

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02B 5/124

G02B 5/128 G02B 1/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99816365.1

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158545C

[22] 申请日 1999.5.27 [21] 申请号 99816365.1

[30] 优先权

[32] 1999.2.26 [33] US [31] 09/259,100

[86] 国际申请 PCT/US1999/011646 1999.5.27

[87] 国际公布 WO2000/050931 英 2000.8.31

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.24

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 R·J·弗莱明 J·M·麦格拉思

C·S·莱昂斯

审查员 张宝瑜

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

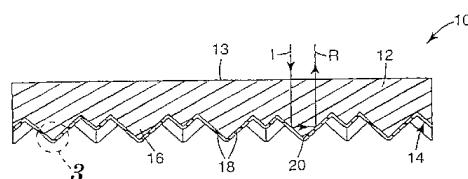
代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 4 页

[54] 发明名称 具有聚合物多层反射涂层的逆向反射制品

[57] 摘要

逆向反射制品(10)包括光学元件层(16)和置于光学元件上的多层反射涂层(14)。反射涂层把光线反射回光学元件中,从而可将光线返回光源。多层反射涂层具有多个聚合物层和具有折射率不同的层。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种逆向反射制品，它包括：
 - (a) 光学元件层，所述的光学元件包括微球或立方角元件；和
 - 5 (b) 反射涂层，所述的反射涂层与所述光学元件相贴合，并相对于所述光学元件放置，使透过光学元件的光线被所述反射涂层反射回所述光学元件中，所述的反射涂层包含多层，其中(i)两个相邻层有不同的折射率，和(ii)所述的反射涂层包含多个聚合物层，每层的平均厚度小于光学元件平均大小的 10 %。
- 10 2. 一种逆向反射制品，它包括：
 - (a) 光学元件层，所述的光学元件包括微球或立方角元件；和
 - (b) 反射涂层，所述的反射涂层与所述光学元件相贴合，并相对于所述光学元件放置，使透过光学元件的光线被所述反射涂层反射回所述光学元件中，所述的反射涂层包含多个聚合物层，所述聚合物层包括具有第一折射率的第一
 - 15 聚合物材料和具有与第一折射率不同的第二折射率的第二聚合材料，其中每个聚合物层的平均厚度小于光学元件平均大小的 10 %。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反射制品，其特征在于所述的反射涂层有 2-200 层。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反射制品，其特征在于所述反射涂层中
- 20 两个相邻层的折射率相差至少 0.05。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反射制品，其特征在于所述的反射涂层反射可见光。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反射制品，其特征在于所述的反射涂层具有第一部分和第二部分，所述反射涂层中的第一部分包含具有选择的不同的折
- 25 射率和光学厚度的相邻层，以从逆向反射制品的第一区域中逆向反射第一选择波长谱带内的光线，且所述反射涂层中的第二部分包含具有选择的不同的折射率和光学厚度的相邻层，以从逆向反射制品的第二区域中逆向反射第二选择波长谱带内的光线。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反射制品，其特征在于所述的反射涂层
- 30 还包含非聚合物层，所述的非聚合物层是金属氧化物层、无机介质层、有机金属层或陶瓷层。

8. 如权利要求 1 所述的逆向反射制品，其特征在于所述的反射涂层还包含具有第一折射率的聚合物材料和具有与第一折射率不同的第二折射率的非聚合物材料的交替层，所述的非聚合物材料包括金属氧化物、无机介质材料、有机金属材料或陶瓷材料。
- 5 9. 如权利要求 1 或 2 所述的逆向反射制品，其特征在于所述多层反射涂层中每一层的平均厚度小于 2 微米。

具有聚合物多层反射涂层的逆向反射制品

- 5 本发明涉及具有多层反射涂层的逆向反射制品。这些反射涂层包括置于与光学元件层光学结合的多层聚合物层。

背景

- 逆向反射制品具有使入射光返回光源的能力。这种独特的能力使逆向反射
10 制品广泛应用于各种基材。例如，逆向反射制品可用于平的非柔性基材(如路牌和路障)、不规则的表面(如波纹金属货运拖车、牌照和交通隔离物)和柔性基材(如道路工人安全马甲、跑鞋、卷起标志和帆布蓬卡车)。

- 主要有两类逆向反射制品。球形制品和立方角型制品。球形制品通常使用许多玻璃或陶瓷微球来逆向反射入射光。这些微球一般部分嵌入支承膜中，并
15 在微球层和支承膜之间提供镜面反射材料。这种反射材料可以是金属层(如美国专利 3,700,478 和 4,648,932 中所述的铝镀层)或由多层折射率不同的无机材料制成的无机介质反射镜(如美国专利 3,700,305 和 4,763,985 所述)。球形制品的类型包括暴露透镜型、封闭透镜型和包封透镜型。暴露透镜型球形制品具有一层暴露在环境中的微球。封闭透镜型球形制品具有接触和包围微球前侧
20 的保护层(如透明聚合物树脂)。包封透镜型制品具有包围微球前侧的气隙和密封到支承膜上的透明薄膜，以保护微球免受水、污垢或其它环境因素的影响。

- 立方角型逆向反射片一般用许多立方角元件代替微球逆向反射入射光。立方角元件从主体层的后表面突起。在这种结构中，入射光从前表面进入逆向反射片，通过主体层被立方角元件的各面内反射，然后从前表面射出，返回光源。
25 当立方角元件置于低折射率介质(如空气)中或由镜面反射镀层(如气相淀积铝膜)反射时，立方角面上的反射按全内反射的方式进行。立方角逆向反射片的说明性实例揭示于美国专利 3,712,706; 4,025,159; 4,202,600; 4,243,618; 4,349,598; 4,576,850; 4,588,258; 4,775,219 和 4,895,428。

30 发明概述

本发明提供一种在逆向反射制品上涂反射涂层的新方法。简要地说，本发

明提供一种逆向反射制品，它包括：(a)光学元件层；和(b)与光学元件光学结合的反射涂层，上述的反射涂层包含多层，其中(i)至少两个折射率不同的相邻层，和(ii)上述的反射涂层包含多个聚合物层，每层的平均厚度小于光学元件平均大小的10%。

- 5 本发明的逆向反射制品与已知的逆向反射制品的不同之处在于光学元件具有包含多个聚合物层的有关反射涂层。上述的聚合物层可具有选择的折射率和厚度，以使整个多层反射涂层能反射所需波长范围内的光线。已知的逆向反射制品使用金属反射层。这种金属反射层在某些情况下能被空气或湿气氧化。氧化后，反射层的反射能力受到很大损失。逆向反射制品也使用多层无机介质
- 10 反射镜。这种介质反射镜也易受到空气或湿气引起的腐蚀，从而降低反射性和/或导致脱层。本发明的聚合物多层反射涂层的优点是它既能使所需波长范围内的光线高度反射，也能耐不合需要的环境影响，如空气和/或湿气引起的已知无机反射涂层易受影响的腐蚀。本发明的多层反射涂层也可包括邻接于或放在多层聚合物层之间的无机和/或非聚合物层，例如通过使已知无机反射涂层
- 15 更耐水、酸、碱、腐蚀或其它环境损害而有助于克服已知无机反射涂层的限制。

本发明的上述和其它优点更完整地记载在本发明的附图和详细描述部分中。然而，应当理解，这些说明和附图仅是解释性的，不应看作对本发明范围的不适当限制。

20 术语表

本文件中所用的如下术语具有如下定义：

“折射率”是一种表示电磁波在真空中的相速度与材料中的相速度之比的材料性质。

- “光学结合”是指相对于光学元件放置反射涂层，使透射通过光学元件的
- 25 大部分光线可照射到反射涂层，并能反射回光学元件中。

“光学元件”是能改变进入光学元件中光线的方向并最终使至少一部分光线逆向反射到光源的透光元件。光学元件的“大小”是指它的特征宽度、深度、高度或长度。

- “聚合物层”是指包含按规则排列或非规则排列连接的具有多个含碳单体
- 30 单元的有机分子的材料层。

“反射涂层”是指能反射入射光并由一层或多层材料构成的涂层。

“逆向反射”是指具有如下特性，即以入射方向反平行或接近于反平行的方向反射斜向入射光，从而使光源处或光源附近的观察者或检测器能检测到反射光。

5 附图简介

图 1 是本发明立方角型逆向反射制品 10 的部分背面的俯视示意图。

图 2 是图 1 所示的立方角型逆向反射制品沿线 2-2 所作的截面图。

图 3 是从图 2 中第 3 区所取的部分立方角元件 16 的放大倒图(inverted view)。

10 图 4 是本发明的部分球形逆向反射制品的截面图。

图 5 是从图 4 中第 5 区所取的部分微球元件 30 的放大图。

图 6 是本发明中所用的多层反射涂层 34 中相邻层的示意图。

图 7 是可用于本发明的涂布方法的示意图。

15 详细描述

图 1 表示一部分逆向反射制品 10。它包含许多光学元件。在本实施方式中，这些光学元件表示为立方角元件 16。每个立方角元件由排列成锥形的三个面 18 确定。立方角光学元件 16 排列成有序的阵列，并表示为从附图纸面上突起。立方角元件 16 配对地排列在上述片材一个侧面的阵列中。每个立方角元
20 件 16 的形状是具有三个暴露平面 18 的三面棱镜。平面 18 可基本上相互垂直(如室内的一个角落)，且该棱镜的顶点 20 与基底中心垂直对齐。对于阵列中每个立方角元件来说，平面 18 间的角度是相同，且约为 90° 。然而，众所周知，这种角度也偏离 90° ；例如参见美国专利 4,775,219。虽然每个立方角元件 16 的顶点 20 可与立方角元件基底中心垂直对齐(例如参见美国专利
25 3,684,348)，但该顶点也可偏移该基底中心(如美国专利 4,588,258 所述)。因此，本发明并不局限于许多已知立方角结构的任何特定立方角几何形状(例如参见美国专利 4,938,563；4,775,219；4,243,618；4,202,600；和 3,712,706)，但美国专利 4,588,258 中所述的立方角型片材是优选的，因为它在多个观察面中提供了宽角度的逆向反射。

30 图 2 表示沿图 1 中线 2-2 所取的逆向反射制品 10 的截面图。逆向反射制品 10 有立方角元件 16 突起的主体层 12。主体层 12 具有前表面 13。入射光通

过该前表面进入主体层。涂在制品 10 上的反射涂层 14 与立方角元件 16 光学结合。入射光 I 被立方角面 18 反射, 并沿入射光束的总方向逆向反射, 如反射光束 R 所示。在某些情况下, 反射涂层 14 可增加立方角面 18 的反射效率。

主体层 12 和光学元件 16 可基本上由任何合适的透光材料制成。主体层和立方角元件较好含有透光聚合物。这就是说这种聚合物可以让光线(特别是光化射线或可见光)通过。该聚合物较好能透过至少 70% 以一定波长照在上面的光强。用于本发明逆向反射片中的聚合物更好具有大于 80%, 更好大于 90% 的透光率。

图 3 表示图 2 中用圆圈 3 所示的立方角元件部分的放大图。反射涂层 14 包括多个聚合物层。为了说明起见, 图 3 表示了由六层交替排列的两种不同材料构成的反射涂层 14。至少一种材料是聚合物。这些材料具有不同的折射率 n_1 和 n_2 。虽然图 3 中表示了六层交替的两种不同材料, 但这种反射涂层可包括两层或更多的层以及两种或更多种聚合物层的任何适当组合。这种反射涂层较好具有 2-200 层, 更好具有 2-50 层。为了贴合(conform)立方角光学元件的外形, 每一层应相对于立方角元件的高度很薄(从基底到顶点测得的立方角高度)。多层涂层中各层的厚度约小于立方角元件高度的 10%, 更好约小于立方角元件高度的 5%。另外, 这些层的厚度应适于反射所需波长范围内的光线。下文中将对多层反射涂层中各层的厚度和材料的折射率的选择作更详细的讨论。

图 4 表示球形逆向反射制品 40。它包括部分埋在粘合层 32 中的微球 30 形式的光学元件。反射涂层 34 置于微球 30 层和粘合层 32 之间。为了增加结构支承, 可以使用任选的基底层 36。图 4 所示的球形逆向反射制品 40 一般称为“暴露透镜”球形逆向反射制品。“暴露透镜”片材是光学元件(在本实施方式中为微球)暴露在周围环境(即空气)中的片材。任选地也可提供覆盖或包封微球暴露部分的保护层(未画出), 以制造“封闭透镜”或“包封透镜”球形逆向反射片。暴露透镜片材的实例记载在如下的美国专利: 5,812,317; 4,763,985; 和 3,700,478 中。包封透镜产品的实例记载在美国专利 5,784,198; 5,066,098; 和 4,896,943 中。如图所示, 进入微球的入射光 I 可以折射到微球中心, 被微球后面的反射涂层 34 反射, 并如反射光束 R 所示沿入射光的总方向逆向反射出微球。

为了提供均匀和有效的逆向反射, 用于本发明球形产品的微球较好基本上是球形的。为了使光吸收最小, 这些微球也较好是高度透明的, 从而可以逆向

反射大部分入射光。微球通常基本上是无色的，但可以某种其它方式染色或着色。微球可以由玻璃、非玻璃质陶瓷组合物或合成树脂制成。一般来说，玻璃和陶瓷微球是优选的，因为它们往往比由合成树脂制成的微球硬度更高，且更耐久。可用于本发明中的微球的实例记载在如下的美国专利中：1, 175, 224；
5 2, 461, 011； 2, 726, 161； 2, 842, 446； 2, 853, 393； 2, 870, 030； 2, 939, 797；
2, 965, 921； 2, 992, 122； 3, 468, 681； 3, 946, 130； 4, 192, 576； 4, 367, 919；
4, 564, 556； 4, 758, 469； 4, 772, 511； 和 4, 931, 414。

微球的平均直径一般约为 10-500 微米，较好约为 20-250 微米。小于上述范围的微球会降低逆向反射率，而大于上述范围的微球会使逆向反射制品具有
10 太粗糙的表面结构或当柔性是一种需要的性质时不适当地降低柔性。本发明中所用微球的折射率一般约为 1.2-3.0，较好约为 1.6-2.7，更好约为 1.7-2.5。

图 5 表示图 4 中第 5 区所示的一部分微球元件 30 的放大图。反射涂层 34 有多个聚合物层。在这种情况下，聚合物层由六层交替排列的两种不同材料构成。其中至少一种材料是聚合物，这些层具有不同的折射率 n_1 和 n_2 。如在上述
15 的立方角逆向反射制品中，仅表示六层交替的两种不同材料。一般可以使用含两层或多层代表两种或多种不同折射率的多层反射涂层。如上所述，反射涂层较好含 2-200 层，更好含 2-50 层。原则上，上述关于立方角逆向反射制品
10 中反射涂层 14 所述的内容同样适用于反射涂层 34，反之亦然。为了很好地贴合微球的外形，每层应相对于微球的直径较薄。多层涂层中各层的厚度约小于
20 微球直径的 10%，更好约小于微球直径的 5%。

不论光学元件的具体类型如何，反射涂层中各个聚合物层的厚度一般小于逆向反射制品的光学元件平均尺寸的 10%。各个聚合物层的厚度较好小于光学元件平均尺寸的 5%。不论光学元件的尺寸如何，聚合物层的厚度较好小于 3 微米，更好小于 2 微米，最好小于 1 微米。

25 为了使光吸收最小而使光反射最大，反射涂层中的每一层较好是透明的或基本上无色的。然而，如有需要，例如用染料对一层或多层着色时，可获得各种视觉效果。如果加入，这些着色剂较好让反射涂层保持基本上透明。

如上所述，置于本发明逆向反射制品上的多层反射涂层中各层的厚度较好适于反射所需波长范围内的光线。一般来说；根据已知的光学原理，当两个折
30 射率不同的相邻层的总光学厚度是所需波长范围内半波长的奇数倍时，可以反射波长在上述范围内的光线。图 6 表示层厚、折射率和任意入射光线 I 的入射

角之间的关系。对于垂直于层表面的入射光(法向入射),相邻层的总光学厚度就等于 $n_1 t_1 + n_2 t_2$, 式中 n 是折射率, t 是厚度, 下标表示层。对于与垂直于层表面的直线呈 θ 角入射的光线来说, 相邻层的总光学厚度的更一般的近似用 $(n_1 t_1 + n_2 t_2) / \cos \theta$ 表示。这种近似更适合于小的 θ 值, 最好适合于小于 20° 的 θ

5 值。

相邻层之间的折射率之差可影响多层反射涂层的反射率。一般来说, n_1 和 n_2 之间的差越大, 这对层的反射越强。在本发明的多层反射涂层中, 相邻层的折射率之差较好至少为 0.02, 更好至少为 0.05 或更高, 最好至少为 0.1 或更高。由于考虑到材料, 本发明中所用的相邻聚合物层的折射率之差视所用材料的不同一般预计为小于 1.2, 更好小于 1, 虽然也可以获得更高的折射率之差。

一般来说, 用非聚合物材料(如某些金属材料、无机材料、有机金属材料
10 和陶瓷材料)可以获得比聚合物材料更高的折射率。例如, 对可见光折射率较高的材料包括 PbO(折射率为 2.61)、SiC(折射率为 2.68)、TiO₂(折射率为 2.71)和 PbS(折射率为 3.91)。可以将这些值与折射率约为 1.3-1.7 的常见聚合物材料相比较。因此, 当反射涂层中非聚合物层与聚合物层相邻时, 在有些情况下可以获得大于 1.2, 甚至大于 2 的折射率之差。可以使用的非聚合物无机和无机介质材料的实例包括: 高折射率材料, 如 CdS、CeO₂、CsI、GeAs、Ge、InAs、InP、InSb、ZrO₂、Bi₂O₃、ZnSe、ZnS、WO₃、PbS、PbSe、PbTe、RbI、Si、Ta₂O₅、Te 和 TiO₂; 和低折射率材料, 如 Al₂O₃、AlF₃、CaF₂、CeF₂、LiF、MgF₂、Na₃AlF₆、
15 ThOF₂ 和 SiO₂。

多层反射涂层中的层数也会影响反射率。虽然两层或更多的层可适用于本发明, 但更多的层一般提高反射率。一般来说, 当增加相邻层之间的平均折射率之差时, 可以用较少的层达到相似的结果。层数和层厚度也可影响多层反射涂层的反射着色性。例如, 当使用两层以上时, 一些层的光学厚度可相对另一些层的光学厚度进行改变。通过改变反射涂层中各层的光学厚度, 可以制造能
20 反射不同波长范围内的光线的不同对相邻层, 从而整个反射涂层可以反射更宽的波长范围。对于需反射可见光谱内大多数光线(即波长约为 380-750 纳米(nm)的光线)的应用来说, 可以改变相邻层的光学厚度, 从而可以反射重叠的波长谱带, 以基本上覆盖所需部分的可见光谱。

30 在另一些实施方式中, 宜对反射光进行特定的着色。并在这种情况下, 可以选择具有不同折射率的相邻层的光学厚度, 以基本上反射所需波长谱带中的

光线和基本上透射该所需波长谱带以外的光线。在这些应用中，通过在多层反射涂层中使用更多的层(较好 5 层以上，更好 10 层以上)，一般可以更强烈地反射所需波长谱带的光线(并更好地透射该所需波长谱带外的光线)。

具有能选择性地反射某些波长或波长谱带的本发明多层反射涂层的逆向反射制品可用于在整个制品上均匀地逆向反射所需的波长以及在不同的制品区域内逆向反射不同的波长或波长谱带。例如，可以使一部分逆向反射制品上反射涂层中的层厚分布和折射率与另一部分同一逆向反射制品上反射涂层中的层厚分布和折射率不同。这样，由逆向反射制品的不同区域反射的光线可有不同的颜色或强度。例如当不同颜色或强度的区域形成图象、字母、文字或其它标记时，这是有用的。为了方便起见，本申请中使用术语“着色”和“颜色”表示所选波长的不可见光(即红外辐射、紫外辐射等)和可见光。

为了在本发明的逆向反射制品上形成多层反射涂层，可以使用多种层的模式。例如，图 3 和 5 表示由两种不同材料的交替层制成的多层反射涂层，从而形成一种模式(即 A, B, A, B, ...)。也可使用其它层的模式，包括三组分体系模式(如 A, B, C, A, B, C..., A, B, C, B, A, B, C, B...等)、其它多组分体系模式以及没有总模式的体系模式。层的变化包括折射率的变化(即材料的变化)和厚度的变化，以获得相邻层中所需总光学厚度的排列。另外，如上所述，任选的无机和/或非聚合物层可包含在多层反射涂层中，例如邻接于或夹在多层聚合物层之间。这些任选的层可包括金属、金属氧化物、无机介质材料(如各种氧化物、氮化物、硫化物等)、陶瓷材料、有机金属和其它非聚合物材料。各层一般可透射照射在上面的光线，但当与其它折射率不同的层结合在一起时可以让作为一个整体形成的涂层能反射光线。一般来说，本发明可以预料包括至少两个聚合物层和能反射光线的这些薄多层的任何组合。其它合适层的实例记载在美国专利 4,763,985 和 3,700,305 中。

可以用已知的或以后开发的方法使反射涂层中所用的聚合物层与逆向反射制品的光学元件光学结合。上述的方法适于处置具有所需厚度和折射率的多层聚合物材料。这些方法可包括溶剂基涂布法、液体活性涂布法、挤出涂布法、凹槽辊涂布法、物理和化学气相淀积法、等离子体淀积法、薄膜层合法等。这些方法一般包括依次涂布各层。然而，一些方法也适合同时淀积多层叠层。例如，可以把多个聚合物层作为多层叠层共挤在逆向反射制品上。或者，例如可以用加热和/或加压方法将预制的聚合物多层薄膜层合到逆向反射制品上，使

多层聚合物薄膜贴合逆向反射的光学元件。

可以按基本上连续的方式在逆向反射制品的整个逆向反射区上形成与逆向反射制品的光学元件光学结合的多层反射涂层。或者，可以按不连续的方式形成多层反射涂层，以使一个或多个多层涂层与光学元件层的一个或多个选择部分光学结合。上述的多层反射涂层例如可通过掩膜淀积涂层和/或随后从不需要的一部分上除去涂层材料制得。例如参见国际公报 W095/31739(相应于美国专利申请 09/140,083)。

涂布多个聚合物层的示例性方法包括预聚物气相淀积法。该方法记载在同时提交和待审的美国专利申请 09/259,487 中(代理人案卷号 54168USA6A, 题目为“在微结构基材上涂布聚合物层并保持表面特征外形的方法”)。该专利申请中的公开内容全部参考结合在本申请文件中。简要地说，这些方法包括把预聚物蒸气冷凝在结构基材上，然后使上述材料固化在该基材上。这些方法可用于形成具有受控化学组成并能保持下面结构基材外形的聚合物涂层。用这种方法可以涂布相同或不同材料的多个涂层，形成多层反射涂层中的多个聚合物层。这种方法能用许多材料形成具有所需厚度并与逆向反射制品的光学元件光学结合的均匀涂层。

与逆向反射制品的光学元件光学结合的多层聚合物涂层的优选制造方法可包括图 7 所示涂布方法的各个方面。这种方法可以在大气压力下进行，任选地把涂布区域限定在室 118 中(例如为了保持环境清洁，为了提供惰性气氛或为了其它原因)，或者可以在减压条件下进行。在后一种情况下，室 118 是真空室。以液态单体或预聚物供给的涂料 110 可以经泵 104 计量送入蒸发器 102 中。如下详述，涂料 100 可以多种技术之一蒸发。这些技术包括闪蒸法和载气冲击汽化法。涂料较好通过任选的喷嘴 122 雾化成细的液滴，这些液滴随后在蒸发器 102 中内汽化。任选地用载气 106 使涂料雾化，并通过喷嘴 122 将这些液滴导入蒸发器 102 中。液体涂料或涂料液滴的气化可通过与蒸发器 102 的加热壁接触、与任选的载气 106(任选地用加热器 108 加热)接触或与一些其它的加热表面接触进行。可以预料，任何适于将液体涂料气化的操作方法都可用于本发明中。

气化后，涂料 100 可通过涂布模头喷在逆向反射制品 112 的光学元件 111 上。可以任选地将掩膜(未画出)放在涂布模头 110 和逆向反射制品 112 之间，从而涂布光学元件 111 的选择部分。任选地可用放电源 120(如辉光放电源、无

声放电源、电晕放电源等)对光学元件 111 的表面进行预处理。任选地进行预处理步骤的目的是为了改善表面化学性质,例如为了改善涂料与逆向反射制品间的粘合性或为了其它这种目的。另外,可任选地用下述的增粘剂对光学元件 111 的表面进行预处理。

5 逆向反射制品 112 较好保持在从涂布模头 110 喷出的单体或预聚物蒸气的冷凝温度或该冷凝温度之下的温度。逆向反射制品 112 可放在或临时放在滚筒 114 的表面。滚筒 114 可以让逆向反射制品 112 按选定的速度移过涂布模头 110,以控制涂层的厚度。滚筒 114 也可保持在一个合适的偏离(bias)温度,从而使逆向反射制品 112 保持在预聚物蒸气的冷凝温度或该温度之下。

10 涂料涂布在光学元件 111 上后,可以对其进行固化。对于含有可辐射固化或可热固化的单体的涂料,可以在滚筒旋转方向(用箭头 124 表示)上涂布模头 110 的下游设置固化源 116。任何合适的固化源都可用于本发明中,包括电子束源、紫外灯、放电源、加热灯等。

通过涂覆至少第二种涂料(未画出)可以使包含两个或多个不同聚合物层的反射涂层与逆向反射制品 112 的光学元件 111 光学结合。在使第一种涂料冷凝在光学元件 111 上后,可以将第二种涂料冷凝在先淀积的层上,较好在先淀积的层固化后进行冷凝。根据需要可以淀积其它的涂料。任选地可以用已知或以后开发的方法淀积无机、有机金属和/或非聚合物层。上述的方法包括溅射法、化学气相淀积法、电镀法、由溶剂冷凝法以及其它类似的方法。这些任选的层可以在形成聚合物层之前,在形成聚合物层之后或形成聚合物层之间直接淀积在光学元件上。

一种特别优选的任选层是涂布在逆向反射制品的光学元件和多层反射涂层的聚合物层之间的增粘剂。可以对增粘剂进行选择,以提高多层反射涂层和光学元件之间的粘合性。例如,可以使用能提高本发明多层反射涂层的聚合物层和光学元件之间粘合性的硅烷偶联剂。上述的光学元件例如可以是玻璃或陶瓷微球、模制的聚碳酸酯立方角元件或其它类似的光学元件。示例性的硅烷偶联剂包括氨基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。另外,钛酸酯偶联剂也可用作增粘剂。它的实例包括三(磷酸二辛酯)钛酸异丙酯、二甲基丙烯酰钛酸乙二醇酯(dimethacryl oxoethylenetitanate)和四(异丙醇)钛。六甲基二硅氮烷之

25 类的硅氮烷也可用作增粘剂。硅烷偶联剂的实例记载在美国专利 5,200,262(Li)

30

中。

适于实施图 7 中所示方法的各个方面的装置记载在同时提交和待审的美国专利申请 09/259,487(代理人案卷号 54168USA6A, 题目为“在微结构基材上涂布聚合物层并保持表面特征外形的方法”)、国际申请 US 98/24230(相应于
5 美国专利申请 08/980,947)和 US 98/22953(相应于美国专利申请 08/980,948)以及美国专利 4,722,515; 4,842,893; 4,954,371; 5,097,800 和 5,395,644 中。具体地说,适用于在真空条件下实施图 7 所示方法的某些方面的装置由 Delta V Technologies, Inc, Tucson, AZ 定制。适于实施图 7 所示方法的这些和其它方面的装置和装置部分更详细地记载在引用的文件中。

- 10 适用于图 7 所示方法的示例性单体和低聚物包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基醚、马来酸酯、肉桂酸酯、苯乙烯、烯炔、乙烯基(vinyls)、环氧化物、硅烷、蜜胺、羟基官能的单体和氨基官能的单体。合适的单体和低聚物具有一个以上的反应基团,且这些反应基团可以在同一分子上有不同的化学性质。为了获得宽范围的光学性质(如反射涂层中各
15 层的折射率),可以混合预聚物。将来自气相的活性材料涂布在表面上已有化学反应基团的基材上也是有用的。这些反应基团的实例是单体、低聚物、引发剂、催化剂、水、或如下反应基团:羟基、羧酸、异氰酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧基、甲硅烷基、苯乙烯基、氨基、蜜胺、和醛。这些反应可以热引发或通过辐射固化引发,可加入适于化学反应的引发剂和催化
20 剂,或在某些情况下可以不加入引发剂或催化剂。当使用一个以上预聚物原料时,可以将这些组分一起气化和淀积,或用分开的蒸发源气化。

淀积的预聚物材料可以基本均匀,基本连续的方式涂布,或以不连续的方式涂布(例如以仅涂覆光学元件选择部分的岛形)。采用掩模或包括随后除去不需要部分的其它合适技术进行字母、数字或标记等形式的不连续涂布。

- 25 预聚物气相淀积特别适用于形成厚度约为 0.01-50 微米(μm)的薄膜。用如下的方法可以形成较厚的层,即增加基材对蒸气的暴露时间,或增加流体组合物流入雾化器的流量,或使基材与涂料多次接触。通过在体系中加入多个蒸气源或降低逆向反射制品通过体系的速度可以增加逆向反射制品在蒸气中的暴露时间。用如下方法可形成不同材料的层状涂层,即每次淀积用不同的涂料依
30 次进行涂布淀积,或从沿基材涂布路径相互不同位置的不同蒸汽源同时淀积涂料。

把涂料冷凝在制品上后，就可以固化液态单体或预聚物层。固化涂料的方法一般包括用可见光、紫外辐射、电子束辐射、离子辐射和/或自由基(来自等离子体)、或热量或任何其它合适的技术辐射基材上的涂料。当制品安装在可旋转的滚筒上时，辐射源优选置于单体或预聚物蒸气源的下游，从而可以将涂料连续涂布和固化在表面上。基材的多次旋转然后在前次旋转时已淀积和固化的层上连续淀积和固化单体蒸气。本发明也预料可同时进行固化和冷凝，例如当光学元件含有液态单体或预聚物材料与其表面接触时能引发固化反应的物质。因此，虽然描述为分开的步骤，但冷凝和固化可以同时进行。

表 1 列出了一些聚合物和预聚物材料的实例。这些材料可用各种方法使其与逆向反射制品的光学元件光学结合。对每种材料给出了已知的单体折射率和/或由该单体制得的聚合物折射率。通过选择具有所需折射率或能与一种或多种其它材料混合得到所需折射率的这些或其它原料，可以获得不同的折射率。

表 I

聚合物或预聚物材料	单体供应商	折射率 (单体)	折射率 (聚合物)
聚乙烯基萘	Aldrich (Milwaukee, WI)	—	1.6818
聚苯乙烯	Aldrich	1.547	1.592
聚甲基丙烯酸月桂酯	Aldrich	1.445	1.474
聚甲基丙烯酸三甲基环己酯	Aldrich	1.456	1.485
聚五氟苯乙烯	Aldrich	1.406	—
聚甲基丙烯酸三氟乙酯	Aldrich	1.361	1.437
聚二溴丙烯	Aldrich	1.5573	—
聚甲基丙烯酸苄酯	Aldrich	1.512	1.568
聚乙二醇苯基醚丙烯酸酯	Aldrich	1.518	—
聚丙烯酸十五氟辛酯	3M (St. Paul, MN)	1.328	1.339
聚丙烯酸(邻-仲丁基二溴苯酯)	3M	1.562	1.594
乙氧基化三羟甲基丙醇三丙烯酸酯	Sartomer (Exton, PA)	1.4695	—
异氰脲酸三(2-羟乙基)酯三丙烯酸酯	Sartomer	1.4489	—
乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯	Sartomer	1.4933	—
1,6-己二醇二丙烯酸酯	Sartomer	1.456	—
丙烯酸异辛酯	Sartomer	1.4346	—
丙烯酸异冰片酯	Sartomer	1.4738	—
三丙二醇二丙烯酸酯	Sartomer	1.44	—

其它合适的聚合物记载在同时提交和待审的美国专利申请 09/259,487 中 (代理人案卷号 54168USA6A, 题目为“在微结构基材上涂布聚合物层并保持表面特征外形的方法”)。

实施例

在如下的实施例中进一步解释本发明的优点和目的。然而，应当理解，本实施例仅用于上述目的，实施例中所用的具体组分、用量和其它条件不应看作对本发明范围的限制。选用于公开目的的实施例仅用于解释如何制造本发明的各种实施方式和一般如何实施这些实施方式。

将平均直径为 40-90 微米和折射率为 1.93 的玻璃微球部分嵌入临时载体片材中，形成称之为珠涂层载体 (beadcoat carrier) 的基材。将该珠涂层载体同胶带粘贴在单体蒸气涂布装置 (如美国专利 4,842,893 所述) 的骤冷钢筒上。该装置使用闪蒸法产生预聚物蒸气，然后用蒸气涂布模头涂布。蒸气涂布模头把这种涂料喷在珠涂层载体上。珠涂层载体的安装方式使得上述滚筒的旋转把嵌入微球依次暴露在等离子体处理器、蒸气涂布模头和电子束固化头之中。淀积在真空室进行。

把国际公报 WO 98/50805 (相应于美国专利申请 08/853,998) 所述的丙烯酸 (邻-仲丁基二溴苯酯) (SBBPA) 和三丙二醇二丙烯酸酯 (TRPGDA) 的交替层蒸发和冷凝在珠涂层载体上，骤冷钢滚筒保持在 -30°C 。SBBPA 单体的折射率约为 1.56。TRPGDA 单体的折射率约为 1.44。滚筒转动使样品通过等离子体处理器、蒸汽涂布模头和电子束固化头的转速为 38 米/分钟 (m/min)。把流速为 570 毫升/分钟 (ml/min) 的氮气流用于 2000 瓦等离子体处理器。室温 TRPGDA 液体流速为 1.2 毫升/分钟，加热的 SBBPA 液体流速为 1.1 毫升/分钟。单体蒸发器保持在 295°C ，蒸气涂布模头为 285°C 。真空室压力为 2.2×10^{-4} 托。电子束固化枪所用的加速电压为 7.5 千伏，电流为 6 毫安。涂布交替层的方法是在一次滚筒旋转时打开单体泵上的 SBBPA 单体流动阀，然后在下次旋转时关闭 SBBPA 单体流动阀，并同时打开 TRPGDA 单体流动阀。

将该方法重复形成 60 层交替层，每层在淀积下一层之前进行固化。然后在涂有 60 层交替层的珠涂层载体上涂布约 0.7 毫米快速固化的通用环氧粘合剂 (由 ITW Devcon, Danvers, MA 以商品名 POLYSTRATE 5-MINUTE EPOXY 出售)。让该环氧粘合剂在室温条件下固化 1 小时后，剥离珠涂层载体，得到包含玻璃微球层和多层反射涂层的逆向反射制品。上述的多层反射涂层包括 60 层淀积在微球后面的交替聚合物层。

作为对比例，将玻璃微球嵌入珠涂层载体中，然后涂覆 0.7 毫米相同的环氧粘合剂，而没有在微球上蒸气淀积聚合物层。将环氧粘合剂固化 1 小时后，

剥离载体片材。通过测量被试样逆向反射的入射光百分数，评价实施例和对比例的逆向反射性。该测量与可见光谱中(波长为 400-800 纳米)的光波长有关。在整个波长范围内，具有多层反射涂层的实施例的逆向反射率约为 2.5-3.5 %，而在同样波长范围内，没有多层反射涂层的对比例的逆向反射率约为 1.5 %。这表明，多层聚合物涂层用作反射层，并比对比例提高了逆向反射率。

所有引用的专利和专利申请都全文参考结合于本申请文件，如同完全复制的那样。

本发明可以在没有本文件中具体描述的任何元件的存在下适当地实施。

本领域中的熟练技术人员通过阅读本说明书，可以理解各种不偏离本发明范围和精神的变化的改进。因此，本发明的范围由权利要求书及其等同内容确定。

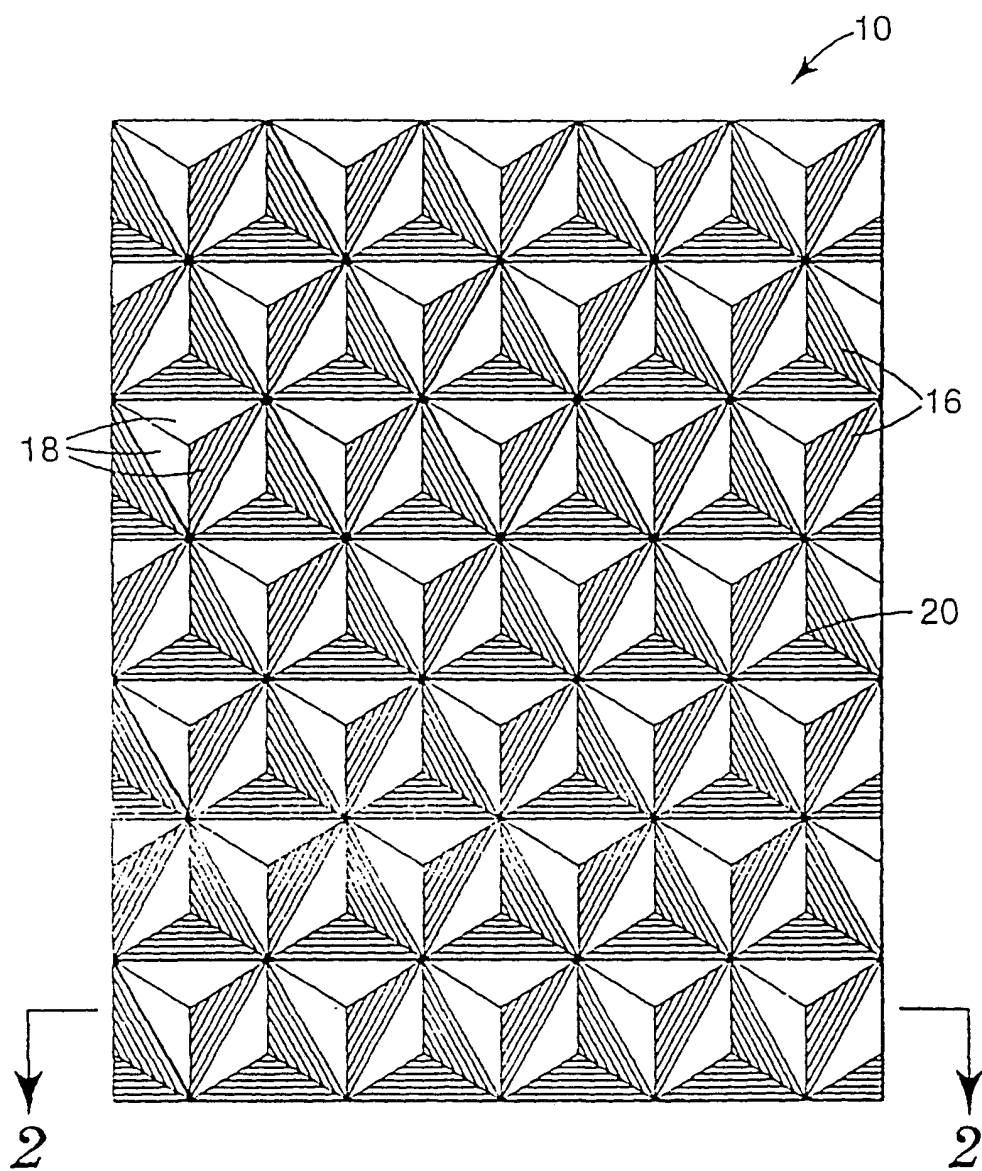


图 1

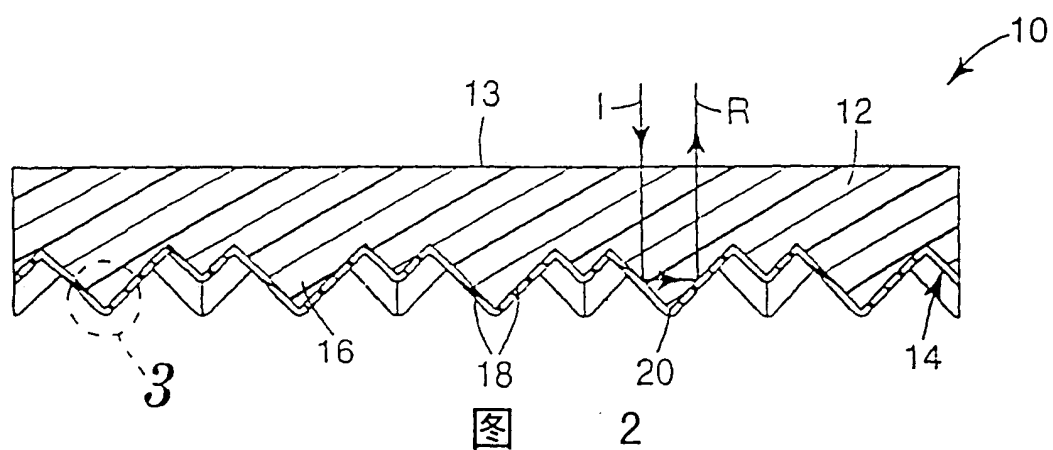


图 2

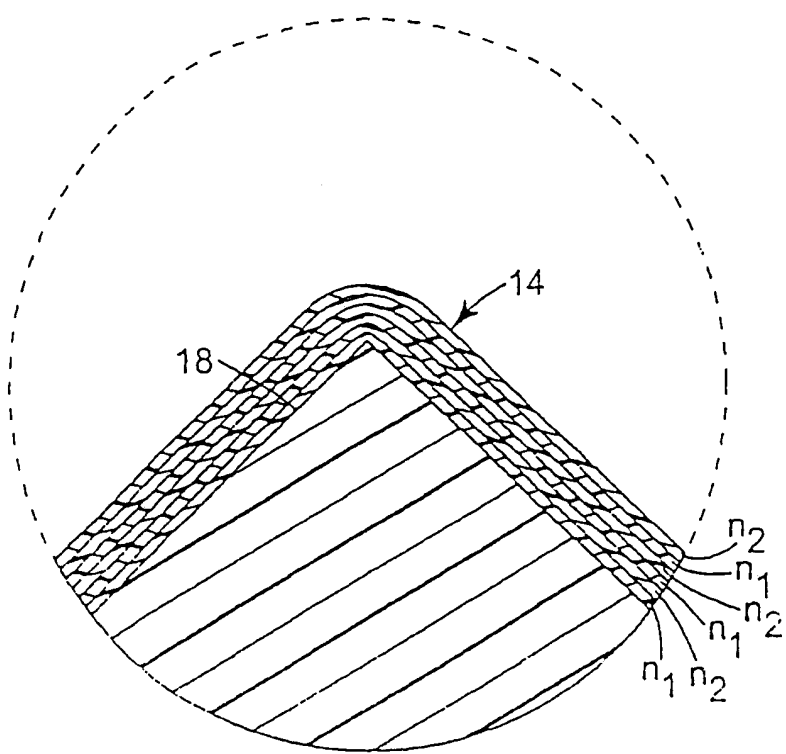


图 3

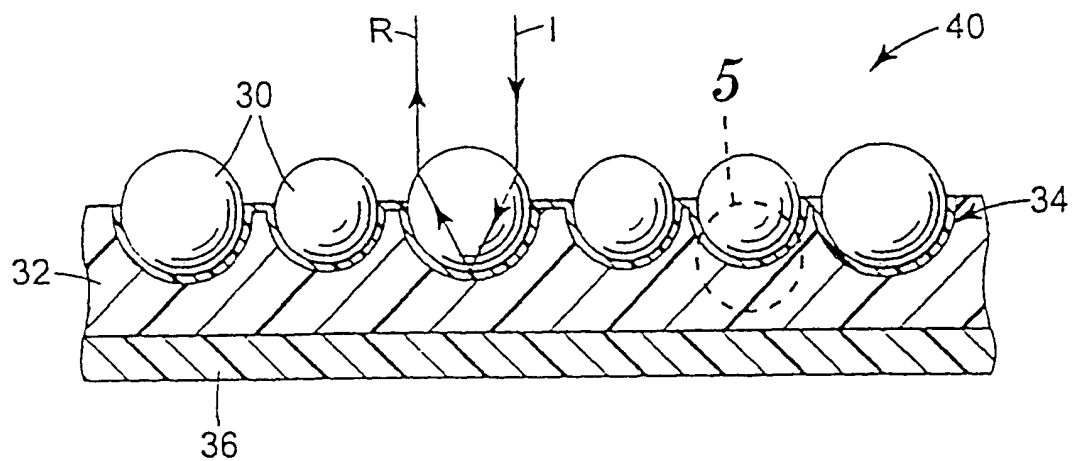


图 4

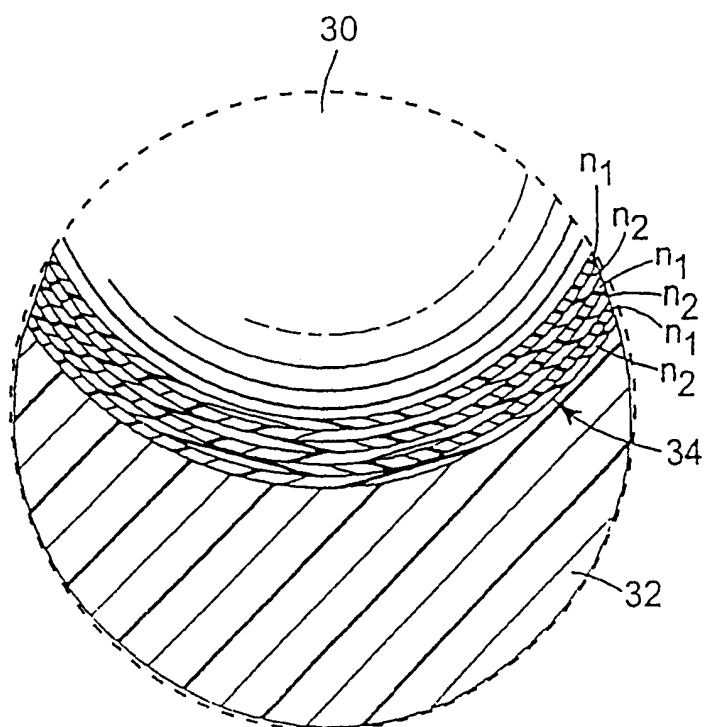


图 5

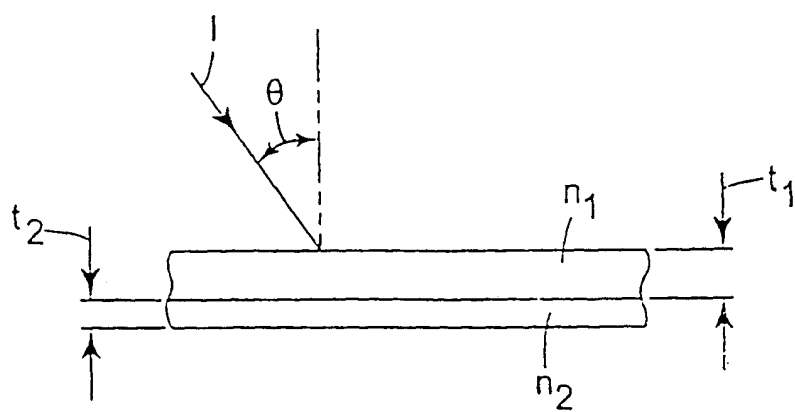


图 6

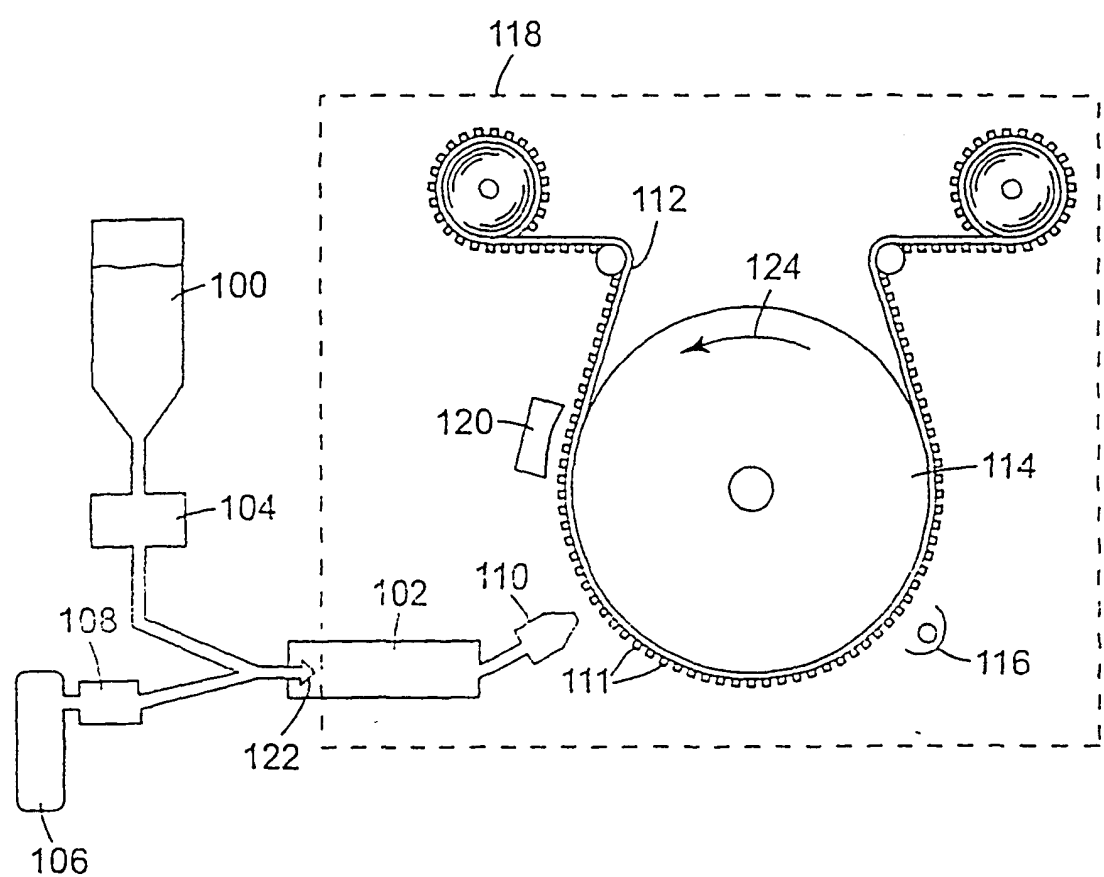


图 7