的示例性制备方法。载气通过管道 402a 供入,所述气体通过水鼓泡器 404 鼓泡,以产生含有水蒸气的前体流,所述前体流被引导通过流管道 408。第二载气流通过管道 402b 供入,并通过四氯化钛鼓泡器 406 鼓泡,以产生含有四氯化钛的前体流,所述前体流被引导通过流管道 430。管道 408 和 430 中的前体流被输送至反应器 420 中。将芯通过入口 410 加入反应器 420 中,并且提供出口 400 以用于从反应器 420 中取出回射元件 400。

[0106] 调节前体流速以在未涂覆珠上提供足够的沉积速度,以及提供所需质量和特性的金属氧化物层。有利的是,调节流速以使得反应器室中存在的前体材料的比例促进在透明珠的表面处的金属氧化物沉积,同时使在室中别处形成离散的 (即自由漂浮的) 金属氧化物颗粒的程度降至最低。例如,如果从四氯化钛和水沉积氧化钛层,则每一个四氯化钛分子约八个水分子至每两个四氯化钛分子一个水分子的比例通常是合适的,每个四氯化钛分子约两个水分子是优选的。在这些条件下,有足够的水与大部分四氯化钛反应,并且大部分水

被吸附到回射元件的表面上。比例过高往往产生大量未吸附的水,这可能导致形成氧化物颗粒而不是所需的氧化物层。

[0107] 在一些实施例中,前体材料具有足够高的蒸气压,以使得足够量的前体材料将被输送到反应器,以便于水解反应和层沉积工艺均以便利的速率进行。例如,具有相对较高蒸气压的前体材料通常比具有相对较低蒸气压的前体材料提供更快的沉积速率,从而能够使所用沉积时间更短。可冷却前体源以降低蒸气压或加热以提高材料的蒸气压。后者可能需要对用于将前体材料输送至反应器的管子或其他装置进行加热,以防止前体源与反应器之间的冷凝。在许多情况下,前体材料在室温下将是纯液态形式。在某些情况下,前体材料可作为可升华的固体利用。

[0108] 在一些实施例中,玻璃珠的涂层利用这样一种前体材料:所述前体材料能够在低于约 300°C (通常低于约 200°C) 的温度下,通过水解反应来形成致密金属氧化物涂层。在一些实施例中,使用四氯化钛和 / 或四氯化硅和水作为前体材料。除了挥发性金属氯化物之外,本发明的一些实施例还利用其他前体材料,例如水与下列物质中的至少一种的混合物:金属醇盐(例如异丙氧基钛、乙氧基硅、正丙氧基锆)、烷基金属(例如三甲基铝、二乙基锌)。可能有利的是,在涂覆处理中同时使用数种前体。

[0109] 有利的是,相互反应的前体材料(例如 TiCl_4 和 H_2O) 在加入反应器之前并不混合,以防止在输送系统内过早反应。因此,可以提供多种气流进入反应室中。

[0110] 气相沉积方法包括基于水解的 CVD 和 / 或其他方法。在这些方法中,通常将珠保持在这样的温度下:该温度适于促进具有所需性质的同心光学干涉层有效沉积并形成在珠上。增加气相沉积工艺进行时的温度通常导致所得同心层更为致密并且残留的未反应前体更少。如果使用溅射或等离子体辅助的化学气相沉积方法,则常需要最少程度地加热被涂覆的制品,但通常需要真空系统,并且如果涂覆粒状物质(例如小玻璃珠),则可能难以使用。

[0111] 通常,应选择这样的沉积方法:该沉积方法在足够低的温度下进行从而不会不利地降解透明珠。因此,利用基于水解的 APCVD 法在低于约 300°C (更典型为低于约 200°C) 的温度下实现光学干涉层的沉积。

[0112] 从四氯化物沉积的氧化钛和氧化钛-氧化硅层是特别可取的,并且在低温(例如在约 120°C 至约 160°C 之间)下通过 APCVD 容易地进行沉积。

[0113] 任何尺寸稳定、基本上球形的透明珠均可用作本发明中所使用的同心涂覆回射元件的芯。芯可以是无机物、聚合物或其他物质,前提条件是它们对于可见光的一种或多种波长(通常为所有波长)是基本透明的。在一些实施例中,芯的直径为约 20 至约 500 微米。在其它实施例中,芯的直径为约 50 至约 100 微米。也可以采用其他直径。

[0114] 适用于本发明的芯包含折射率为约 1.5 至约 2.5 (或更高)的材料(有利地为包含氧化硅的无机玻璃)。在一些实施例中,芯的折射率在约 1.7 至约 1.9 的范围内。取决于具体的期望应用以及同心光学干涉层的组成,芯还可具有更低的折射率值。例如,由于钠钙氧化硅玻璃(即窗玻璃)成本低廉并且非常容易得到,因此可有利地使用折射率低至约 1.50 的氧化硅玻璃回射元件作为芯。可任选地,芯还可包括着色剂。

[0115] 可用作芯的示例性材料包括多种玻璃中的任一种(例如诸如 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 之类的金属氧化物的混合物)。在其它实施例中,

芯可包括实心、透明、非玻璃质、陶瓷粒子,如在(例如)美国专利 No. 4, 564, 556 (Lange) 和 No. 4, 758, 469 (Lange) 中所述的那些,其公开内容以引用方式并入本文中。适于用作本发明的芯的市售玻璃回射元件包括得自 Flex-O-Lite, Inc. (Chesterfield, Mo) 的那些。

[0116] 示例性可用的着色剂包括过渡金属、染料和 / 或颜料,并且通常根据与所述芯的化学组成的相容性以及所使用的工艺条件来进行选择。

[0117] 根据本发明实际采用的同心光学干涉层可以是折射率不同于支撑所述层的芯的任何透明材料。在一些实施例中,同心光学干涉层应该足够平滑从而是光学透明的,同时还要坚韧,以使得光学干涉层不易碎裂或剥落。

[0118] 在实施例中,同心光学干涉层包含金属氧化物。用于同心光学干涉层的示例性金属氧化物包括氧化钛、氧化铝、氧化硅、氧化锡、氧化锆、氧化铋以及它们的混合氧化物。有利的是,光学干涉层包含下列物质中的一种:二氧化钛、二氧化硅、氧化铝或它们的组合。在一些实施例中,使用氧化钛和氧化钛 / 氧化硅层,因为它们容易沉积以形成耐用的层。

[0119] 具有各种光学干涉层厚度和回射颜色的部分回射元件可依次从反应器中取出。因此,可通过向反应器中加入大量珠,然后在连续涂覆运转过程中依次取出部分回射元件,来容易地获得一种、两种、三种或更多种多个回射元件,每种多个回射元件具有不同的回射颜色,共同构成回射变色色调。

[0120] 在一个实施例中,层沉积的进度可这样来监测:原位使用玻璃壁反应器或从反应器中取出,通过(例如)使用回射观察器(如美国专利 No. 3, 767, 291 (Johnson) 和 No. 3, 832, 038 (Johnson) 中所述的,其公开内容以引用方式并入本文中)在回射模式下对所述珠进行观察。可用于观察固有回射变色的珠和含有它们的制品的回射观察器也可容易地商购,例如,以商品名“3M VIEWER”购自 3M Company (St. Paul, Minnesota)。

[0121] 材料和制品

[0122] 上述回射元件可应用于或结合到具有增强的回射性质的多种制品(例如纤维、细丝和衣服)中的任一种。在一些实施例中,制品提供回射颜色。

[0123] 衣服的非限制性粒子包括安全背心(例如建筑工人用安全背心)、夹克、衬衫、安全帽、裤子、鞋子、跑步用衣着、骑车用衣着、运动鞋(例如跑步鞋)、其他运动服等。多个回射元件可以在衣服的表面(“衣服表面”)上设置在一个或多个区域中,例如各个区域提供在回射模式下观察时变得可见的图案或设计(或者图案或设计的一部分)。在一些实施例中,提供回射安全服,其包括附连至衣服表面的多个回射元件,并且因为入射光(例如,来自机动车前灯的光)被图案或设计中的回射元件回射而增强衣服穿戴者的可见性,从而提供安全功能。在一些实施例中,提供衣服表面,其包括设置在设计或图案中的回射元件,所述图案或设计可被认为是美学上吸引人的,同时还在回射模式下观察时呈现出增强的回射亮度。由于增强的回射亮度,这些设计或图案还提供至少次要安全功能。

[0124] 在本发明的实施例中,具有一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件首先附连至背衬或基底并被支撑在其上,以得到回射片材,继而可将其附连至衣服表面。在一些实施例中,回射元件以图案或设计的形式设置在基底上,所述图案或设计构成一个或多个区域,每个区域内的回射元件提供不同的回射性质。例如,可将回射元件施加至基底以提供明亮地回射的条纹状图案,并且可任选地提供回射颜色。取决于预期应用,可提供足够大的图案以在远处可分辨。

[0125] 当将回射片附连至衣服表面从而得到安全背心或类似的安全服时,在(例如)被机动车前灯照明时,条纹状图案明亮地回射,并且在很远处也可见。回射图案或设计可包括回射组件(例如,回射元件)和非回射组件的组合,使得所述图案或设计在环境或漫射照明下观察时具有初始外观,而在回射模式下观察时具有第二外观。在一些实施例中,回射元件可提供回射颜色。本领域技术人员应当理解,非回射组件也可被添加到背衬或基底,并且可包括(例如)常规着色剂(例如染料、颜料等),以在环境或漫射照明下观察时对所述设计或图案的至少一部分着色。

[0126] 回射元件的基底可由多种合适的材料中的任一种制成,只要基底材料适于包括在衣服中。合适的材料包括金属薄膜、聚合物膜、织造材料、针织材料、非织造材料等。在一些实施例中,回射元件粘结至膜(例如聚合物膜)的至少一个主表面。在一些实施例中,回射元件可用粘合剂来粘附至基底。在一些实施例中,回射元件至少部分地嵌入(进而附连至)聚合物膜的一个主表面,从而使所述元件附连至基底,使得每个回射元件的一部分在基底的主表面上方延伸。在一些实施例中,基底是包含一种或多种热塑性聚合物的膜。在一些实施例中,基底包含涂覆有聚合物的另一种材料。在上述实施例中,所述材料可以是非聚合物。在一个实施例中,合适的基底包括聚乙烯涂覆的纸片。在一些实施例中,基底包含至少部分交联的热固性聚合物。

[0127] 在回射元件可利用化学粘结剂或粘合剂直接附连至衣服表面的实施例中,合适的粘结剂或粘合剂可包含一种或多种聚合物、单体、低聚物等。用作粘结剂的合适的聚合物可包括(但不限于)有机溶剂可溶聚合物、水性聚合物分散体、辐射固化型聚合物以及它们的组合。

[0128] 有机溶剂可溶聚合物可包括聚氨酯、丙烯酸类聚合物、聚酰胺、它们的共聚物,以及它们的组合。市售的溶剂型聚氨酯可包括以商品名 PERMUTHANE 得自 Stahl USA (Peabody, MA) 的那些,例如在甲苯中的脂族聚氨酯 SU26-248。其他合适的聚氨酯可包括得自 B. F. Goodrich (Cleveland, OH) 的 Estanes, 例如 Estane 5715 和 5778; 以及得自 Huntsman polyurethanes (Ringwood, IL) 的 Morthanes, 例如 CA 118 和 CA237, 上述两种都是聚酯聚氨酯。其他合适的聚合物可包括以商品名 U-371 得自 NeoResins DSM 的那些。

[0129] 水性聚合物分散体的例子可包括聚氨酯、聚脲、聚丙烯酸类、聚醚、聚酯和它们的共聚物,以及它们的组合。合适的水分散体可包括:氨基甲酸酯,例如以商品名 NEOREZ 得自 DSM NeoResins (Wilmington, MA) 的那些,特别是 NEOREZ R-960 和 NEOREZ R-9699; 丙烯酸类树脂,例如以商品名 NEOCRYL 得自 DSM NeoResins 的那些,例如 NEOCRYL XK-90、NEOCRLYL XK-96 和 NEOCRYL XK-95; 以及丙烯酸氨基甲酸酯共聚物,例如以商品名 NEOPAC 得自 DSM NeoResins 的那些。其他水性氨基甲酸酯可包括得自 Stahl USA (Peabody, MA) 的 RU-077 和 RU-075。

[0130] 上面列出的聚合物还可部分或全部地交联以改善这些材料的洗涤耐久性。为了引发交联,聚合物粘结剂材料可包含增链剂和化学交联剂。交联剂的例子可包括:异氰酸酯,例如以商品名 DESMODUR 得自 Bayer AG (Pittsburg, PA) 的那些;氮丙啶交联剂,例如以商品名 CX-100 得自 DS M NeoResins 的那些以及以商品名 XR-2500 得自 Stahl USA 的那些。合适的增链剂可包括:碳二亚胺,例如以商品名 EX62-944 获得的那些;和三聚氰胺,例如以商品名 XR-9174 获得的那些,上述两种都得自 Stahl USA。

[0131] 合适的可交联的聚合物混料的例子包括自交联聚合物分散体,其中沉积的涂料在干燥时自交联以形成耐用涂覆层。自交联聚合物分散体通常含有侧基,所述侧基通过缩聚反应形成化学键,这在水蒸发时发生。自交联聚合物分散体有这样的优点:在不需要交联剂的情况下形成耐溶剂性的耐用粘结剂材料。自交联氨基甲酸酯分散体的例子可包括聚酯-氨基甲酸酯,其由可水解的甲硅烷基封端,并且含有增溶的磺酸官能团。这种聚酯-氨基甲酸酯在美国专利 No. 5,929,160 (Krepiski 等人) 中有所描述,其以引用方式全文并入本文。合适的自交联氨基甲酸酯分散体的其他例子可包括聚氨酯水性分散体,其含有羟基以实现自交联功能。合适的基于羟基的聚氨酯可包括依据美国专利公开 No. 2003/0199632 (Mazanek 等人) 中所述的方法制备的那些,将其以引用方式全文并入本文。合适的自交联氨基甲酸酯分散体的又一些其他例子可包括基于氧化干燥型多元醇的聚氨酯聚合物混杂分散体,例如美国专利 No. 6,462,127 (Ingrisch 等人) 中所公开的那些,将其以引用方式全文并入本文。

[0132] 市售自交联聚合物的例子包括以商品名“RHEOPLEX”和“ROVACE”销售的分散体,它们得自 Ex Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA),并且通常用作纺织物和非织造基底的粘结剂以用于保护施加至基底的颜色染料。示例性组合物包括商品“RHEOPLEX HA-12”(非离子型分散体,其玻璃化转变温度为约 19°C) 和“RHEOPLEX TR-407”(阴离子型分散体,其玻璃化转变温度为 34°C),所述两种都表现出良好的洗涤耐久性和耐化学性。市售自交联聚合物的另外的例子可包括商品名为“NEOREZ R-551”的聚醚基聚合物和商品名为“NEOCRYL XK-98”的丙烯酸乳状液聚合物,所述两种都来自 DSM NeoResins (Wilmington, MA)。

[0133] 辐射固化型聚合物的例子可包括 PCT 公开 No. WO 2007/070650 (Ylitalo 等人) 中所述的那些,将其以引用方式全文并入本文中。

[0134] 可用于使回射元件粘结至基底或衣服的合适的粘合剂的例子包括一种或多种基于丙烯酸酯、氨基甲酸酯、硅树脂、环氧树脂的粘合剂、橡胶基粘合剂(包括天然橡胶、聚异戊二烯、聚异丁烯和丁基橡胶、嵌段共聚物和热塑性橡胶),以及它们的组合。

[0135] 合适的丙烯酸酯的例子包括丙烯酸烷基酯单体的聚合物,所述单体为了让甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸 2-乙基-己基酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸己酯,以及它们的组合。市售的嵌段共聚物的例子包括以商品名“KRATON G-1657”得自 Kraton Polymers (Westhollow, TX) 的那些。

[0136] 合适的粘合剂材料的其他例子包括美国专利申请公开 No. 2003/0012936 (Draheim 等人) 中所述的那些。几种这种粘合剂材料可以商品名“8141”、“8142”和“8161”粘合剂购自 3M Company (St. Paul, MN)。

[0137] 在一些实施例中,粘合剂或粘结剂可包含聚合物基质,含有或不含可选的填料粒子,例如二氧化钛、滑石、碳酸钙以及上述物质的组合。在一些实施例中,可以使用填料粒子,所述填料粒子具有反射性质,并且可起到辅助反射器的作用,例如珍珠颜料、珠光颜料和镜面颜料。镜面颜料的例子包括钛酸云母颗粒。在粘结剂中添加反射颜料会是可取的,以增强制品的反射性质,并进一步增强本文所述的回射元件所提供的回射亮度。在上述实施例的方面中,使用着色粘合剂、颜料、染料或油墨可增强施加了回射元件的制品或衣服的

反射性质。在一些实施例中,可以使用荧光粘结材料来将回射元件固定到衣服表面,从而得到这样的表面:所述表面在漫射照明下是明亮地反射的,并且还是高回射的。

[0138] 在一些实施例中,粘合剂或粘结剂使用溶于适当溶剂中的光致变色染料来制备。将所得粘结剂涂覆到基底上以得到合适厚度(例如,10-100微米)的粘性层。将回射元件洒到粘结剂层上并被压入所述层中,以确保牢固粘结。过量的回射元件可从粘结剂表面上轻轻地刷掉,然后对所述粘结剂进行干燥或固化(例如,通过加热)。在所得制品中,回射元件以提供光致变色效应的方式粘结到衣服表面等,即在所得回射制品暴露于某些波长的光时,光致变色染料在暴露期间将改变颜色,而在移除光源时将恢复其初始颜色(或其无色状态)。当回射元件嵌入粘结剂中时,相关制品也将是回射的,并且在一些实施例中还将显示回射颜色。

[0139] 在粘合剂为衣服表面赋予颜色的实施例中,回射元件与着色剂(例如着色粘合剂,包括颜料、染料、油墨等)混合。回射元件与着色剂的混合物以单个步骤施加至基底,在一些实施例中,所述混合物用于通过将着色混合物施加(例如,印刷)到表面而在(例如)衣服表面上产生特定图像,例如公司名称、标志或徽标。可选择着色剂以提供在漫射或环境照明下清晰可见的最终图像,但是在回射模式下观察时,回射元件的存在改变了所述图像。在一些实施例中,回射元件不改变图像的整体颜色或形状,而是提供增强的回射亮度。在其它实施例中,在回射模式下观察时,回射元件提供回射颜色。

[0140] 尽管已经简要讨论了不同的方法,但是本发明并不限于将回射元件施加至基底、衣服表面等的任何特定方法。同心涂覆的回射元件可以使用多种方法中的任一种施加至基底。在一些实施例中,可以使用两步法,其中首先使用常规涂覆方法(例如刮涂法)或任何图案印刷法(例如丝网印刷法、橡胶板印刷法、凹版印刷法或喷墨印刷法)将粘合剂施加至基底。此后,可通过珠的灌涂(flood coating)或区域喷洒来将同心涂覆的回射元件珠施加至粘合剂。或者,可以使用一步涂覆法,其中将同心涂覆的回射元件与粘合剂混合,然后使用合适的涂覆方法(例如辊涂法、刮涂法、凹版涂覆法等)以单个涂覆步骤施加至基底。

[0141] 如上所述,回射元件可被布置在基底中或基底上以得到回射片材,可将所述回射片材施加到衣服表面。除了回射元件之外,回射片材可整合有一个或多个辅助反射器(例如薄膜金属反射器),以得到(例如)在环境或漫射照明下以及在非回射几何条件下观察时具有金属外观的衣服表面。这种辅助反射器被布置在基底上,使得其位于回射元件后面(例如,在基底表面与回射元件之间),以使光从回射片材表面反射回来。利用辅助反射器的其他构造也涵盖在本发明的范围内。

[0142] 在本发明的一些实施例中,可首先将包括一个或多个完整同心涂覆的光学干涉层的回射元件整合到衣服的组件中。继而,可将所述组件包括在衣服表面中。在一些实施例中,提供单独的纤维,其包括具有一个或多个同心涂覆的光学干涉层的多个回射元件,所述回射元件沿着细长纤维体的长度的至少一部分附连,从而得到回射纤维。回射纤维可如下制备:沿着常规纤维的长度的至少一部分涂覆或施加粘合剂材料,此后将回射元件施加至被粘合剂涂覆的纤维,从而得到回射纤维,所述回射纤维适合于(例如)包括在衣服表面、或织物(例如,非织造材料、织造材料、针织材料等)中,或者包括在多种附属物件(例如耳环、鞋带、颈链和手链)中的任一种中。在上述纤维的一些实施例中,所述粘合剂是丙烯酸类压敏粘合剂,所述纤维是聚酯线。

[0143] 在其它实施例中,包括一个或多个完整同心光学干涉层的回射元件被整合到由中空透明管状构件构成的细丝状构造(“细丝”)中,在所述构件内提供具有足够内部容积的内部空间,以在其中容纳多个回射元件。所述管状构件可具有任何所需的长度,并且具有足够的宽度以适应单个回射元件的宽度。在一些实施例中,管状构件的宽度大致等于或仅稍宽于单个回射元件的宽度,使得管状构件内的回射元件按照单个元件列堆叠,一个堆叠在另一个顶部。在一些实施例中,管状构件的内部宽度为各个回射元件的宽度的倍数,以适应回射元件管状列,所述回射元件管状列的宽度是单个回射元件的宽度的至少两倍,在一些实施例中是回射元件宽度的 5 倍以上,在一些实施例中是回射元件宽度的 10 倍以上,在一些实施例中是回射元件宽度的 20 倍以上,在一些实施例中是回射元件宽度的 30 倍以上。在一些实施例中,管状构件的内径在约 45 至约 70 微米之间,外径在约 65 至约 100 微米之间。成品细丝将显示增强的回射光强度。在一些实施例中,在回射模式下观察细丝时,同心涂覆的回射元件将提供一种或多种回射颜色。上述回射细丝适于(例如)包括在衣服表面、或织物(例如,非织造材料、织造材料、针织材料等)中,或者包括在多种附属物件(例如耳环、鞋带、颈链和手链)中的任一种中。

[0144] 以下非限制性实例示出本发明的具体实施例。

[0145] 实例

[0146] 采用以下标准工序。

[0147] 工序 A:回射元件的制备

[0148] 具有完整同心光学干涉层的回射元件通过使用常压化学气相沉积法(APCVD)在透明珠芯上沉积金属氧化物(氧化钛或氧化硅)涂层来形成,这类似于美国专利 No. 5,673,148(Morris 等人)中所述,将其公开内容以引用方式并入本文中。反应器的内径为 30mm。初始加入的透明珠芯重量为 60g。对于氧化硅涂层,反应温度设定为 40℃,而使用 140℃的反应温度来沉积氧化钛涂层。通过将反应器浸入保持在恒温下的受热油浴中来控制所需的反应温度。使用通过玻璃粉反应器基部引入反应器中的氮气流来对珠床进行流化。一旦实现令人满意的流化,就利用穿过水鼓泡器的氮气载气流通过基部玻璃粉将水蒸气引入反应器中。通过使氮气载气穿过含有纯液态前体的鼓泡器而使金属氧化物前体化合物(SiCl_4 或 TiCl_4) 气化,然后将气化的化合物通过向下延伸到流化的珠床中的玻璃管而引入反应器中。

[0149] 对于具有多个涂层的回射元件,通过针对每个附加完整同心光学干涉层重复所述工序来沉积所述附加层。

[0150] 针对氧化硅和氧化钛涂层,载有反应物的载气的流速以及反应温度记录在表 1 中。

[0151] 表 1

涂层类型	反应温度(℃)	前体	前体鼓泡器流	水鼓泡器流速	额外氮气流速
			速(cc/min)	(cc/min)	(cc/min)
SiO_2	40	SiCl_4	40	600	500
TiO_2	140	TiCl_4	600	600	500

[0153] 在某些情况下,通过改变涂覆时间来制得不同涂层厚度的样品。这通过在不同的时间从反应器中取出少量的回射元件来实现。涂覆速率如下确定:使在已知涂层沉积时间从反应器中取样的某些同心涂覆的玻璃回射元件断裂,然后使用扫描电镜来检查碎片以直接测定涂层厚度。随后,从已知的涂覆时间和涂覆速率来计算同心涂层的厚度。对于氧化硅涂层,涂覆速率通常为约 $\sim 2\text{nm/min}$;对于氧化钛涂层,涂覆速率通常为约 $\sim 5\text{nm/min}$ 。

[0154] 工序 B:斑片亮度 (Patch Brightness)

[0155] 回射亮度的测定包括回射元件层的回射系数 (Ra) 的“斑片亮度”测定。进行透明斑片亮度以及白色斑片亮度测定。本文中,透明斑片亮度结果称为“Ra (CP)”,白色斑片亮度结果被称为“Ra (WP)”。在任一种情况下,通过将回射元件洒在粘合带来制备回射元件层,然后将所述构造置于回射亮度计下。对于透明斑片亮度,样品构造如下制备:使回射元件部分地嵌入粘合剂透明带 (3M Scotch 375 透明带) 中,然后将所述带置于具有深色 (黑色) 背景的纸张上。白色斑片亮度样品构造如下制备:使回射元件部分地嵌入粘合剂带中,其中所述粘合剂被氧化钛着色以赋予白颜色。通常,回射元件嵌入为使得回射元件直径的 $< 50\%$ 陷入粘合剂中。对于每种斑片亮度构造, $R_a (\text{Cd/m}^2/\text{lux})$ 根据 ASTM 标准 E 809-94a 的工序 B 中所确立的工序来确定,在 -4.0 度入射角和 0.2 度观察角下测定。用于这些测定过程的光度计 (photometer) 在美国防卫性公告 (U. S. Defensive Publication) No. T987, 003 中有所描述。

[0156] 工序 C:颜色测定

[0157] 通过使用光谱仪 (MultiSpec Series System, 具有 MCS UV-NIR 光谱仪、50 瓦的卤素光源和分支光纤探针,购自 Tec5 AG, Oberursol, Germany) 测定颜色坐标来量化回射颜色或回射变色效应。同心涂覆的回射元件部分地嵌入市售的粘合剂 (3M Scotch 375 透明胶带) 中。嵌入的回射元件被置于光纤探针下方约 $\sim 5\text{mm}$ 距离处,并且使用黑色背景在 300nm – 1050nm 波长范围内进行光谱测定。使用前表面反射镜作为基准,所有测定均被归一化。利用 (具有颜色模块的 MultiSpec®Pro 软件,购自 Tec5 AG, Oberursol, Germany) 从反射谱计算色品坐标。如本文中具体所述,测定根据某些比较例和某些实例制备的回射元件的颜色坐标。参考 CIE 色品图 (1931 版) 以及标准黑体曲线。所述黑体曲线在大约 4800K 至 7500K 之间穿过白色。这些温度下的对应颜色坐标为 $(0.353, 0.363)$ 和 $(0.299, 0.317)$ 。在回射下呈现很少或没有可见颜色的回射元件的测定结果落在 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射曲线的 0.01 内。应该指出的是, (x, y) 坐标对应于对原始 1931 坐标的 1964 10 度视场修改。CIE 图和黑体辐射曲线在 Zukauskas 等人的 Introduction to Solid State Lighting, John Wiley and Sons (2002); 第 2 章 (Vision, Photometry, and Colorimetry), 第 7–15 页中有所描述。

[0158] 比较例 1 和实例 2-44

[0159] 在比较例 1 和实例 2-44 的制备中使用的珠芯在本文中称为 I 型珠芯,其为透明玻璃珠,折射率为约 1.93,平均直径为约 $60\mu\text{m}$,按重量计大致组成为 42.5% 的 TiO_2 、 29.4% 的 BaO 、 14.9% 的 SiO_2 、 8.5% 的 Na_2O 、 3.3% 的 B_2O_3 和 1.4% K_2 。比较例 1 是未涂覆的 I 型珠芯。实例 2-44 根据上述工序 A 制备,并且具有单个完整同心干涉层。对于实例 2-25,所述单个完整同心干涉层为氧化硅,而实例 26-44 具有氧化钛的单个完整同心干涉层。涂覆时间、计算的涂层厚度以及使用所述珠芯制成的透明斑片构造的回射亮度 (Ra) 记录在表 2

中。

[0160] 表 2

[0161]

样品	涂层材料	涂覆时间 (min)	估计的涂层厚度度 (nm)	Ra (CP)
比较例 1	无	未涂覆	未涂覆	7.7
实例 2	SiO ₂	18	36	9.76
实例 3	SiO ₂	22	44	10.5
实例 4	SiO ₂	26	52	11.7
实例 5	SiO ₂	31	62	12.8
实例 6	SiO ₂	34	68	13.5
实例 7	SiO ₂	37	74	14.4
实例 8	SiO ₂	40	80	15.1
实例 9	SiO ₂	44	88	16.1
实例 10	SiO ₂	48	96	17
实例 11	SiO ₂	52	104	17.5
实例 12	SiO ₂	55	110	17.1
实例 13	SiO ₂	58	116	17
实例 14	SiO ₂	61	122	15.3
实例 15	SiO ₂	63	126	14.7
实例 16	SiO ₂	65	130	13.2
实例 17	SiO ₂	67	134	12.3
实例 18	SiO ₂	69	138	11.1
实例 19	SiO ₂	71	142	10.2
实例 20	SiO ₂	73	146	9.3

实例 21	SiO ₂	76	152	8.6
实例 22	SiO ₂	78	156	82
实例 23	SiO ₂	81	162	8.16
实例 24	SiO ₂	84	168	855
实例 25	SiO ₂	88	176	9.3
实例 26	TiO ₂	6	30	18.5
实例 27	TiO ₂	10	50	26.7
实例 28	TiO ₂	13	65	30.1
实例 29	TiO ₂	19	95	27.9
实例 30	TiO ₂	22	110	22.7
实例 31	TiO ₂	26	130	13.9
实例 32	TiO ₂	30	150	16.1
实例 33	TiO ₂	32	160	17.5
实例 34	TiO ₂	38	190	21.3
实例 35	TiO ₂	40	200	21.1
实例 36	TiO ₂	42	210	17.9
实例 37	TiO ₂	45	225	17.7
实例 38	TiO ₂	48	240	17.8
实例 39	TiO ₂	50	250	18.1
实例 40	TiO ₂	53	265	17.7
实例 41	TiO ₂	55	275	18.4
实例 42	TiO ₂	58	290	17.6
实例 43	TiO ₂	60	300	18.6

实例 44	TiO ₂	65	325	18.6
-------	------------------	----	-----	------

[0162] 根据工序 C 评价比较例 1 以及实例 6、9、11 和 13 的回射颜色。表 2A 列出了颜色坐标、观察到的颜色、距 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射曲线的距离,以及 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射曲线上的最近点的坐标。标号“L/N”是指观察到很少或没有观察到颜色。

[0163] 表 2A

[0164]	样品	色品坐标测量值 (x, y)	观察到的 颜色	距 4800K 至 7500K 之间的 黑体辐射曲线的距 离	在 4800K 至 7500K 之间的 黑体曲线上的最近点 (x, y)
	比较例 1	0.327, 0.34	L/N	0.0018	0.326, 0.341
	实例 6	0.318, 0.334	L/N	0.0004	0.318, 0.334
	实例 9	0.331, 0.346	L/N	0.0012	0.332, 0.347
	实例 11	0.341, 0.355	L/N	0.001	0.342, 0.355
	实例 13	0.344, 0.356	L/N	0.0007	0.344, 0.357

[0165] 实例 45-69

[0166] 实例 45-69 采用 I 型珠芯。根据工序 A 制备涂覆的回射元件,使得涂覆的回射元件包括两个同心光学干涉层。使用 I 型珠芯制备实例 45-60,该珠芯涂覆有氧化硅的靠内或第一光学干涉层以及氧化钛的靠外或第二光学干涉层。用 I 型珠芯来制备实例 61-69,并涂覆氧化钛的靠内或第一光学干涉层,以及氧化硅的靠外或第二光学干涉层。涂层材料、厚度和透明斑片构造的回射亮度 (Ra) 记录在表 3 中。

[0167] 表 3

[0168]

实例	内层涂层材料	估计的内层厚度 (nm)	外层涂层材料	估计的外层厚度 (nm)	Ra (CP)
45	SiO ₂	110	TiO ₂	30	46.1
46	SiO ₂	110	TiO ₂	50	56.4
47	SiO ₂	110	TiO ₂	60	58.4
48	SiO ₂	110	TiO ₂	80	56.7
49	SiO ₂	110	TiO ₂	100	56.6
50	SiO ₂	110	TiO ₂	125	51
51	SiO ₂	110	TiO ₂	150	42
52	SiO ₂	110	TiO ₂	165	35.2
53	SiO ₂	110	TiO ₂	180	32.7
54	SiO ₂	110	TiO ₂	200	35.9
55	SiO ₂	110	TiO ₂	215	41.7
56	SiO ₂	40	TiO ₂	50	31.2
57	SiO ₂	40	TiO ₂	75	42.4
58	SiO ₂	40	TiO ₂	100	44.4
59	SiO ₂	40	TiO ₂	125	28.5
60	SiO ₂	40	TiO ₂	135	27.1
61	TiO ₂	60	SiO ₂	40	40.1
62	TiO ₂	60	SiO ₂	50	45.4
63	TiO ₂	60	SiO ₂	60	49.4
64	TiO ₂	60	SiO ₂	70	51.6
65	TiO ₂	60	SiO ₂	80	51.3
66	TiO ₂	60	SiO ₂	90	47.1
67	TiO ₂	60	SiO ₂	100	43.8
68	TiO ₂	60	SiO ₂	110	37.4
69	TiO ₂	60	SiO ₂	120	26.1

[0169] 根据工序 C 评价实例 45、47、49、50、52、54 和 55 的回射颜色。表 3A 列出了颜色坐标、观察到的颜色、距 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射曲线的距离,以及 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射曲线上的最近点的坐标。标号“L/N”是指观察到很少或没有观察到颜色。

[0170] 表 3A

实例	色品坐标测量值 (x, y)	观察到的 颜色	距 4800K 至 7500K 之 间的黑体辐射曲线的 距离	在 4800K 至 7500K 之间的黑 体曲线上的最近点 (x, y)
45	0.322, 0.347	L/N	0.0068	0.326, 0.341
47	0.343, 0.358	L/N	0.0017	0.344, 0.357
49	0.365, 0.382	浅黄色	0.0225	0.353, 0.363
50	0.384, 0.393	黄色	0.0431	0.353, 0.363
52	0.34, 0.312	紫色	0.0314	0.32, 0.336
54	0.292, 0.332	浅蓝色	0.0158	0.302, 0.320
55	0.313, 0.363	浅绿色	0.0248	0.33, 0.345

[0172] 实例 70-80

[0173] 实例 70-80 采用 I 型珠芯以及与实例 1-44 的制备所用相同的涂层材料。根据工序 A 制备涂覆的回射元件,使得实例 70-80 包括三个完整同心干涉层。涂层材料、厚度和透明斑片构造的回射亮度 (Ra) 记录在表 4 中。

[0174] 表 4

实例	内层	内层厚 度(nm)	第二层	第二层厚度 (nm)	外层	外层厚度 (nm)	Ra (CP)
70	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	32	63
71	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	52	79.1
72	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	72	102
73	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	92	113
74	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	98	113
75	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	106	109
76	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	112	102
77	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	116	95.1
78	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	10	24
79	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	20	26.9
80	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	36	31.1

[0176] 根据工序 C 评价实例 70 和 72-75 的回射颜色。表 4A 列出了颜色坐标、观察到的颜色、距 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射曲线的距离,以及 4800K 至 7500K 之间的黑体辐射

曲线上的最近点的坐标。标号“L/N”是指观察到很少或没有观察到颜色。

[0177] 表 4A

[0178]

实例	色品坐标测定 (x, y)	观察到的 颜色	距 4800K 至 7500K 之间 的黑体辐射曲线的距离	在 4800K 至 7500K 之间的黑 体曲线上的最近点 (x, y)
70	0.332, 0.352	L/N	0.0042	0.334, 0.348
72	0.341, 0.372	浅黄色	0.0138	0.35, 0.362
73	0.371, 0.394	黄色	0.036	0.353, 0.363
74	0.385, 0.399	橙黄色	0.0487	0.353, 0.363
75	0.4, 0.394	橙色	0.057	0.353, 0.363

[0179] 比较例 81 和实例 82-104

[0180] 分别按照与比较例 1 以及实例 2-15 和 45-53 相同的方式制备比较例 81 和实例 82-104。观察并记录这些涂覆的回射元件的回射颜色。通过经回射观察器（以商品名“3M VIEWER”购自 3M Company, St. Paul, Minnesota）观察来确定观察到的回射颜色。将回射元件层部分地嵌入聚合物粘合剂（3M Scotch 375 透明带）中，以确定透明斑片亮度。表 5 汇总了样品的构造、观察到的回射颜色以及透明斑片亮度。

[0181] 表 5

[0182]

样品	内层	内层厚度 (nm)	外层	外层厚度 (nm)	Ra (CP)	透明斑片构造 的回射颜色
比较例 81	未涂覆	未涂覆	未涂覆	未涂覆	7.7	L/N
实例 82	SiO ₂	36	无	0	9.76	L/N
实例 83	SiO ₂	44	无	0	10.5	L/N
实例 84	SiO ₂	52	无	0	11.7	L/N
实例 85	SiO ₂	62	无	0	12.8	L/N
实例 86	SiO ₂	68	无	0	13.5	L/N
实例 87	SiO ₂	74	无	0	14.4	L/N
实例 88	SiO ₂	80	无	0	15.1	橙色
实例 89	SiO ₂	88	无	0	16.1	赭色
实例 90	SiO ₂	96	无	0	17	紫色
实例 91	SiO ₂	104	无	0	17.5	紫罗兰色
实例 92	SiO ₂	110	无	0	17.1	蓝紫色
实例 93	SiO ₂	116	无	0	17	蓝色
实例 94	SiO ₂	122	无	0	15.3	蓝色
实例 95	SiO ₂	126	无	0	14.7	蓝绿色
实例 96	SiO ₂	110	TiO ₂	30	46.1	L/N
实例 97	SiO ₂	110	TiO ₂	50	56.4	L/N
实例 98	SiO ₂	110	TiO ₂	60	58.4	L/N
实例 99	SiO ₂	110	TiO ₂	80	56.7	L/N
实例 100	SiO ₂	110	TiO ₂	100	56.6	奶黄色
实例 101	SiO ₂	110	TiO ₂	125	51	黄色
实例 102	SiO ₂	110	TiO ₂	165	35.2	红色
实例 103	SiO ₂	110	TiO ₂	180	32.7	紫色
实例 104	SiO ₂	110	TiO ₂	215	35.9	紫罗兰色

[0183] *L/N- 在回射中观察到很少或没有观察到颜色

[0184] 比较例 105 和实例 106-110

[0185] 对于若干先前描述的涂覆的回射元件样品进行白色斑片亮度测定。表 6 汇总了这些样品的涂覆的回射元件的构造以及白色斑片亮度。

[0186] 表 6

[0187]

样品	如以下实例 涂覆	层顺序	外层涂层材 料	估计的外层 厚度(nm)	Ra (WP)
比较例 105	1	无	未涂覆	未涂覆	18.1
实例 106	11	SiO ₂	SiO ₂	104	23.6
实例 107	28	TiO ₂	TiO ₂	150	40.1
实例 108	47	SiO ₂ , TiO ₂	TiO ₂	60	67
实例 109	73	SiO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	SiO ₂	98	114
实例 110	80	SiO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	SiO ₂	36	33

[0188] 比较例 111 和实例 112-123

[0189] 根据美国专利 No. 6, 245, 700 中所述的方法制备玻璃-陶瓷珠芯。II 型珠芯的组成为 12.0% 的 ZrO_2 、29.5% 的 Al_2O_3 、16.2% 的 SiO_2 、28.0% 的 TiO_2 、4.8% 的 MgO 、9.5% 的 CaO (重量%), 其折射率为约 1.89, 平均直径为约 60 μm 。根据工序 A 使用单层 SiO_2 或 TiO_2 涂覆珠芯。涂覆的回射元件的构造以及透明斑片亮度和白色斑片亮度测定均记录在表 7 中。

[0190] 表 7

[0191]

样品	涂层材料	估计的涂层厚度 (nm)	Ra (CP)	Ra (WP)
比较例 111	未涂覆	未涂覆	3.1	15.2
实例 112	SiO_2	20	5.6	16.8
实例 113	SiO_2	36	4.71	16.2
实例 114	SiO_2	50	5.08	16.1
实例 115	SiO_2	64	5.45	16.4
实例 116	SiO_2	78	5.6	16.3
实例 117	SiO_2	92	5.7	17.6
实例 118	SiO_2	106	6.22	16.3
实例 119	TiO_2	40	11	193
实例 120	TiO_2	65	14.4	21.4
实例 121	TiO_2	95	12.1	23
实例 122	TiO_2	120	6.5	17.6
实例 123	TiO_2	150	6.4	16.8

[0192] 比较例 139 和实例 140-160

[0193] 根据美国专利 6, 245, 700 中所述的方法制备称为 III 型的珠芯。III 型珠芯由玻璃-陶瓷材料制成, 按重量计其组成为 61.3% 的 TiO_2 、7.6% 的 ZrO_2 、29.1% 的 La_2O_3 、2% 的 ZnO , 其 RI 为约 ~ 2.4, 平均直径为约 60 μm 。根据工序 A 使用单层 SiO_2 或 TiO_2 涂层涂覆珠芯。通过用水覆盖斑片表面来记录透明斑片亮度和白色斑片亮度的测定值。涂层材料、涂层厚度以及润湿的白色斑片的亮度和润湿的透明斑片的亮度的测定值汇总于表 8 中。

[0194] 表 8

[0195]

样品	涂层材料	涂层厚度 (nm)	润湿的 Ra (CP)	润湿第 Ra (WP)
比较例 139	未涂覆	0	3.91	11.4
实例 140	SiO ₂	36	4.8	11.5
实例 141	SiO ₂	48	5.03	12.2
实例 142	SiO ₂	60	5.3	
实例 143	SiO ₂	72	5.83	13.6
实例 144	SiO ₂	84	6.04	
实例 145	SiO ₂	96	6.48	13.4
实例 146	SiO ₂	108	6.54	135
实例 147	SiO ₂	120	6.7	12.9
实例 148	SiO ₂	132	5.7	
实例 149	SiO ₂	144	6.09	
实例 150	SiO ₂	156	5.44	
实例 151	SiO ₂	168	5.1	
实例 152	SiO ₂	180	4.5	
实例 153	TiO ₂	30	4.12	11
实例 154	TiO ₂	60	3.7	9.51
实例 155	TiO ₂	90	2.73	11.7
实例 156	TiO ₂	120	2.79	10.7
实例 157	TiO ₂	162	3.6	11.6
实例 158	TiO ₂	198	4.6	10.9
实例 159	TiO ₂	240	3.75	
实例 160	TiO ₂	288	3.1	

[0196] 实例 161

[0197] 根据工序 A 在 III 型珠芯上沉积三个完整同心光学干涉层。表 9 汇总了涂层材料、涂层厚度以及白色斑片亮度和透明斑片亮度的测定值。白色斑片亮度和透明斑片亮度的测定值如实例 139-160 中一样是在润湿条件下做出的。

[0198] 表 9

[0199]

	内层涂层	内层厚度	第二层涂	第二层厚度	外层涂层	外层厚度	润湿的 Ra	润湿的 Ra
实例	材料	(nm)	层材料	(nm)	材料	(nm)	(CP)	(WP)
161	SiO ₂	120	TiO ₂	60	SiO ₂	110	11.3	17.2

[0200] 已经详细描述了本发明的实施例。本领域技术人员应当理解,本发明不限于描述的实施例,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以对这些实施例进行各种变化和修改。

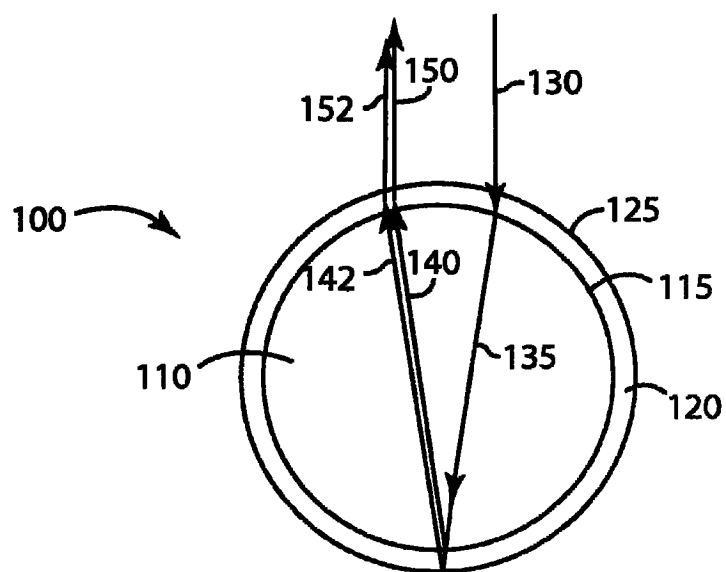


图 1

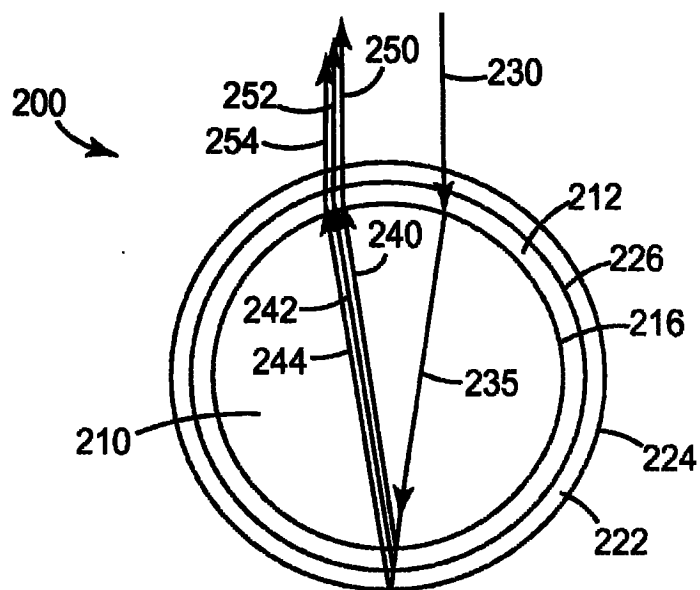


图 2

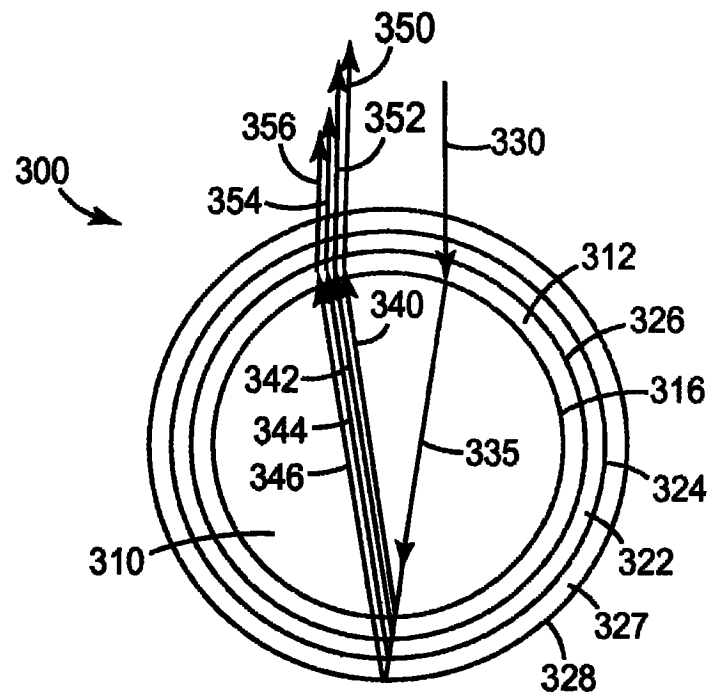


图 3

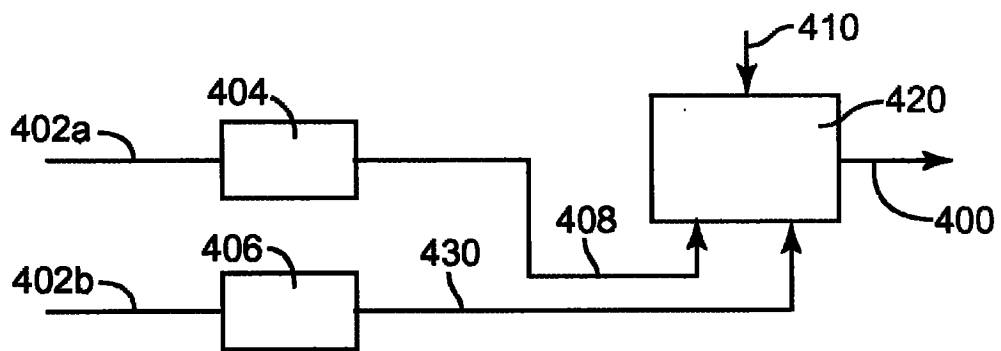


图 4