

[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 200580045261.4

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100593126C

[22] 申请日 2005.12.6

[21] 申请号 200580045261.4

[30] 优先权

[32] 2004.12.28 [33] US [31] 11/023,857

[86] 国际申请 PCT/US2005/044218 2005.12.6

[87] 国际公布 WO2006/071478 英 2006.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.28

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 切斯特·A·小·培根

塞思·M·柯克 摩西·M·戴维

迈克尔·D·柯伦斯

奥塞·A·奥乌苏

[56] 参考文献

CN1226853A 1999.8.25

CN1324877A 2001.12.5

US3222204 1965.12.7

US6350035B1 2002.2.26

US2001/0008679A1 2001.7.19

US2002/0090515A1 2002.7.11

US6767102B1 2004.7.27

US6350034B1 2002.2.26

审查员 董春艳

[74] 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司

代理人 丁业平 张天舒

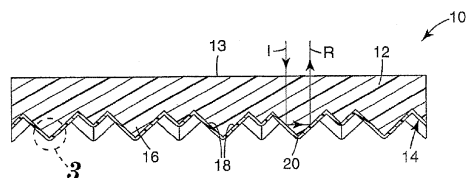
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 4 页

[54] 发明名称

棱镜式逆向反射制品和方法

[57] 摘要

一种棱镜式逆向反射制品，其具有透明的主体部分和内反射式立体角光学元件层，所述光学元件具有暴露于外界空气的背表面，该背表面的至少一部分比位于该背表面下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油。该制品可以通过下述方式来制备：提供透明的主体部分，该主体部分具有暴露于外界空气的内反射式立体角光学元件层；对所述立体角元件中的至少一部分进行处理或者涂敷，以使经过所述处理或所述涂敷的所述部分比位于该部分下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油；以及使得经过所述处理或所述涂敷的所述部分暴露于外界空气中。



1. 一种棱镜式逆向反射制品，该逆向反射制品具有透明的主体部分和内反射式立体角光学元件层，所述光学元件具有暴露于外界空气的背表面，该背表面的至少一部分比位于该背表面下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油，其中所述内反射式立体角光学元件主要由于位于立体角元件上的空气界面使得入射光反射回该元件并穿过该元件，并且所述暴露于外界空气的背表面与环境空气接触。

2. 根据权利要求 1 的逆向反射制品，其中所述的立体角光学元件背表面至少部分由透明的共形涂层形成。

3. 根据权利要求 2 的逆向反射制品，其中，所述立体角元件具有一定的特征高度，并且，所述涂层的厚度小于所述立体角光学元件的特征高度的 10%。

4. 根据权利要求 1 的逆向反射制品，其中，水和矿物油中的至少一者在被施加到所述立体角光学元件上的时候会形成珠状而不是铺展开。

5. 根据权利要求 1 的逆向反射制品，该逆向反射制品具有这样一种立体角光学元件，与位于所述暴露表面下面的所述立体角光学元件相比较，所述立体角元件的所述暴露表面具有数目较多的氟原子或者硅原子。

6. 一种棱镜式逆向反射制品，该逆向反射制品具有透明的主体部分和内反射式立体角光学元件层，所述光学元件至少部分被基本上共形的暴露于外界空气的透明涂层覆盖，从而使得所述元件在暴露于水或油或这二者中时的逆向反射损失减少，其中所述内反射式立体角

光学元件主要由于位于立体角元件上的空气界面使得入射光反射回该元件并穿过该元件，并且所述基本上共形的暴露于外界空气的透明涂层与环境空气接触。

7. 根据权利要求 1 或 6 的逆向反射制品，该逆向反射制品还具有支承体，所述逆向反射制品以所述立体角光学元件暴露于外界空气中的方式被安装在该支承体上。

8. 根据权利要求 7 的逆向反射制品，其中所述支承体包括织物。

9. 一种用于制造棱镜式逆向反射制品的方法，该方法包括以下步骤：提供透明的主体部分，该主体部分具有暴露于外界空气的内反射式立体角光学元件层，该暴露于外界空气的内反射式立体角光学元件主要由于位于立体角元件上的空气界面使得入射光反射回该元件并穿过该元件；对所述立体角光学元件中的至少一部分进行处理或者涂敷，以使经过所述处理或所述涂敷的所述部分比位于该部分下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油；以及使得经过所述处理或所述涂敷的所述部分暴露于外界空气中，其中使得经过所述处理或所述涂敷的所述部分暴露于外界空气中包括使得经过所述处理或所述涂敷的所述部分与环境空气接触。

10. 根据权利要求 9 的方法，该方法包括在使用等离子体、辉光放电或者电晕放电的条件下用氟气、氟原子或者硅原子来处理所述立体角光学元件的步骤。

11. 根据权利要求 10 的方法，该方法包括用全氟烷烃处理所述立体角光学元件的步骤。

12. 根据权利要求 10 的方法，该方法包括用硅烷处理所述立体角光学元件的步骤。

13. 根据权利要求 9 的方法,该方法还包括以将所述立体角光学元件暴露于外界空气中的方式将所述制品安装在支承体上的步骤。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中,所述支承体包括织物。

棱镜式逆向反射制品和方法

技术领域

本公开涉及一种在包括鞋袜、服装、标志和路面标记的应用中使用的棱镜式逆向反射制品。

背景技术

棱镜式逆向反射制品通常利用大量的立体角光学元件来使入射光逆向反射。立体角光学元件从刚性或挠性的透明的主体部分突出出来。入射光从前表面进入该制品、穿过主体部分、被立体角元件的小平面内反射、返回而穿过主体部分、然后从前表面射出并且朝光源的方向返回。当立体角元件被折射率较低的介质（例如，空气）包围时，会按照全内反射的方式在立体角的小平面上发生反射；或者，当立体角元件被覆有合适的反射结构（例如气相沉积的铝涂层或者折射率失配的多层薄膜涂层）时，会按照镜面反射的方式在立体角的小平面上发生反射。各种棱镜式逆向反射制品及其制备在下述专利文献中有所提及或者有所公开，所述专利文献例如为美国专利 No. 3,684,348、3,689,346、3,712,706、3,811,983、3,817,596、3,830,682、3,975,083、4,025,159、4,202,600、4,243,618、4,332,847、4,349,598、4,576,850、4,588,258、4,618,518、4,672,089、4,775,219、4,801,193、4,895,428、4,938,563、5,069,577、5,138,488、5,213,872、5,229,882、5,236,751、5,264,063、5,376,431、5,415,911、5,450,235、5,491,586、5,512,219、5,557,836、5,558,740、5,564,870、5,592,330、5,600,484、5,614,286、5,637,173、5,648,145、5,691,846、5,831,766、5,888,618、5,930,041、5,939,182、6,015,214、6,132,861、6,172,810 B1、6,191,200 B1、6,258,443 B1、6,265,061 B1、6,274,221 B2、6,350,035 B1、6,503,564 B1、6,685,323 B1、6,802,616 B2、6,815,043 B2、6,817,724 B2、美国专利申请公开 No. US 2003/0170426 A1 和 US 2003/0198814 A1、以及国际申请 No.

WO 97/31357。

具有微结构化的层或者区域的各种其它的制品在下述专利文献中有所提及或者有所公开，所述专利文献例如为美国专利 No. 4,609,587、609,587、4,755,425、5,073,404、5,508,084、5,559,634、5,812,317、6,127,020、6,386,699 B1、6,541,591 B2、6,582,759 B1、6,590,711 B1、6,649,249 B1、6,632,508 B1、6,660,389 B2、6,734,227 B2、6,815,040 B2、6,905,754、美国专利申请公开 No. US 2003/0134949 A1 和 US 2003/0235678 A1、国际申请 No. WO 99/57185、以及日本专利申请公开 No. 08-309929。

发明概述

关于其中立体角元件被折射率较低的介质包围的棱镜式逆向反射制品，背覆膜或者其它大体上非渗透性的结构通常被密封或者粘附在多个立体角元件中的一部分上，从而使得剩余的立体角元件被由立体角元件、背覆膜和密封结构所形成的腔或室内的介质包围。例如，图 6 示出现有技术的棱镜式逆向反射制品 150，其具有前表面 152、主体部分 154、被空气包围的立体角元件 156 和背覆膜 158。背覆膜 158 与立体角元件 160 在密封腿（seal leg）162 处热熔接。室或者腔 164 中的空气在那些被空气包围的立体角元件上形成低折射率介质界面，并且使得可以在立体角元件 156 的小平面（例如小平面 166 和 168）上发生全内反射。室 164 和背覆膜 158 将立体角元件与水分、灰尘或者其它污染物隔开，并且有助于保持逆向反射性。然而，背覆膜 158 使得制品 150 的重量和成本明显地增加，而且，密封腿 162 使得可用于逆向反射的立体角元件的数目减少。

在要求挠性的实施方案（例如，反射性鞋袜或者服装应用、或者成卷的标志）中，主体部分 154 和背覆膜 158 通常由这样一种薄膜制成，与立体角元件的材料相比，该薄膜比较柔软而且挠性较好。然而，即使当背覆膜 158 的挠性相当好的时候，它的存在也会明显地增加制品 150 的总体刚性。

可以不用背覆膜 158。然而，当暴露的立体角元件变湿或者被污

染时，所得到的逆向反射制品会丧失其大部分或者全部的逆向反射性。这在户外、运动服装、防火和水下应用中尤其会造成一些问题。

通过采用暴露于外界空气的内反射式立体角光学元件、并且使立体角元件的暴露于外界空气的表面的至少一部分比位于该部分下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油，就可以不用背覆膜（从而降低成本、重量、刚性、以及由于密封腿的形成而产生的逆向反射损失），并且，在潮湿的条件、脏的条件、或者既潮湿又脏的条件下可以至少部分保持逆向反射性。由此，在一个方面，本公开提供一种棱镜式逆向反射制品，该逆向反射制品具有透明的主体部分和内反射式立体角光学元件层，该内反射式立体角光学元件层具有暴露于外界空气的背表面，该背表面的至少一部分比位于该背表面下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油。

在另一个方面中，本公开提供一种棱镜式逆向反射制品，该逆向反射制品具有透明的主体部分和内反射式立体角光学元件层，其中，所述光学元件至少部分被基本上共形的暴露于外界空气的透明涂层覆盖，从而使得所述元件在暴露于水或油或这二者中时的逆向反射损失减少。

在另一个方面中，本公开提供一种制造棱镜式逆向反射制品的方法，该方法包括：提供透明的主体部分，该主体部分具有暴露于外界空气的内反射式立体角光学元件层；对所述立体角光学元件中的至少一部分进行处理或者涂敷，使得经过所述处理或所述涂敷的所述部分比位于该部分下面的所述立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油；以及使得经过所述处理或所述涂敷的所述部分暴露于外界空气中。

根据附图和本说明书，本公开的这些和其它的方面将显而易见。然而，以上的发明概述部分绝不应当被解释为是对要求保护的主题进行限制，该主题仅仅由所附的权利要求书来限定，在申请过程中可以对所附的权利要求书进行修改。

附图的简要说明

图 1 是所公开的立体角逆向反射制品 10 中的暴露于外界空气的立体角元件背表面的一部分的平面示意图。

图 2 是沿线 2-2 截取的立体角逆向反射制品 10 的剖视图。

图 3a 是从图 2 中的区域 3 截取的立体角元件 16 的一部分的放大倒视图。

图 3b 是具有不连续的涂层的立体角元件 16 的一部分的放大倒视图。

图 3c 是经过表面处理的立体角元件 16 的一部分的放大倒视图。

图 4 是可用于所公开的发明中的涂敷设备的示意图。

图 5 是可用于所公开的发明中的等离子体处理设备的示意图。

图 6 是现有技术的、具有被封装在通过背覆膜而形成的密封室中的立体角光学元件的棱镜式逆向反射制品的剖视图。

在各个附图中，相同的标号表示相同的元件。附图中的元件没有按比例绘制。

发明详述

词语“一种”、“该”或“所述”与“至少一个”可互换地使用，是指一个或多个所描述的元件。在使用诸如“在……顶部”、“在……上”、“在……最上面”、“位于……下面”之类的方位词来描述不同的元件在所公开的制品中的位置的时候，我们是指该元件相对于水平设置并且面朝下的透明主体部分的相对位置。我们的意思并不是指所公开的制品在其制造过程中或者之后应该在空间上具有任何特定的方位。

光学元件的“尺寸”是指其特征宽度、深度、高度或者长度。

术语“折射指数”和“折射率”是指这样一种材料性质，该性质表示电磁波在真空中的相速度与其在该材料中的相速度之比。

术语“光”是指可见光辐射。当涉及光路中的两个或者多个元件而使用词组“光学相关联”时，其含义是：沿着光路传输的光中的绝大部分都穿过这些元件。“逆向反射”制品使斜入射的入射光沿着

与入射方向平行的方向（或者近似这样的方向）反射，从而位于光源处或者其附近的观看者或者检测器可以看见或者检测到反射光。“透明的”逆向反射元件的单向透射率为至少约 5%（更优选为至少约 10%、20%或 50%），其中所述的单向透射率是沿着法线轴在约 400 nm 到约 700 nm 之间的关注波长区中的至少 100 nm 的带宽中测得的。涉及立体角光学元件而使用的术语“内反射”用来指这样一种元件，主要由于位于立体角元件背表面上的空气界面而不是位于立体角元件背表面上的反射涂层（例如，金属闪光涂层、含有反射颜料的涂层、或者具有折射率失配的涂层叠堆）的作用，使得入射光反射回该元件并穿过该元件。

涉及立体角元件而使用的词组“被空气包围”用来指这样一种元件，该元件的背表面与密封室中的空气接触。涉及立体角元件而使用的词语“暴露于外界空气”用来指这样一种元件，该元件的背表面与环境空气接触，而不是与被封装在密封室中的空气接触。

术语“聚合物”包括均聚物和共聚物、以及可以通过（例如）共挤出或反应（包括如酯交换）形成为可混溶的共混物形式的均聚物或者共聚物。术语“共聚物”既包括无规共聚物又包括嵌段共聚物。关于“交联”聚合物，我们是指这样一种聚合物，其中，聚合物链经共价化学键（通常，通过交联用分子或者基团）连接在一起，从而形成网络聚合物。交联聚合物通常用不溶性来表征，但是，在存在合适溶剂的情况下，交联聚合物也有可能是可溶胀的。

图 1 示出具有多个立体角元件 16 的逆向反射制品 10 的一部分，其中各个立体角元件分别由三个暴露于外界空气的小平面 18 限定，这三个小平面对被布置成三面体棱锥。立体角光学元件 16 以有序阵列的形式匹配成对地设置在制品片的一侧上，并且被表示为从附图的页面向外突出。例如，小平面 18 可以是彼此基本上垂直的（与房间的角落一样）。就阵列中的每一个立体角元件而言，其小平面 18 之间的角度通常相同、并且为大约 90°。然而，该角度可以偏离 90°，例如，如美国专利 No. 4,775,219 中所述的那样。虽然，每一个立体角元件 16 的顶点 20 可以各自与立体角元件底面的中心垂直对准（例如，如美国专利 No.

3,684,348 中所述),但是所述顶点也可以偏离所述垂直对准的位置(例如,如美国专利 No. 4,588,258 中所述)。因此,本公开不局限于任何特定的立体角几何结构,并且可以采用现在已知的或者以后会开发出来的任何几何结构。

图 2 是沿图 1 的线 2-2 截取的逆向反射制品 10 的剖视图。逆向反射制品 10 具有主体部分 12、以及内反射式立体角光学元件 16 层,其中主体部分 12 具有前表面或入射表面 13,内反射式立体角光学元件 16 层从主体部分 12 突出并与该主体部分 12 光学相关联。背表面上的小平面 18 被基本上共形的、暴露于外界空气的、透明的低表面能涂层 14 覆盖。当元件 16 暴露在水或油或这二者中时,涂层 14 通过(例如)减弱可能会与涂层接触的水滴或者油滴的粘附和铺展而使得逆向反射的损失降低。因此,即使当制品 10 的背表面暴露于雨水或者其它液体中时,入射光 I 也可以通过前侧 13 而进入主体部分 12、进入立体角光学元件 16、被立体角小平面 18 反射、并且改向入射光束的总体方向(如反射光束 R 所示)。

图 3a 示出在图 2 中用圆圈 3 表示的立体角元件的那一部分的放大图。如图所示,涂层 14 以单独一层的方式形成,但是如果需要的话,也可以以折射率充分匹配从而使得涂层 14 保持基本上透明的多层的方式形成。理想的情况是,涂层 14 足够薄并且具有足够均匀的厚度,从而使得它与立体角光学元件的外形极为相符。可以使用各种技术(包括下面更详细地讨论的那些技术)来施加涂层 14。例如,涂层 14 的厚度可以小于立体角元件高度的约 10%、或者小于立体角元件高度的约 5%。基于一个绝对基准来表述,涂层 14 的厚度可以为(例如)小于约 3 μm 、小于约 2 μm 、小于约 1 μm ,或者甚至为单分子层的厚度。理想的情况是,涂层 14 具有足够低的表面能,从而使得水、矿物油或者水和矿物油这二者在被施加到涂层 14 上的时候会形成珠状而不是铺展开。

图 3b 示出在表面 42 上具有不连续的涂层 40 的立体角元件 16 的一部分的放大图,其中涂层 40 被施加在立体角元件 16 的顶点 20 附近。例如,不连续的涂层可以覆盖多个立体角元件中的一部分或者每个立

体角元件的一部分。不连续的涂层还可以覆盖一部分立体角元件中的所有立体角元件、但不覆盖其它的立体角元件，从而（例如）形成标志或者图案。

图 3c 示出经过处理的立体角元件 16 的一部分的放大图，其中，所述处理使得经处理的表面 42 疏水、疏油、或者既疏水又疏油。经过处理但没有被涂敷的立体角元件不会具有能被辨别出来的涂层，但是由于所述的处理会导致其表面性质存在着可检测的差异。可以使用各种技术（包括下面更详细地讨论的那些技术）进行合适的处理。理想的情况是，所选择的处理方式（一种或者多种）为立体角元件的表面赋予足够低的表面能，从而使得水、矿物油或者水和矿物油这二者在被施加到该表面的时候会形成珠状而不是铺展开。

可以由任何合适的透光材料制成主体部分 12 和立体角光学元件 16。各种这样的材料在上面的背景技术部分中提及的棱镜式逆向反射制品专利和专利申请中有所描述，并且是本领域技术人员所熟知的。例如，根据需要，主体部分 12 可以是挠性的、延伸性的或者刚性的，并且可以由无机材料（例如，玻璃）或者聚合物材料（例如，聚氨酯或者塑化或非塑化聚氯乙烯膜）制成。根据需要，立体角光学元件 16 通常由聚合的或者多聚的热塑性或者热固性材料（例如，聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚氨酯、非塑化聚氯乙烯、和环氧丙烯酸酯）模制而成。

当使用涂层 14 时，涂层 14 可以为无机的（例如，透明的氧化物膜或者氮化物膜）或者有机的（例如，透明的聚合物膜或者有机金属膜）。为了提供比所述位于下面的立体角光学元件更疏水、更疏油、或者既更疏水又更疏油的被覆表面，通常基于立体角光学元件 16 的组成来选择涂层 14 的组成。含有氟原子或硅原子（或者比所述位于下面的立体角光学元件含有更高比例的氟原子或硅原子）的涂层是尤为理想的。

可以使用各种技术将所需的涂层施加到立体角元件上或者对立体角元件进行处理。使得立体角元件的外露表面上的氟原子或硅原子的数目增多的那些技术是尤为理想的。可以使用现在已知的或者以后会

开发出来的各种方法，包括溶剂型涂敷法、液体反应涂敷法、挤出涂敷法、凹版涂敷法、物理和化学气相沉积法、等离子体沉积法、膜叠层法等。可以通过以下方式来施加不连续的涂层或者进行不连续的处理，所述方式例如为使用合适的掩模或者可除去的抗蚀剂，或者对全部或者大于所需部分的立体角元件进行涂敷或者处理，然后，把位于不需要的部分上的涂层或处理剂除去或者中和掉。

示例性的涂敷技术包括：（例如，采用美国专利 No. 6,503,564 B1 中所述的技术）使含氟丙烯酸酯、含氟甲基丙烯酸酯、丙烯酸官能化硅氧烷或者甲基丙烯酸官能化硅氧烷的蒸气在立体角元件的表面上发生缩合聚合反应；用含有氟/硅烷的陶瓷聚合物硬涂料（例如，使用美国专利 No. 6,245,833 B1 中所述的材料）涂敷立体角元件；用透明的陶瓷聚合物硬涂料涂敷立体角元件，然后用溶剂型含氟或者含硅的防污层材料（例如，使用美国专利 No. 6,660,389 B2 中所述的材料）涂敷立体角元件；用自组装的含氟或含硅的单分子层防污材料（例如，使用美国专利 No. 5,851,674 和 No. 6,277,485 B1 中所述的材料）涂敷立体角元件；用低表面能聚合物（例如聚-4-甲基-1-戊烯）的溶液涂敷立体角元件；用含有合适的硅烷偶联剂（例如，异丁基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷或者乙烯基三甲氧基硅烷以及在美国专利 No. 5,200,262 中所述的其它硅烷）的溶液涂敷立体角元件；用多聚硅氧烷（例如，聚二甲基硅氧烷）涂敷立体角元件；用硅氮烷（例如，六甲基二硅氮烷）涂敷立体角元件；以及用诸如有机钛酸酯之类的有机金属材料（例如，三(二辛基)磷酰氧基钛酸异丙酯、二甲基丙烯酰氧亚乙基钛酸酯或者四异丙氧基钛）涂敷立体角元件。当使用涂料时，可以直接将该涂料施加到立体角光学元件背表面上，或者将该涂料施加到这样一种模具上，其中，所述元件将在所述模具中形成，并且涂料可以从该模具转移到该元件上。一般来说，使用涉及把蒸气而不是液体施加到立体角光学元件背表面上的技术会更容易形成共形涂层。当把液体施加到立体角光学元件时（例如，当施加溶剂型涂料时），通常理想的是采用相对较低的固体含量，这是因为采用

较高的固体含量可能会难以形成共形涂层。此外，通常理想的是使用不会残留任何剩余物的溶剂。

示例性的处理技术包括多种其中会在立体角元件附近产生活性气相物质（例如，自由基、离子或者电激发态或振动激发态）的方法。通常，这类方法涉及到电子与气体分子通过以下方式发生碰撞，所述方式例如为电晕、电晕放电、阻挡放电、辉光放电、等离子体、非平衡等离子体、无声放电、部分离子化气体、细丝放电、直接或远程放电、外持（externally sustained）放电或自持放电等。代表性的处理方法包括直接用氟气处理、在氟原子或者硅原子的存在下（例如，在全氟烷烃（例如全氟丙烷或全氟丁烷）或者硅烷（例如三甲基硅烷或四甲基硅烷）的存在下）进行的等离子体处理、在含氟的气氛中进行的辉光放电或者电晕放电处理。理想的情况是，经处理的立体角光学元件具有足够低的表面能，从而使得水、矿物油或者水和矿物油这二者在被施加到所述的立体角光学元件上的时候会形成珠状而不是铺展开。

图 4 示出涂敷设备 100，其用于使含氟聚合物蒸气在采用诸如美国专利 No. 4,722,515、4,842,893、4,954,371、5,097,800、5,395,644 和 6,503,564 B1 中所述的那些沉积技术的条件下、在立体角元件的表面上发生缩合聚合反应。适合用于图 4 所示方法中的示例性单体和低聚物包括：氟化丙烯酸酯（例如，丙烯酸全氟丁酯和丙烯酸十五氟辛酯）、甲基丙烯酸酯（例如，甲基丙烯酸全氟丁酯和甲基丙烯酸三氟乙酯）、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、苯乙烯（例如，五氟苯乙烯）和硅烷。合适的单体和低聚物可具有多于一个的活性基团，并且，位于同一个分子上的这些活性基团可具有不同的化学性质。可以使用由涂布材料形成的混合物（例如，由单体或者低聚物形成的混合物）。此外，还可以使用的是，将气相的活性涂布材料涂敷到立体角光学元件上，其中该立体角光学元件的表面已经具有化学活性物质，这种化学活性物质的例子包括单体、低聚物、引发剂、催化剂、水、或者活性基团（例如，羟基、羧基、异氰酸酯基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、乙基、环氧基、甲硅烷基、苯乙烯基、氨基、三聚氰胺和醛的基团）。可以

在适合于化学反应的引发剂和催化剂的存在下、或者在一些情况下没有引发剂或者催化剂的条件下，通过热量或者辐射固化的方式来引发这些反应。当施加多于一种的涂布材料时，可以将各成分一起蒸发并沉积，或者，可以将各成分分别从不同的蒸发源蒸发。经缩合聚合的材料可以形成共形的聚合物涂层，其中该涂层具有受控的化学组成，并且精密地保持位于该涂层下方的立体角元件的外形。图 4 所示的方法可以在大气压条件下实施，其中可任选地将室 118 中的涂敷区域封闭起来（例如，为了提供干净的环境，为了提供惰性气体的气氛，或者为了诸如此类的其它原因），或者图 4 所示的方法可以在减压条件下实施，其中室 118 为真空室。以液态单体或者预聚物的形式施加的涂布材料 101 可以通过泵 104 计量进入蒸发器 102 中。可以使用任何合适的技术（包括闪蒸技术和载气碰撞蒸发技术（carrier gas collision vaporization））将涂布材料 101 蒸发。例如，涂布材料 101 可以通过可任选的喷嘴 122 而雾化成小液滴，随后，这种液滴在蒸发器 102 内蒸发。可任选的是，载气 106 可用来使涂布材料雾化，并且引导所得的液滴离开喷嘴 122 而进入蒸发器 102 中。可以通过以下方式将液体涂布材料或者成滴的液体涂布材料蒸发，所述方式为：使之与蒸发器 102 的热壁接触、与可任选的载气 106（其可任选地被加热器 108 加热）接触、或者与一些其它的受热表面接触。在蒸发之后，涂布材料 101 会穿过涂敷模头 110 并被引导到立体角光学元件 111 上。可任选地将掩模（在图 4 中没有示出）放置在涂敷模头 110 和逆向反射制品 112 之间，以涂敷立体角光学元件 111 中的所选部分，或者涂敷所选的立体角光学元件。可以按基本上均匀并且基本上连续的方式、或者按不连续的方式（如仅仅覆盖光学元件的所选部分（一个或多个）的岛状物）来施加被沉积的涂布材料。不连续的施加方式可以形成（例如）字符、数字或者其它标志。可以通过下述方式来形成较厚的层：延长基板与蒸气接触的时间；提高液体组合物流入喷雾器的流速；或者使基板与涂布材料接触多次。延长逆向反射制品与蒸气接触的时间可以通过在系统中增加多个蒸气源或者通过降低制品穿过该系统的速度来实现。可以通过以下方式来形成由不同材料构成的叠层涂层：依次进

行涂敷沉积操作，其中每次沉积均使用不同的涂布材料；或者从沿着基板行经路径彼此分开设置的不同的蒸气源同时沉积涂布材料。可任选的是，可以使用放电电源 120（例如辉光放电电源、无声放电电源、电晕放电电源等）对立体角光学元件 111 的表面进行预处理。可任选的是，可以实施预处理步骤以改变立体角元件的表面（例如，以提高涂布材料对逆向反射制品的黏附力，或者为了诸如此类的其它目的）。另外，可任选的是，可以用一层或多层透明的助粘剂对立体角光学元件 111 的表面进行预处理。逆向反射制品 112 优选被保持在这样一种温度下，该温度等于或低于离开涂敷模头 110 的单体或预聚物蒸气的冷凝温度。可以将逆向反射制品 112 放置在滚筒 114 的表面上，或者可以将逆向反射制品 112 暂时相对于滚筒 114 的表面设置。滚筒 114 可以使逆向反射制品 112 以所选的速率移动经过涂敷模头 110，以控制层厚。此外，还可以将滚筒 114 保持在偏离室温的合适温度下，以保持逆向反射制品 112 处在等于或低于预聚物蒸气冷凝温度的温度下。在涂布材料被施加到光学元件 111 上之后，可以使其硬化。对于含有辐射固化型或者热固化型单体的涂布材料，可以将固化源 116 沿着滚筒旋转方向（用箭头 124 表示）设置在涂敷模头 110 的下游处。使涂布材料固化的过程通常涉及到使用能量源（例如可见光、紫外辐射、电子束辐射、离子辐射或者自由基（如，由等离子体产生的自由基）、热）或者任何其它合适的技术对所述原料进行原位照射。滚筒旋转多圈可以使得涂布材料蒸气被连续地沉积和固化在在之前的旋转过程中所沉积和固化的层上。例如，在所施加的涂布材料接触立体角光学元件表面时该立体角光学元件已经涂敷有用来引发固化反应的材料的情况下，固化与沉积可以同时进行。因此，虽然将沉积和固化作为单独的步骤分别进行描述，但是沉积和固化可以在时间上或者物理空间上一起发生。

图 5 示出可用于等离子体处理的设备 130，其采用诸如美国专利 No. 5,888,594 和 5,948,166 以及美国专利申请公开 No. US 2003/0134515 中所述的那些技术。设备 130 具有旋转的滚筒电极 132、接地室 134、放卷轴（feed reel）136 和收卷轴 140，其中，旋转的滚筒电极 132 可

以由射频 (RP) 电源供电, 接地室 134 充当接地电极, 放卷轴 136 以连续移动的料片的形式连续供应待处理的制品 138, 收卷轴 140 收集经过处理的制品。卷轴 136 和 140 可任选地被装在室 134 之内, 或者它们可以在室 134 之外运行, 只要低压等离子体可以被保持在室 134 之内即可。如果需要的话, 可以在带电的滚筒电极 132 附近添加同轴的接地电极 (在图 5 中没有示出), 以用于额外的空间控制。如果需要的话, 可以使用掩模, 以提供不连续的处理。入口 142 把合适的、蒸气或者液体形式的处理用材 144 (例如, 氟源或硅源物质) 供应给室 134。示例性的氟源物质包括: 化合物, 例如六氟化硫 (SF_6)、四氟化碳 (CF_4)、全氟乙烷 (C_2F_6)、全氟烷烃 (例如, 全氟丙烷 (C_3F_8)、全氟丁烷 (C_4F_{10}) 和全氟戊烷 (C_5F_{12})) 的同分异构形式; 以及混合物, 例如, 六氟丙烯 (HFP) 的三聚体 (一种由全氟 2,3,5-三甲基 3-己烯、全氟 2,3,5-三甲基 2-己烯和全氟 2,4,5-三甲基 2-己烯形成的混合物, 可得自 3M 公司)。示例性的硅源物质包括有机硅烷, 例如三甲基硅烷 ($\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$) 或者四甲基硅烷 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)。

最后得到的逆向反射制品可以按原样使用或者将其安装在合适的支承体上。可以使用本领域技术人员所熟知的各种支承体。代表性的支承体包括机织织物、非织造织物或者针织织物 (例如, 服装和鞋袜中所用的那些)、塑料、皮革、金属、砖、混凝土、石材和木材。可以使用各种各样的安装技术, 并且这些技术是本领域技术人员所熟知的。代表性的安装技术包括缝制、粘合、焊接 (例如, 声波焊接) 以及用紧固件 (例如, 铆钉) 固定的方法。

在下面的示例性实施例中将进一步说明本发明, 其中, 除非另外指出, 否则所有的份数和百分率都是按重量计算的。

实施例 1

使用下表 I 中所示的各种处理条件, 在如图 5 所示的设备中对未被密封的立体角逆向反射薄片样品 (其具有主体层、以及形成于该主体层上的 0.09 mm 高的 UV 固化的丙烯酸类立体角元件, 其中该主体层是通过将 0.05 mm 厚的由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的光面顶层膜

热层合在 0.11 mm 厚的聚氯乙烯膜上而制成的) 进行等离子体处理。

表 I

过程编号	处理用材	流速 (标准 cm ³)	压力 (毫托)	等离子体功率 (瓦)	线速度 (米/分钟)
1-1	全氟丙烷	600	300	2500	1.5
1-2	全氟丙烷	600	300	2500	6
1-3	四甲基硅烷	444	50-100	200	1.5
1-4	四甲基硅烷	444	50-100	200	6

把经过处理的样品以立体角光学元件面朝上的方式平放在水平表面上。将一系列含有 0%至 100%的异丙醇(以 10%的量递增)和 100%至 0%的水的异丙醇/水混合物施加在经过处理的样品和类似设置但未经处理的样品上。各种比例的醇/水混合物都没有润湿经过处理的立体角光学元件。实际情况是, 这些混合物形成珠状, 从而使得经过处理的样品与液体接触面积最小, 并且基本上保持原有的逆向反射性。然而, 未经处理的样品会被 60/40 的异丙醇/水混合物以及异丙醇含量更高的混合物润湿, 结果在立体角光学元件上铺展成薄薄的液体膜, 并且产生显著的逆向反射损失。

接下来, 将经处理的和未经处理的样品竖直悬挂。各种比例的醇/水混合物都没有润湿经过处理的立体角光学元件。实际情况是, 这些混合物从带有立体角元件的薄片上流到下面的台面上。使用手持式照明器检查经处理的样品, 结果表明它们均保持强的逆向反射性。未经处理的样品会被各种比例的醇/水混合物弄湿, 而一旦被润湿, 该样品就不再具有逆向反射性。

使用飞行时间二次离子质谱法(TOF-SIMS)对经处理的和未经处理的样品进行分析。使用 25 keV 的脉冲型 Au⁺初级离子束进行正离子分析和负离子分析, 其中, 离子束直径为约 3 μm, 分析面积为 500×500 μm。TOF-SIMS 分析技术具有单层灵敏性, 其中, 分析深度在 10Å至 20Å 的范围内。未经处理的样品没有显示出被氟化的迹象, 而显示出痕量级的有机硅。据信, 该有机硅是少量非结合(即, 没有与立体

角光学元件共价键合)的聚二甲基硅氧烷,它是表面污染物。过程 1-1 和过程 1-2 制得的样品表现为被广泛(并且类似)地氟化,据信,该样品形成了具有大量支链的含氟聚合物覆盖层的形式。过程 1-3 和过程 1-4 制得的样品表现为被广泛(并且类似)地硅烷化,据信,该样品形成了一种分子量相对较低的硅氧烷类物质,该物质与聚二甲基硅氧烷相类似,但是,沿着其-Si-O-Si-骨架的一些 H 被 CH₃ 取代,并且其有可能具有线性的、支链的或者环状的部分。

实施例 2

使用下表 II 中所示的各种处理条件在如图 5 所示的设备中对未被密封的立体角逆向反射薄片样品(其具有主体层、以及形成于该主体层上的 0.09 mm 高的 UV 固化的立体角元件,其中该主体层由 0.19 mm 厚的塑化聚氯乙烯膜制成,该立体角元件与美国专利 No. 5,691,846 的实施例 2 中用组合物 C-2 制备的那些立体角元件相似,不同之处在于使用己二醇二丙烯酸酯替代丙烯酸四氢糠酯)进行等离子体处理。

表 II

过程编号	处理用材	流速 (标准 cm ³)	压力 (毫托)	等离子体功率 (瓦)	线速度 (米/分钟)
2-1	全氟丙烷	600	500	2250	3
2-2 (第一次通过)	氧气	1500	150	1250	12.2
2-2 (第二次通过)	全氟丙烷	600	150	2500	12.2
2-3	四甲基硅烷/氧气	444/250	75	4000	6.1
2-4 (第一次通过)	氧气	1500	150	4000	12.2
2-4 (第二次通过)	四甲基硅烷/氧气	444/250	75	4000	6.1

把过程 2-1 和 2-2 制得的样品的立体角元件侧暴露于水、矿物油、

煤油、松香水和异丙醇中。所施加的各种液体都没有润湿立体角光学元件。实际情况是，所施加的各种液体都形成珠状，从而使得经过处理的样品与液体接触面积最小，并且基本上保持原有的逆向反射性。把过程 2-3 和 2-4 制得的样品的立体角元件侧同样暴露于上述各种液体中。水和矿物油没有润湿立体角光学元件，而煤油、松香水和异丙醇将立体角光学元件润湿了。将过程 2-5 制得的样品的立体角元件侧同样暴露于上述各种液体中。水、矿物油和煤油没有润湿立体角光学元件，但是松香水和异丙醇将立体角光学元件润湿了。当把上述各种液体同样施加到未经处理的逆向反射薄片样品上时，所有各种液体都将立体角光学元件润湿了。

将经处理和未经处理的样品分别缝合在安全背心所用的轻质的聚酯针织织物上，然后，对它们进行水淋试验，并且根据欧洲标准 EN-471（“专业人员用高能见度报警服—试验方法及要求”）的附录 D（测量湿态逆向反射性的方法）进行逆向反射性测量。接下来，根据 ISO 6330（“纺织品—纺织品试验用家庭洗涤及干燥程序”）对经处理和未经处理的样品进行洗涤，其中使用 60°C 的洗涤循环，然后用 50°C 的干燥循环，接着重新测量逆向反射性。对过程 2-1 制得的样品进行附加的洗涤和逆向反射性测量，其中以五次 60°C 的洗涤循环随后一次 50°C 的干燥循环的方式，进行新的逆向反射性测量。逆向反射性结果以按照下式计算得到的分数来表示：

$$\text{性能改善结果} = ((\text{经处理的样品} - \text{对照样品}) / \text{对照样品}) \times 100$$

结果列于下面的表 III 中：

表 III

		性能改善结果					
		经过洗涤，洗涤循环的次数					
过程编号	初始	1	5	10	15	20	25
2-1	+393%	+370%	+276%	+452%	+150%	+248%	+680%
2-2	+787%	+309%					
2-3	+609%	+112%					
2-4	+526%	-91%					

在一次洗涤之后，与未经处理的对照样品相比较，过程 2-4 制得的样品显示出有所下降的性能。与未经处理的对照样品相比较，所有其它的经处理的样品均显示出明显的性能改善效果。过程 2-1 制得的样品还显示出非常好的耐久性。

本文所引用的所有参考文献全部以引用的方式清楚地并入本公开中。在此讨论了本公开的示例性实施方案，并且提及了在本公开的范围内的各种可行的变化形式。对本领域技术人员来说，在不脱离本公开的范围的情况下对本公开所做的这些以及其它的变形和修改是显而易见的，并且，应该这样理解，本公开不局限于本文所阐述的示例性实施方案。因此，本发明应当仅仅由所附的权利要求书来限制。

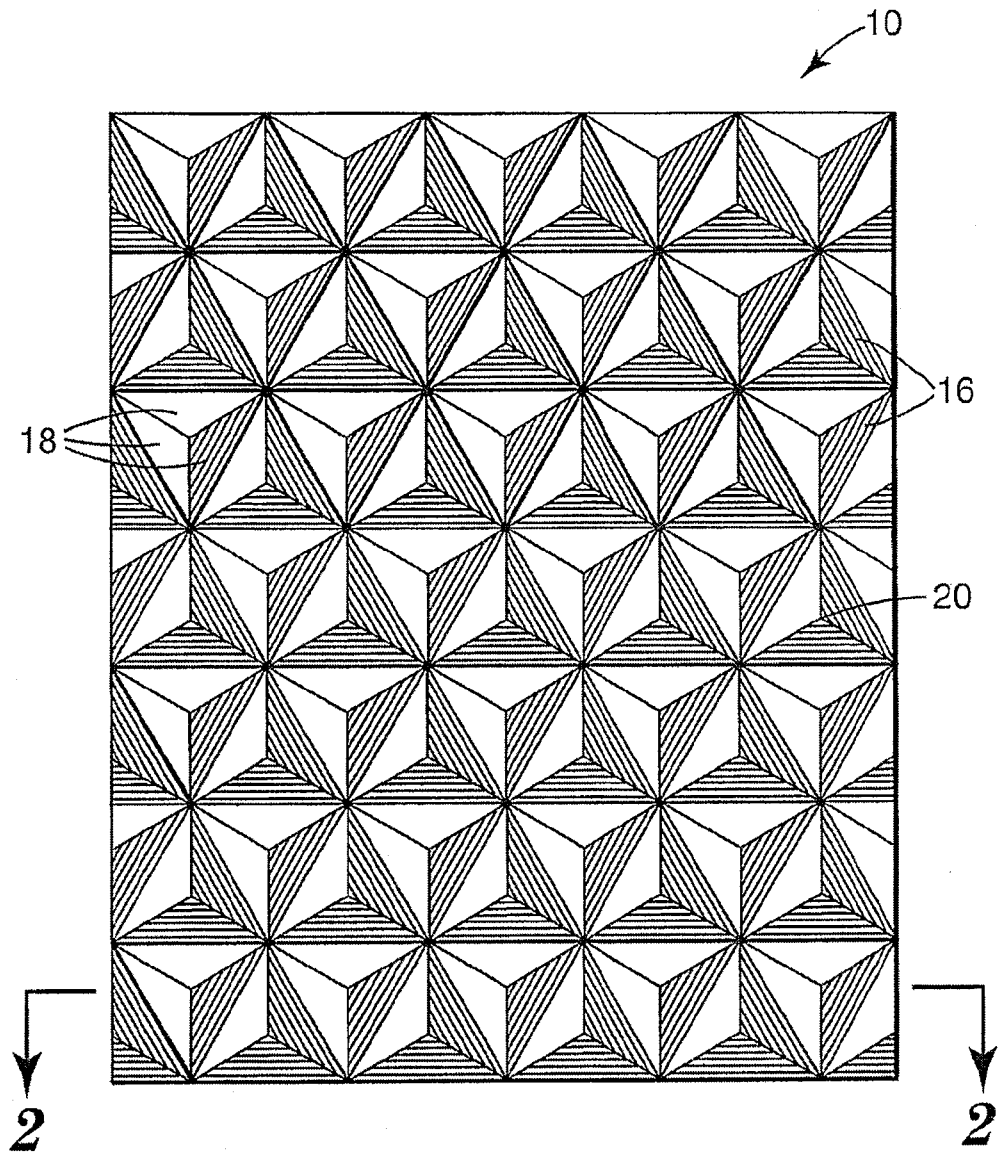


图 1

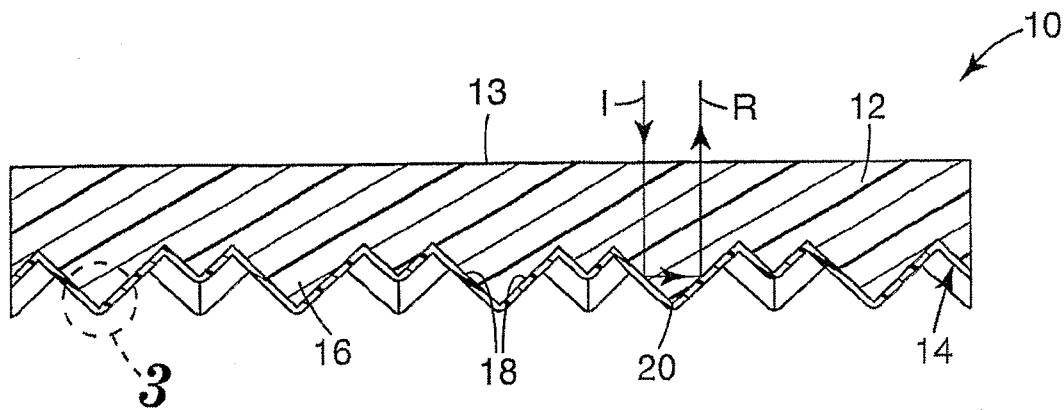


图 2

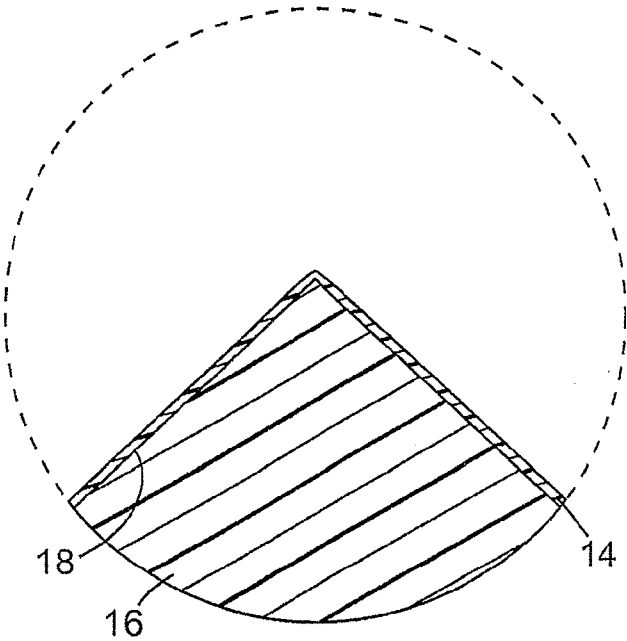


图 3a

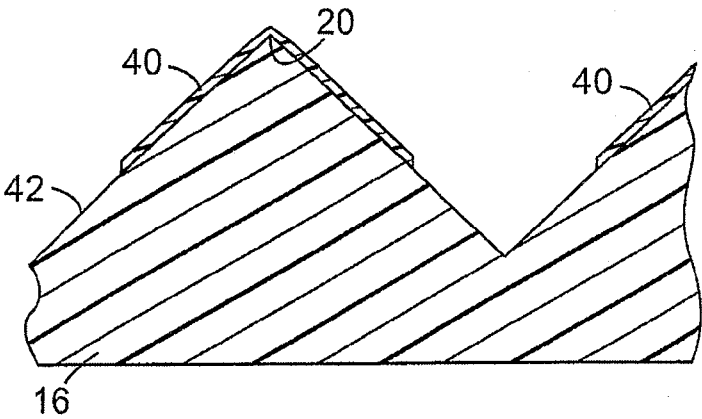


图 3b

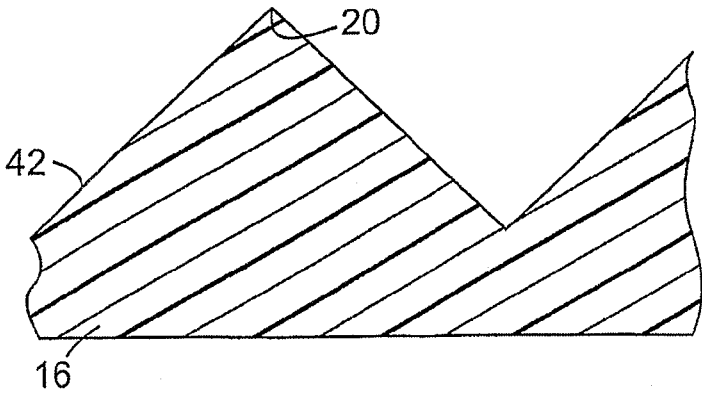


图 3c

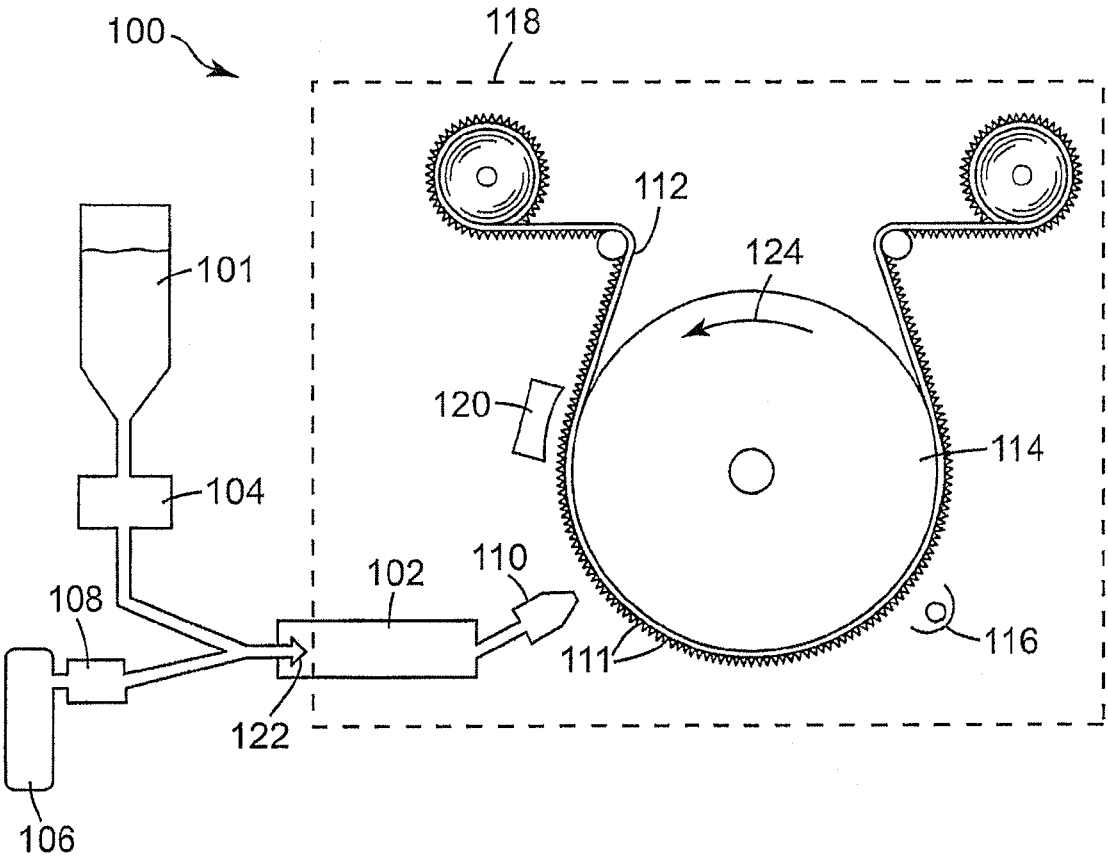


图 4

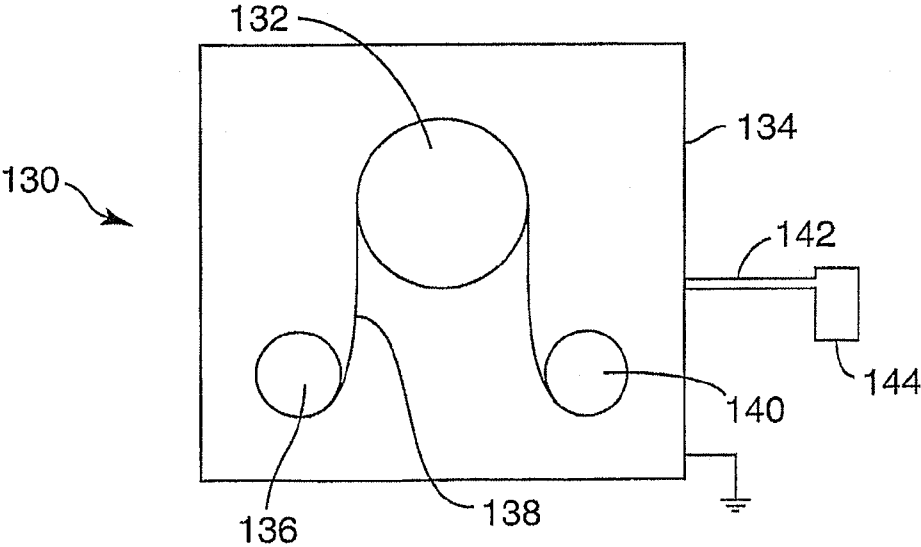


图 5

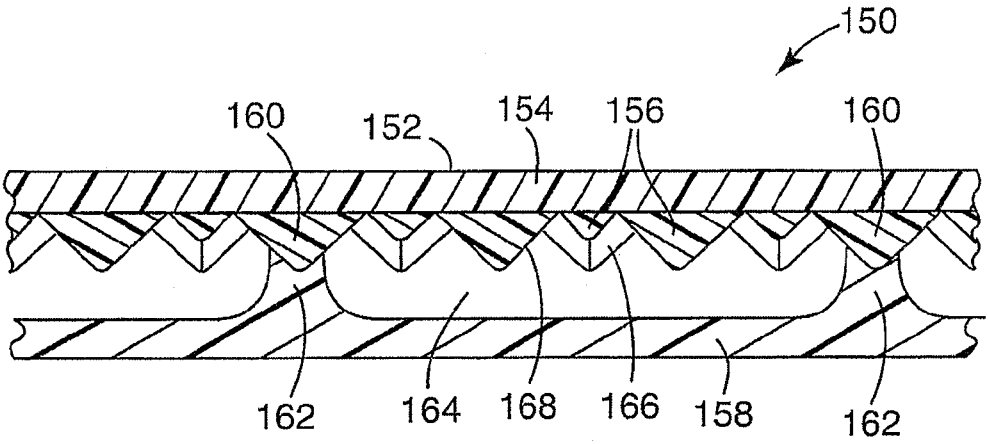


图 6
(现有技术)