

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G02B 5/128 (2006.01)

C09D 183/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040989.3

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100489567C

[22] 申请日 2004.12.7

[21] 申请号 200480040989.3

[30] 优先权

[32] 2003.12.23 [33] US [31] 10/744,684

[86] 国际申请 PCT/US2004/040958 2004.12.7

[87] 国际公布 WO2005/066666 英 2005.7.21

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.26

[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 格特·A·M·霍夫特曼

多萝西·B·洛森

[56] 参考文献

US2003138643A1 2003.7.24

EP0267728A2 1988.5.18

EP1262802A1 2002.12.4

US6020450A 2000.2.1

US5405929A 1995.4.11

审查员 周庆成

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 刘 慧 杨 青

权利要求书 2 页 说明书 38 页

[54] 发明名称

低聚氟硅烷的组合物和定向反光板的表面处理

[57] 摘要

本发明涉及用处理组合物处理定向反光板的方法，该处理组合物包括具有一个或多个甲硅烷基的氟化化合物和选自以下的辅助化合物：(i) 选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 的元素 M 的一种或多种非氟化化合物，和 (ii) 含 Si-H 基团的有机化合物。本发明还涉及组合物，该组合物包括：(i) 包括一个或多个甲硅烷基的氟化化合物和 (ii) 选自含 Si-H 基团的有机化合物的辅助化合物。

1. 处理方法，包括使定向反光板接触处理组合物，定向反光板包括(i)粘结剂层，在粘结剂层的主表面之一具有微球体层，微球体具有部分地埋置在所述粘结剂层的所述主表面中的部分以及具有从所述粘结剂层的所述主表面部分地伸出的部分，和(ii)布置在微球体被埋置部分上的反射层，处理组合物包括：

(i)具有一个或多个氟化基团和一个或多个含一个或多个可水解基团的甲硅烷基的氟化化合物；和

(ii)第一辅助化合物，其是含 Si-H 基团的有机化合物。

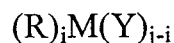
2. 权利要求 1 的方法，其中所述处理组合物还包括第二辅助化合物，其是选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 的元素 M 的一种或多种非氟化化合物，每分子具有至少一个可水解基团。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述处理组合物包括所述氟化化合物和所述第一和任选的第二辅助化合物的水分散体。

4. 权利要求 2 的方法，其中所述处理组合物包括所述氟化化合物和所述第一和任选的第二辅助化合物在有机溶剂中的分散体或溶液。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述氟化化合物包括一个或多个氟化聚醚基团。

6. 权利要求 2 的方法，其中所述非氟化化合物对应于下式：

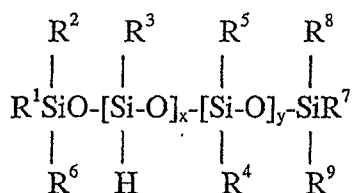


其中 R 表示不可水解基团，M 表示选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 的元素，j 根据 M 的化合价的不同为 3 或 4，i 为 0、1 或

2, Y 表示可水解基团。

7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述的含-SiH 基团的化合物为聚硅氧烷。

8. 权利要求 7 的方法, 其中所述聚硅氧烷对应于下式:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示氢、烷基或芳基, R^4 和 R^5 各自独立地表示烷基或芳基, x 表示 0 到 150 的值, y 表示 0 到 150 的值, 条件是当 $x=0$ 时, R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 中的至少一个表示氢原子。

9. 一种反光板, 其包括(i)粘结剂层, 在粘结剂层的主表面之一具有微球体层, 微球体具有部分地埋置在所述粘结剂层的所述主表面中的部分以及具有从所述粘结剂层的所述主表面部分地伸出的部分; (ii) 布置在微球体被埋置部分上的反射层; 和(iii)在具有暴露的微球体的主表面上的涂层, 该涂层来源于处理组合物, 该处理组合物包括: (1) 具有一个或多个氟化基团和一个或多个含一个或多个可水解基团的甲硅烷基的氟化化合物; 和 (2) 第一辅助化合物, 其是含 Si-H 基团的有机化合物。

低聚氟硅烷的组合物和定向反光板的表面处理

技术领域

本发明涉及用氟化处理组合物处理定向反光板的方法并且涉及氟化组合物。

背景技术

定向反光制品能够使大部分入射光沿着光来源的方向返回。这种独特的能力已使得定向反光制品被广泛应用在由道路建设和维修工人及消防员穿着的服装上。在穿着者服装上展示的定向反光制品通常为定向反光条纹的形式。定向反光条纹通常包括一层微球体如玻璃珠。定向反光制品通过突出穿着者的存在而改善他们的安全。

已知几种基本类型的含微球体的定向反光材料。一方面，已知其中微球体被透明树脂层覆盖即完全遮蔽而不暴露于空气下的所谓的埋置式或封装式透镜型板材。含微球体的第二类反光板为其中微球体部分地暴露于空气下即它们没有被完全地埋置在粘结剂层中的所谓的开放小珠或开放透镜材料。第三类含微球体的反光板类似于第二类，不同之处在于聚合物型覆盖膜在反光板带有微球体的表面上被间歇式地热密封。封闭的透镜反光板中的微球体暴露于空气下(在聚合物型覆盖膜下面)，但是不暴露于如降雨等因素下，该类不被认为是开放小珠反光板。

开放小珠反光板的具体缺点在于在降雨条件下其反射率降低。此外，反光板的反光性经常在几次洗涤之后减弱。

JP 08-309929 公开了用含氟化合物和硅烷偶联剂的组合处理开放小珠型反光板的暴露的玻璃珠。作为含氟化合物，其教导了全氟烷基

丙烯酸酯。此外，推荐另外使用三聚氰胺树脂或异氰酸酯交联剂，以便进一步改善该处理的耐久性。

EP 1,262,802 提供了反光板，其包括反射元件并且包括在反光板的主表面上部分地暴露的微球体。反光板已经进一步用氟化硅烷化合物进行处理，氟化硅烷化合物具有氟化基团并且具有一个或多个可水解基团的硅烷基团。

虽然一些已知的表面处理能够提供可接受程度的最初的拒斥性质，但是由于反复洗涤经常发生拒斥性的丧失。另外，期望改善开放小珠反光板在降雨条件下的反光性质。

因此，期望提供能够在定向反光板上提供高度耐用的拒水涂层的涂层组合物。特别是，期望提供其中最初始的反光性质和拒斥性质即使在反复洗涤之后也基本上被保持的耐久涂层。还通常期望该处理组合物具有良好的贮存稳定性、最小的环境损害，并且可以以最低成本方便地生产。

发明内容

在第一方面中，本发明提供处理方法，该方法包括使定向反光板接触用处理组合物，定向反光板包括(i)粘结剂层，在粘结剂层的主表面之一具有微球体层，微球体具有部分地埋置在所述粘结剂层的所述主表面中的部分以及具有从所述粘结剂层的所述主表面部分地伸出的部分，和(ii)布置在微球体被埋置部分上的反射层，处理组合物包括：

(i)具有一个或多个氟化基团和一个或多个含一个或多个可水解基团的甲硅烷基的氟化化合物；和

(ii)选自以下的辅助化合物：(1)选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 的元素 M 的一种或多种非氟化化合物，每分子具有至少一个可水解基团，(2)含 Si-H 基团的有机化合物及其混合物。

在另一个方面中，本发明提供组合物，其包括：(i)氟化化合物，其具有一个或多个氟化基团和一个或多个含一个或多个可水解基团的甲硅烷基，和(ii)辅助化合物，其选自含 Si-H 基团的有机化合物及其混合物。

在另一个方面中，本发明涉及如上所述的组合物，该组合物另外包括选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 的元素 M 的一种或多种非氟化化合物，每分子具有至少一个可水解基团。

发现通过本发明的处理方法处理的定向反光板具有改善的反光性质和拒斥性质。具体地，发现处理过的定向反光板的反光性和疏水性是高度耐久的，即使在反复洗涤之后。另外，定向反光板在潮湿条件下特别是在降雨条件下的反光性通常通过处理而得以改善。

详细说明

氟化化合物

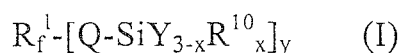
适合用于本发明的定向反光板的处理的氟化化合物包括一个或多个氟化基团和一个或多个具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基。术语“可水解基团”是指该基团能够在制备氟化处理组合物所用的条件下和/或用于将氟化组合物施用到定向反光板的条件下水解。这些条件可涉及使用催化剂如酸或碱。适当的可水解基团的例子包括烷氧基、芳氧基、卤素如氯、乙酰氧基、和酰基。通常优选具有 1 到 4 个碳原子的低级烷氧基。

氟化化合物可包含一个或多个，例如两个或三个，直接连接于氟化基团的硅烷基团，或者它们可通过有机连接基连接于氟化基团。这种有机连接基通常为非氟化基团如烃基并且可以包含一个或多个杂原子。

氟化化合物可以包括任何氟化基团，包括含氟脂族基和氟化聚醚

基团。氟化化合物的氟化基团可为部分氟化或完全氟化的并且可为单价的或多价的，如二价。氟化基团可另外包括氟化低聚物，其得自至少一种氟化单体在链转移剂和非必要的一种或多种非氟化单体的存在下的聚合。

用于本发明的氟化化合物的具体实施方案为对应于下式的氟化硅烷：



其中

R_f^1 表示单价或二价氟化基团，

Q 表示二价有机连接基，

R^{10} 表示 C_1 - C_4 烷基，

Y 可水解基团；

x 为 0、1 或 2，和

y 为 1 或 2。

根据具体的实施方案， R_f^1 表示含氟脂族基，其为稳定的、惰性的，并且优选为饱和的和非极性的。含氟脂族基可为直链、支链或环状或其组合，并且可包含一个或多个杂原子如氧、二价或六价的硫或氮。优选含氟脂族基为完全氟化的基团，但是氢或氯原子可以作为取代基存在，只要相对于每二个碳原子存在不超过一个的氢或氯原子。适当的含氟脂族基通常具有至少 3 个到最多 18 个碳原子，优选 3 到 14 个，特别是 4 到 10 个碳原子，并且优选包含约 40 重量%到 80 重量%的氟，更优选约 50 重量%到 79 重量%的氟。含氟脂族基的末端部分通常为全氟化部分，优选其包含至少 7 个氟原子，例如， $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 F_5SCF_2- 。优选的含氟脂族基为完全或基本上氟化的，并且包括式 $C_nF_{2n-1}-$ 的那些全氟化脂族基，其中 n 为 3 到 18，特别是 4 到 10。

根据一个实施方案, R_f^1 表示单价或二价多氟聚醚基团。多氟聚醚基团可以包括直链的、支链的、和/或环状的结构, 并且可为饱和或不饱和的。优选其为全氟化基团(也就是说, 所有的 C-H 键被 C-F 键代替)。更优选地, 其包括选自以下的全氟化重复单元: $-(C_nF_{2n})-$ 、 $-(C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ 、 $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 、及其组合。在这些重复单元中, Z 为全氟烷基、氧取代的全氟烷基团、全氟烷氧基或氧取代的全氟烷氧基, 它们全部都可为直链、支链或环状的, 并且优选具有约 1 到约 9 个碳原子, 和 0 到约 4 个氧原子。包含由这些重复单元构成的聚合物部分的例子在美国专利 5,306,758(Pellerite)中公开。对于单价的多氟聚醚基团(其中在上述式(I)中 y 为 1), 末端基团可为 $(C_nF_{2n+1})-$ 、 $(C_nF_{2n+1}O)-$ 或 $(X'C_nF_{2n}O)-$, 其中 X' 为例如 H、Cl 或 Br。优选地, 这些末端基团为全氟化的。在这些重复单元或末端基团中, n 为至少 1, 并且优选为 1 到 4。

二价氟化聚醚基团的优选的近似平均结构包括 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ (其中 m 和 p 的平均值为 0 到 50, 条件是 m 和 p 不同时为 0)、 $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、和 $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$, 其中 p 的平均值为 3 到 50。这其中, 特别优选的接近平均结构为 $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$ 、和 $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 。单价全氟聚醚基团的特别优选的近似平均结构包括 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ 和 $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$, 其中 p 的平均值为 3 到 50。在合成时, 这些化合物通常包括聚合物的混合物。近似平均结构为聚合物的混合物的近似平均结构。

二价连接基 Q 可以包括直链、支链、和/或环状的结构, 并且可为饱和或不饱和的。基团 Q 可以包含一个或多个杂原子(例如氧、氮或硫)或官能团(例如羰基、酰胺基、亚脲烷基(urethanylene)或磺酰胺基)。优选地, 二价连接基 Q 为非氟化的有机基团, 如烃基, 优选任选包含杂原子或官能团的直链烃基, 更优选包含至少一个官能团的直链烃基。Q

基团的例子包括 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})(\text{CH}_2)_3-$ (其中 R 为 H 或低级烷基)、和 $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ (其中 n 为 2 到 6)。典型的连接基 Q 为 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$ 。

Y 表示式(I)中的可水解基团, 如卤素、 C_1 - C_4 烷氧基、酰氧基、酰基或聚氧亚烷基如在美国专利 5,274,159 中公开的聚氧乙烯基团。可水解基团的具体例子包括甲氧基、乙氧基和丙氧基、氯和乙酰氧基。

适用于本发明中的式(I)的化合物通常具有至少约 200 的分子量(数均), 优选至少约 1000, 优选地不大于约 10000。

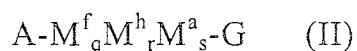
优选的式(I)的氟化硅烷化合物的例子包括但不限于以下的近似平均结构: $\text{XCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2\text{X}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{X}$ 、 $\text{XCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{X}$ 、 $\text{XCF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2\text{X}$ 、和 $\text{CF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_p\text{CF}_2\text{X}$ 、 $\text{X}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{C}_4\text{F}_8\text{O})_p(\text{CF}_2)_3\text{X}$ (其中 -X 为如上在式(I)中定义的 $-\text{Q}-\text{SiY}_{3-x}\text{R}^{10}_x$ 或为如上定义的 $((\text{C}_n\text{F}_{2n+1})-$ 、 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{O})-$ 或 $(\text{X}'\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O})$ (其中 X' 为 H、Cl 或 Br) 的包含非硅烷的末端基团, 条件是每分子中至少一个 X 基团为硅烷)。优选地, 在每个氟化聚醚硅烷中, Q 包含氮原子。更优选地, 每分子中有至少一个 X 基团为 $\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ (其中 R 为甲基、乙基、聚亚乙氧基或其混合物) 并且其它 X 基团, 如果不是硅烷, 则是 OCF_3 或 OC_3F_7 。这些近似平均结构中的 m 和 p 的值可以不同。优选地, m 的平均值为 1 到 50, p 的平均值为 4 到 40。由于这些为聚合物材料, 这种化合物在合成时作为适合于应用的混合物形式存在。这些混合物也可由于用于合成它们的方法包含不带官能团(惰性流体)或带有超过两个末端基团(支化结构)的全氟聚醚链。通常, 可使用包含少于约 10 重量%非官能化聚合物(例如没有硅烷基团的那些)的聚合物材料的混合物。另外, 可使用分别列举的式(I)的化合物的任何混合物。

式(I)的化合物可使用标准技术合成并且是市售的。例如, 根据美

国专利 3,810,874(Mitsch 等人), 可将市售的或易合成的氟化聚醚酯纤维与官能化烷氧基硅烷如 3-氨基丙基烷氧基硅烷组合。这种材料可在用于本发明的处理方法和组合物之前需要或不需要纯化。

根据另一个实施方案, 用于本发明的氟化合物可得自具有一个或多个甲硅烷基的氟化低聚物, 所述甲硅烷基具有一个或多个如上定义的可水解基团。氟化低聚物可以通过至少一种氟化单体在链转移剂和非必要的一种或多种非氟化单体的存在下的自由基低聚反应制备, 并且其中所述非氟化单体和/或链转移剂中的至少一种包括具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基。

用于本发明的含氟化合物低聚物包括通式(II)表示的那些:

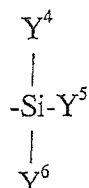


其中 A 表示引发剂的残基或氢;

M^f 表示得自氟化单体的单元;

M^h 表示得自非氟化单体的单元;

M^a 表示具有由下式表示的甲硅烷基的单元:



其中 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 各自独立地表示烷基、芳基或可水解基团;

G 为单价的有机基团, 包括链转移剂的残基;

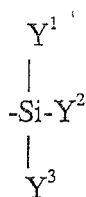
q 表示 1 到 100 的数值;

r 表示 0 到 100 的数值;

s 表示 0 到 100 的数值;

和 $q+r+s$ 为至少 2;

条件是满足以下条件中的至少一个: (a)G 为包含下式所示的甲硅烷基的单价有机基团:



其中 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 各自独立地表示烷基、芳基或可水解基团， Y^1 、 Y^2 和 Y^3 中的至少一个表示可水解基团；或(b)s 为至少 1 并且 Y^4 、 Y^5 和 Y^6 中的至少一个表示可水解基团。

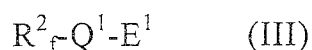
可以通过含氟化合物单体与具有甲硅烷基的单体之间的共聚反应或利用包括这种甲硅烷基的链转移剂将具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基包括在含氟化合物低聚物中。或者，可使用能够在低聚反应之后与包含具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基的试剂反应的官能化链转移剂或官能化共聚单体。

由 q、r 和 s 的总和表示的单元的总数通常为至少 2，优选为至少 3，使得化合物为低聚的。含氟化合物低聚物中的 q 值为 1 到 100，优选为 2 到 20。r 和 s 的值为 0 到 100，并且优选为 1 到 30。根据优选的实施方式，r 值小于 q 值并且 $q+r+s$ 为至少 2。

式(II)的氟化低聚物硅烷通常具有 400 到 100000，优选为 600 到 20000 的平均分子量。含氟化合物硅烷优选包含至少 10 摩尔%(基于单元 M^f 、 M^h 和 M^a 的总摩尔数)的可水解基团。

本领域技术人员另外应该理解，含氟化合物低聚物的制备得到化合物的混合物，因此，通式(II)应该可理解为表示各化合物的混合物，其中式(II)中的下标 q、m 和 s 表示该混合物中相应单元的摩尔量。因此，显而易见，q、m 和 s 可为分数值。

含氟化合物低聚物的单元 M^f 通常得自对应于下式的含氟化合物单体：

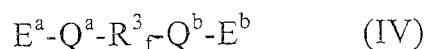


其中 R_f^2 表示包含至少 3 个碳原子的含氟脂族基或氟化聚醚基团。
 Q^1 表示二价有机连接基, E^1 表示可进行自由基聚合的基团。

氟化合物单体中的氟代脂族基团 R_f^2 为被氟化的、稳定的、惰性的、优选饱和的、非极性的、单价的脂族基团。其可为直链、支链、环状或其组合。其可以包含杂原子如氧、二价或六价的硫或氮。 R_f^2 优选为完全氟化的基团, 但是氢或氯原子可以作为取代基存在, 只要每二个碳原子存在不超过一个氢或氯原子。 R_f^2 基团通常具有至少 3 个和最多 18 个碳原子, 优选 3 到 14 个, 特别是 4 到 10 个碳原子, 并且优选包含约 40 重量%到约 80 重量%的氟, 更优选约 50 重量%到约 78 重量%的氟。 R_f^2 基团的末端部分为全氟化部分, 其将优选包含至少 7 个氟原子, 例如, $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 F_5SCF_2- 。优选的 R_f^2 基团完全或基本上被氟化, 并且优选式 $C_nF_{2n+1}-$ 的那些全氟化脂族基团, 其中 n 为 3 到 18, 特别是 4 到 10。

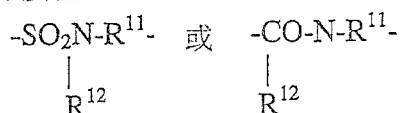
R_f^2 基团可以另外表示单价的多氟聚醚基团, 如例如以上关于 R_f^1 所定义的。

式(II)中的 M^f 还可得自对应于下式的双官能含氟化合物单体:



其中 Q^a 和 Q^b 各自独立地表示二价有机连接基, 并且 E^a 和 E^b 各自独立地表示可进行自由基聚合的基团。 R_f^3 表示二价的全氟聚醚基团, 诸如, $-(CF(CF_3)CF_2O)_p-$ 、 $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q-$ 、 $-CF(CF_3)(CF_2CF(CF_3)O)_pCF(CF_3)O-$ 、 $-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_qCF_2-$ 、 $-(CF_2CF_2O)_p-$ 、 $-(CF_2CF_2CF_2O)_p-$, 其中 p 和 q 的平均值为 1 到约 50。双官能含氟化合物单体的分子量通常应该为约 200 到 3000, 更优选为 300 到 2500。双官能含氟化合物单体的使用量应该选择为以便得到在有机溶剂或水中是可溶解或可分散的组合物。

上述式(III)和(IV)中的连接基 Q^1 、 Q^a 和 Q^b 将含氟脂族基或氟化聚醚基团 R_f^2 或 R_f^3 连接于可进行自由基聚合的基团 E^1 、 E^a 或 E^b ，并且其通常是非氟化的有机连接基。连接基优选包含 1 到约 20 个碳原子，并且可非必要地包含含氧、氮或硫的基团或其组合。连接基优选不含显著妨碍自由基低聚反应的官能团(例如，可聚合的烯属双键、硫醇、和本领域技术人员已知的其它这种官能度)。适合的连接基 Q^1 、 Q^a 和 Q^b 的示例性例子包括直链、支链或环状的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧基、氧代、羟基、硫基、磺酰基、硫氧基、氨基、亚氨基、磺酰胺基、羧酰胺基、羰基氧基、亚脲烷基(urethanylene)、1,3-亚脲基、及其组合如磺酰胺基亚烷基。优选的连接基选自亚烷基和下式所示的二价有机连接基：



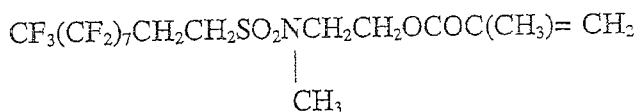
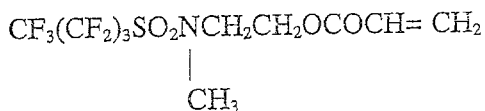
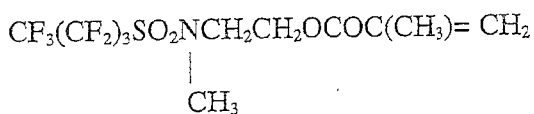
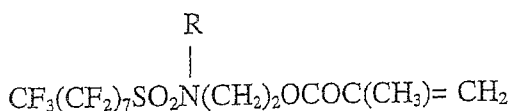
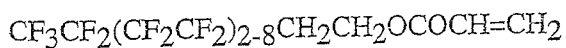
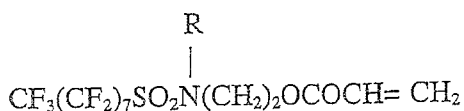
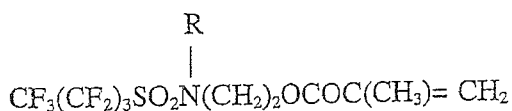
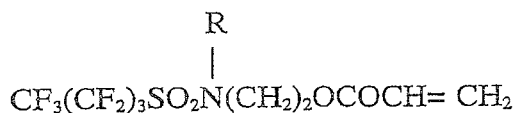
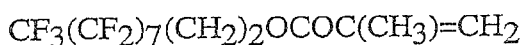
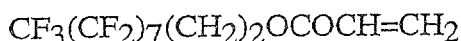
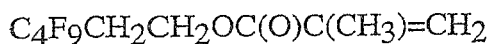
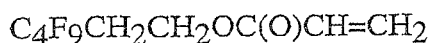
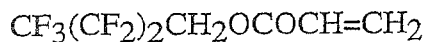
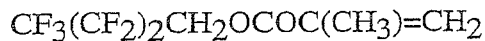
其中 R^{11} 表示氢或具有 2 到 4 个碳原子的直链或支链的亚烷基， R^{12} 表示氢或具有 1 到 4 个碳原子的烷基。

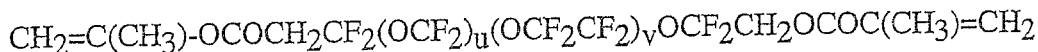
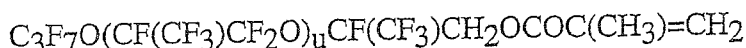
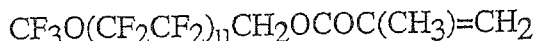
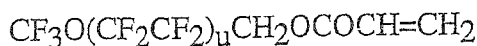
E^1 、 E^a 、和 E^b 为可进行自由基聚合的基团，其通常包含能够经历自由基聚合的烯键不饱和基团。适合的基团包括例如得自乙烯基醚、乙烯基酯、烯丙基酯、乙烯基酮、苯乙烯、乙烯基酰胺、丙烯酰胺、马来酸酯、富马酸酯、丙烯酸酯、和甲基丙烯酸酯的部分。这其中，优选 α 、 β 不饱和酸的酯，如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

如上所述的氟化化合物单体 $R_f^2\text{-Q-E}^1$ 及其制备方法为已知的，并且在例如美国专利 2,803,615 中公开。这种化合物的示例性例子包括以下的一般类别：氟化化合物丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、和包含氟化磺酰胺基的烯丙基类化合物、得自氟化化合物调聚醇类的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、得自氟化化合物羧酸类的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、和 EP 526 976 中公开的全氟烷基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

氟化聚醚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯在美国专利 4,085,137 中公开。

氟化化合物单体的例子包括：





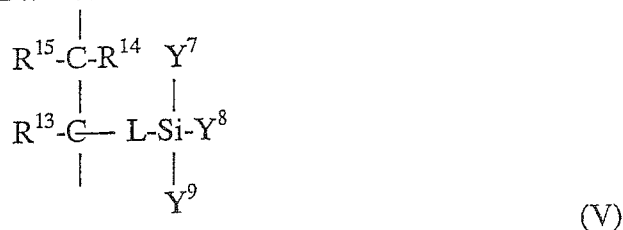
其中 R 表示甲基、乙基或正丁基，并且 u 和 v 为约 1 到 50。

氟化低聚物硅烷的单元 M^h (当存在时) 通常得自非氟化单体，优选包括可聚合基团和烃部分的单体。

可以用于生成单元 M^h 的非氟化单体的示例性例子包括以下的一般类别：能进行自由基聚合的烯键化合物，诸如例如，烯丙基酯如乙酸烯丙基酯和庚酸烯丙基酯；烷基乙烯基醚或烷基烯丙基醚如十六烷基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、乙基乙烯基醚；不饱和酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、及其酸酐和它们的酯，如丙烯酸和甲基丙烯酸的乙烷基、烯丙基、甲基、丁基、异丁基、己基、庚基、2-乙基己基、环己基、十二烷基、十八烷基、异冰片基或烷氧基乙基的酯； α,β -不饱和腈如丙烯腈、甲基丙烯腈、2-氯丙烯腈、2-氰基乙基丙烯酸酯、烷基氰基丙烯酸酯； α,β -不饱和羧酸衍生物如烯丙醇、乙醇酸烯丙基酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-二异丙基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯、N-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯；苯乙烯及其衍生物如乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、 α -氰基甲基苯乙烯；可包含卤素的低级烯烃，如乙烯、丙烯、异丁烯、3-氯-1-异丁烯、丁二烯、异戊二烯、一氯丁二烯和二氯丁二烯以及 2,5-二甲基-1,5-己二烯、和烯丙基或乙烯基的卤代物如氯乙烯和偏氯乙烯。优选的非氟化单体包括包含烃基的单体，如选自甲基丙烯酸酯十八烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸丁基酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸异丁基酯、丙烯酸乙基己基酯、和甲基丙烯酸乙基己基酯；和氯乙烯和偏氯乙烯

的那些。

可用于本发明的具有一个或多个甲硅烷基的氟化低聚物通常另外包括单元 M^a ，其具有含一个或多个可水解基团的甲硅烷基。单元 M^a 的例子包括对应于以下通式的那些：



其中 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示氢、烷基诸如例如甲基或乙基、卤素或芳基，L 表示二价有机连接基， Y^7 、 Y^8 和 Y^9 独立地表示烷基、芳基或可水解基团。

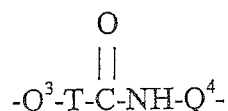
这种单元 M^a 可得自下式所示的单体：



其中 Y^7 、 Y^8 和 Y^9 各自独立地表示烷基、芳基或可水解基团；L 表示化学键或二价有机连接基， E^2 表示可进行自由基聚合的基团，诸如例如以上关于 E^1 所列举的那些。或者，式(V)的这种单元 M^a 可以通过使官能化单体与包含甲硅烷基的试剂反应得到。术语“官能化单体”是指单体具有一个或多个可用于随后反应的基团，例如能够经历缩合反应的基团。通常，官能化单体为具有一个或多个能够与异氰酸酯或环氧基反应的基团的单体。这种基团的具体例子包括羟基和氨基。包含甲硅烷基的试剂的例子包括例如 3-异氰酸根合丙基三甲氧基硅烷或 3-环氧基丙基三甲氧基硅烷。

当 L 表示二价有机连接基时，优选其包含 1 到约 20 个碳原子。L 可以任选包含含氧、氮或硫或其组合的基团，并且优选 L 不含显著妨

碍自由基低聚反应的官能团(例如可聚合的烯属双键、硫醇、和本领域技术人员已知的其它这种官能度)。适当的连接基 L 的例子包括直链、支链或环状的亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧基亚烷基、羰基氧基亚烷基、氧基羰基亚烷基、羧酰胺基亚烷基、亚脲烷基亚烷基、1,3-亚脲基亚烷基、及其组合。优选的连接基选自亚烷基、氧基亚氨基和羰基氧基亚烷基。根据特别优选的实施方案,连接基 L 对应于下式:



其中 Q^3 和 Q^4 独立地表示二价有机连接基。二价有机连接基 Q^3 的例子包括例如亚烷基、亚芳基、氧基亚烷基、羰基氧基亚烷基、氧基羰基亚烷基、羧酰胺基亚烷基、亚脲烷基亚烷基、和 1,3-亚脲基亚烷基。二价有机连接基 Q^4 的例子包括例如亚烷基和亚芳基。T 表示 O 或 NR, 其中 R 表示氢、 C_1 - C_4 烷基或芳基。

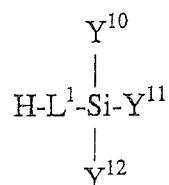
Y^7 、 Y^8 和 Y^9 独立地表示烷基、芳基或可水解基团。

式(VI)的单体的例子包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、和烷氧基硅烷官能化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

具有一个或多个甲硅烷基的氟化低聚物在链转移剂的存在下方便地制备。适当的链转移剂通常包括羟基、氨基、巯基或卤素基团。链转移剂可以包括两个或多个这种羟基、氨基、巯基或卤素基团。可用于制备氟化低聚物的典型的链转移剂包括选自 2-巯基乙醇、3-巯基-2-丁醇、3-巯基-2-丙醇、3-巯基-1-丙醇、3-巯基-1,2-丙二醇、2-巯基乙胺、二(2-巯基乙基)硫醚、辛基硫醇和十二烷基硫醇。另外,链转移剂可为具有一个或多个巯基的聚硅氧烷。

在优选实施方案中,将包含具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基的链转移剂用于低聚反应,以生产氟化低聚物。包括这种甲硅烷基

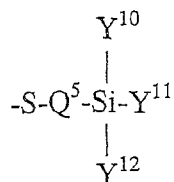
的链转移剂包括式(VII)的那些。



(VII)

其中 Y^{10} 、 Y^{11} 和 Y^{12} 各自独立地表示烷基, 优选 C_1 - C_8 烷基如甲基、乙基或丙基, 或含环烷基的烷基如环己基或环戊基, 芳基如苯基, 烷基芳基或芳烷基, 可水解基团诸如例如卤素或烷氧基如甲氧基、乙氧基或芳氧基, 其中 Y^{10} 、 Y^{11} 和 Y^{12} 中的至少一个表示可水解基团。 L^1 表示二价连接基。

优选的链转移剂为其中 L^1 表示 $-S-Q^5-$ 的那些, Q^5 连接于式(VII)中的硅原子, 并且其中 Q^5 表示二价有机连接基, 诸如例如, 直链、支链或环状的亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。这种链转移剂的应用通常产生其中单价有机基团 G 对应于下式所示的氟化低聚物:



其中 Y^{10} 、 Y^{11} 、 Y^{12} 和 Q^5 具有以上定义的含义。

可使用单独的链转移剂或不同链转移剂的混合物。优选的链转移剂为 2-巯基乙醇、辛基硫醇和 3-巯基丙基三甲氧基甲硅烷。链转移剂通常以足够的量存在, 用于控制低聚物中聚合的单体单元的数目和获得低聚氟化硅烷的所需分子量。链转移剂通常以每当量单体(包括氟化单体和非氟化单体)为 0.05 到 0.5 当量, 优选约 0.25 当量的量使用。

用于本发明的氟化低聚物硅烷包含一个或多个可水解基团。这些可水解基团可通过在具有包含一个或多个可水解基团的甲硅烷基的链转移剂如上述式(VII)的链转移剂(其中 Y^{10} 、 Y^{11} 和 Y^{12} 中的至少一个表示可水解基团)的存在下经过低聚而被引入到氟化硅烷中; 和/或通过与

包含具有一个或多个可水解基团的甲硅烷基的单体如上述式(VI)的单体(其中 Y^7 、 Y^8 和 Y^9 中的至少一个表示可水解基团)经过共聚-低聚而引入到氟化硅烷中。或者,可使用在低聚反应之后可与含甲硅烷基的试剂反应的官能化链转移剂或官能化共聚单体。

用于本发明的具有一个或多个甲硅烷基的氟化低聚物可以通过如 EP 1 225 187 中所述的自由基聚合制备。

用于本发明中的具有一个或多个氟化基团和一个或多个甲硅烷基的氟化化合物的量可以广泛地变化,其最佳量可由本领域技术人员通过实验测定。通常,将基于氟化化合物和辅助化合物的总重量为 1 重量%到 90 重量%,优选 10 重量%到 85 重量%,更优选 20 重量%到 80 重量%的量包括在处理组合物中。

辅助化合物

元素 M 的非氟化化合物

可用于本发明的组合物包括元素的一种或多种非氟化化合物,元素 M 选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 并且每分子具有至少一个可水解基团。优选地,可水解基团直接结合于元素 M。

在本发明的一个实施方案中,元素 M 的非氟化化合物包括下式(VIII)的化合物:



其中 R 表示不可水解的基团, M 表示选自 Si、Ti、Zr、B、Al、Ge、V、Pb 和 Sn 的元素, j 根据 M 的化合价的不同为 3 或 4, i 为 0、1 或 2, Y 表示可水解基团。

存在于元素 M 的非氟化化合物中的可水解基团中可相同或不同,

并且通常为能够在适当的条件下如在酸或碱性水溶液条件下水解，使得元素 M 的非氟化化合物可经历缩合反应。优选地，可水解基团在水解时产生能够进行缩合反应的基团如羟基。

可水解基团的典型的和优选的例子包括关于氟化化合物所述的那些。优选地，元素 M 的非氟化化合物包括四、三或二-烷氧基(优选包含 1 到 4 个碳原子)化合物。

不可水解基团 R 可相同或不同并且通常不能够在上述条件下水解。例如，不可水解基团 R 可独立地选自烷基如 C_1 - C_{30} 烷基，其可为直链或支链的并且可包括一个或多个脂族环烃结构； C_6 - C_{30} 芳基(任选被一个或多个选自卤素和 C_1 - C_4 烷基的取代基取代)；或 C_7 - C_{30} 芳烷基。

在一个实施方案中，不可水解基团 R 独立地选自烷基如 C_1 - C_{30} 烷基和 C_6 - C_{20} 芳基(其任选被一个或多个选自卤素和 C_1 - C_4 烷基的取代基取代)。

元素 M 的优选的非氟化化合物包括其中 M 为 Ti、Zr、Si 或 Al 的那些。

元素 M 的非氟化化合物的代表性例子包括四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、十八基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、四甲基正钛酸酯、四乙基正钛酸酯、四异丙基正钛酸酯、四正丙基正钛酸酯、四(2-乙基己基)正钛酸酯、四乙基锆酸酯、四异丙基锆酸酯、四正丙基锆酸酯等。更优选的化合物包括 Si、Ti、和 Zr 的 C_1 - C_4 烷氧基衍生物。元素 M 的特别优选的非氟化化合物包括四乙氧基硅烷。可使用单独的元素 M 的非氟化化合物或其混合物。元素 M 的非氟化化合物可以在被加入到氟化处理组合物之前进行完全或部分地水解或预缩合。

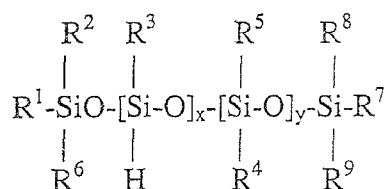
用于本发明中的元素 M 的非氟化化合物的量可以广泛地变化，其最佳量可由本领域技术人员通过常规实验容易地测确定。通常，该化合物可以基于氟化化合物和辅助化合物的总重量为最多 99 重量%、优选 10 到 80 重量%的量包括在组合物中。

含 Si-H 基团的有机化合物

用于本发明中的具有一个或多个 Si-H 基团的有机化合物可为非聚合物型有机化合物，或者可为聚合物型有机化合物。“聚合物型化合物”是指包括实际上或概念上得自更低分子量化合物(即单体)的重复单元的化合物。聚合度可以广泛地变化，并且包括低聚合度诸如例如 2 到 50 个重复单元的聚合度，以及超过 50 的高聚合度。因此，术语“聚合物型化合物”应该理解为包括通常具有低聚合度的低聚物。如果有有机化合物为聚合物型的，则 SiH 官能团可以被包含在聚合链的末端基团中和/或聚合物型化合物的重复单元中。含 Si-H 基团的有机化合物通常为非氟化的化合物。

根据本发明的优选实施方案，含 Si-H 基团的有机化合物为聚硅氧烷(低聚物或聚合物)，其包括聚硅氧基主链。这种聚合物或低聚物可由包含一个或多个 Si-H 官能团的基团封端和/或可包含沿着主链分布的 Si-H 基团。Si-H 基团可形成主链的一部分，或者它们可以存在于附着于主链的侧基中。

例如，用于本发明的聚硅氧烷包括对应于下式的那些：



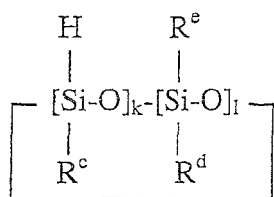
(IX)

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地表示氢，烷氧基，任选被诸如例如芳基、酯、烷氧基等取代的烷基，或任选被诸如例如烷基、酯、烷氧基等取代的芳基； R^4 和 R^5 各自独立地表示烷氧基、烷

基或芳基，其各自可任选被取代；x 表示 0 到 150 的值，y 表示 0 到 150 的值，条件是当 $x=0$ 时， R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 中的至少一个表示氢原子。

硅氧烷的具体例子包括得自 United Chem 的 1,1,3,3-四异丙基二硅氧烷、二苯基-1,1,3,3-四(二甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷，以甲硅烷基氢化物(silylhydride)封端的聚(二甲基硅氧烷)、聚(甲基氢硅氧烷)、和二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物，聚乙基氢硅氧烷、聚苯基二甲基氢甲硅烷氧基硅氧烷，甲基氢硅氧烷和辛基甲基硅氧烷的共聚物，和甲基氢硅氧烷和苯基甲基硅氧烷的共聚物。

可使用的另外的硅氧烷可为环状的，如对应于下式的那些：



其中 R^c 表示氢、烷基或芳基， R^d 和 R^e 各自独立地表示烷基或芳基，k 为至少 1，并且 k+l 的总和为至少 3。上式的环状硅氧烷的具体例子为 1,3,5-三甲基环硅氧烷和 1-苯基-3,3,5,5-四甲基环硅氧烷。

具有 SiH 基团的聚硅氧烷和硅氧烷为本领域中公知的，并且可以根据公知的方法生产，如例如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering，第二版，V15, Silicones, 204-308 页，John Wiley & Sons, 1989 中公开的。具有 SiH 基团的硅氧烷通常还是市售的。优选地，硅氧烷或聚硅氧烷具有 150 g/mol 到 70,000 g/mol 的分子量。

用于本发明中的含 Si-H 基团的有机化合物的量可以广泛地变化。通常，包含 Si-H 基团的化合物可以基于氟化化合物化合物和辅助化合物的总重量最多为 90 重量%、优选 5 重量%到 60 重量%的量包括在组合物中。

定向反光板

用于本发明的定向反光板包括：(i)粘结剂层，在粘结剂层的主表面之一具有微球体层，微球体具有部分地埋置在所述粘结剂层的所述主表面中的部分以及具有从所述粘结剂层的所述主表面部分地伸出的部分，和(ii)布置在微球体被埋置部分上的反射层。

粘结剂层

粘结剂层通常包括流体不可渗透的挠性聚合物材料，其稳定定向反光板并且支持包括反射层和微球体的反射光学系统。粘结剂层的聚合物材料可以包括多种弹性体，以及其中粘结剂通过加热直到成型(molden)实现液态或软化态的热塑性粘结剂。优选地，聚合物材料包括交联弹性体或实质上交联的弹性体。交联的弹性体是指弹性体的聚合链进行化学交联形成三维网络，其被稳定以阻止分子流动。实质上交联的弹性体是指弹性体的聚合链流动性通过链缠结和/或通过氢键结合而大大地降低，引起聚合物的内聚强度或内部强度增加。这种聚合物交联的例子包括碳-碳键形成如：链之间的乙烯基之间的自由基结合；试剂或基团偶联如在异氰酸酯或环氧官能化聚合物的情况中通过硫化或与偶联剂如二醇反应；在胺和醇官能化聚合物的情况中的二异氰酸酯或活化酯；和在羧酸或酸酐官能化聚合物的情况中的环氧化物和二醇。这种实质交联的例子包括在聚酰胺中发现的酰胺氢键结合，或在苯乙烯和丙烯腈的嵌段共聚物中发现的结晶和非结晶区域相互作用。

粘结剂层还可包含非必要的添加剂如稳定剂(例如热稳定剂和水解稳定剂)、抗氧化剂、阻燃剂、和流动改性剂(例如表面活性剂)、粘度调节剂(例如有机溶剂)、流变学改性剂(例如增稠剂)、聚结剂、增塑剂、增粘剂、等等。粘结剂层可为透明的，但是通常包括着色剂，诸如例如，在美国专利 5,812,317(Billingsley)中描述的颜料、染料或金属薄片以提供额外的颜色和视觉效果。通常，粘结剂层包含约 70 重量%到最多约 99 重量%的聚合物材料，其余为有效量的非必要的添加剂。

可用于粘结剂层中的聚合物的说明性例子包括：聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚环氧化物、天然和合成橡胶、及其组合。交联聚合物的例子包括前述的被可交联基团如环氧基团、烯属基团、异氰酸酯基、醇基、胺基或酸酐基团取代的聚合物的例子。也可使用与聚合物的官能团反应的多官能单体和低聚物作为交联剂。

有用的粘结剂层材料的具体例子在美国专利 5,200,262 和 5,283,101 中公开。在美国专利 5,200,262 中，粘结剂层包括一种或多种具有活性氢官能度的聚合物如交联的脲烷系聚合物(例如异氰酸酯固化的聚酯或单组分或双组分聚氨酯)、和一种或多种异氰酸酯官能硅烷偶联剂。在美国专利 5,283,101 中，粘结剂层包括电子束固化聚合物，其选自氯磺化聚乙烯、包括至少约 70 重量%聚乙烯的乙烯共聚物、和聚(乙烯-共聚丙烯-共聚-二烯)聚合物。

可用于定向反光板的粘结剂层中的市售的聚合物的例子包括购自 Shell Oil Company 的 Vitel™ 3550、Vitel™ VPE 5545 和 VPE 5833 聚酯；购自 Rohm and Haas 的 Rhoplex™ HA-8 和 NW-1845 丙烯酸类树脂；购自 Cytec Industries of American Cyanamide 的 Cydrothane™ 聚氨酯；购自 B. F. Goodrich 的 Estane™ 5703 和 5715；购自 Zeon Chemicals 的 Nipol™ 1000；和购自 ABCR 的丙烯腈丁二烯橡胶。优选粘结剂层包括耐久的、耐洗涤的和对相邻反射元件无腐蚀性的组合物。

粘结增强剂也可以 0.2 重量%到约 1.5 重量%的量存在于粘结剂层中。粘结增强剂通常为氨基硅烷如氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、等等。

粘结剂层可另外由两个或多个层组成。例如，粘结剂层可由一个或多个包括粘结增强剂的层和不含粘结增强剂的层组成。

优选粘结剂层的厚度为约 50 到 250 μm ,更优选为约 75 到 200 μm 。可使用厚度在这些范围以外的粘结剂层。然而,如果粘结剂层太薄,其可能不能为定向反光元件和微球体提供足够的支持,微球体可能发生移位。如果粘结剂层具有超过 200 μm 的厚度,其可能不必要地使制品变硬并且增加成本。

粘结剂层也可包括如美国专利 5,674,605(M^arecki)中所述的具有粘结剂固有性质的聚合物组合物,使得粘结剂层可在某些情况中用于使反光板结合于外衣上而无需使用另外的粘结剂。

微球体

定向反光板包括布置在其上的具有半球形反射层的微球体单层。微球体部分地埋置在粘结剂层的前主表面或第一主表面中和从该表面部分地伸出。由粘结剂层支持的微球体能够校准光,使得入射光以基本上与光过来的方向平行的方向返回。优选微球体在形状上为基本上球状的以提供均匀的和有效的定向反光。还优选微球体为基本上透明的,以使微球体的光吸收最小化并从而优化由制品定向放射的光的量。术语“透明的”是指当在光学显微镜(例如在 100X)下观察时,微球具有透射可见光射线的性质,使得微球下面的物体如与微球相同性质的物体在将两者浸入在具有与微球约相同折射率的油中时可以明显地通过微球观察到。微球下面物体的轮廓、周边或边缘可明显识别。虽然油应该具有接近微球的折射率,但是其不应该如此接近,使得微球看来如完全匹配的情况中那样消失了。微球体通常为基本上无色的,但是可将其着色以生产特殊效果。

透明的微球体可由无机材料如玻璃或非玻化陶瓷组合物制成,或者可由有机材料如具有定向反光所需的光学性质和物理特性的合成树脂制成。通常,玻璃和陶瓷微球体是优选的,因为它们比从合成树脂制成的微球体更坚硬并且更耐久。

优选用于本发明的微球体的平均直径为约 30 到 200 微米(μm), 更优选 40 到 90 μm 。小于 30 μm 的微球体由于衍射作用可能倾向于提供更低水平的定向反光, 然而大于 200 μm 的微球体可能倾向于赋予制品以不期望的粗糙质地或不期望地降低制品的挠性。优选用于本发明的微球体具有 1.7 到 2.0 的折射率, 该范围通常考虑了可用于基于微球体的定向反光制品, 其中在这时, 微球体的前表面是暴露的或接触空气的。可用于本发明中的微球体的例子在以下美国专利中公开: 1,175,224、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。

选择微球体的折射率和尺寸, 使得微球体在大致与反射层的位置重合的点聚焦入射光。通过适当选择这些参数, 微球体可以容易地在接近微球体背表面或在微球体表面略微靠后的点聚焦入射光。

反射层

定向反光板另外包括反射层以便反射光。反射层布置在微球体的埋置部分上以反射其上入射光。术语“布置在微球体的埋置部分上”是指反射层直接接触微球体(在埋置部分上)或通过另一反射层(例如介质镜)或非反射(所谓的可透射光的)中间层与微球体接触, 如以下进一步描述的。

反射层可以包括反射颜料, 或者可为反射金属层。用于本文中的术语“反射金属层”是指包括有效量的元素金属用来反射入射光的反射层, 优选镜面反射入射光。有多种金属可用于提供镜面反射的金属层。这些包括元素形式的铝、银、铬、镍、镁、金、及其合金。铝和银为用于反射金属层的优选金属。反射金属层可为连续涂层, 并且可通过真空沉积、蒸气涂布化学沉积或无电镀技术生产。真空沉积和蒸气涂布技术是优选的。蒸气涂布是指通过包括但不限于蒸发和溅射的技术在真空中产生金属分子或粒子流。蒸气涂布操作可以通过将金属

置于在真空中加热到足够高以蒸发金属的温度的蒸发器中而实现。通常，真空压力为约 0.133 到 1.33 帕斯卡。溅射技术也可用于在真空中产生金属分子或粒子流或云状物。由蒸汽涂布产生的分子或粒子附着于微球体的背面。在这种形式中，反射金属层基本上由纯金属构成。无需树脂基体以支持金属粒子。应该理解，在铝的情况中，一些金属可为金属氧化物和/或氢氧化物的形式。铝和银金属为优选的，因为它们倾向于提供最高的定向反光亮度。金属层应该足够厚以反射入射来的光。通常，反射金属层为约 50 到 150 纳米厚。虽然银涂层的反射色比铝涂层的更亮，但是铝层通常是更优选的，因为其可以在附着于玻璃光学元件时提供更好的耐洗涤性。

或者，反射层可包括反光颜料，诸如例如，云母粉、金属粒子或薄片或有珍珠般光泽的类型的颜料。

附加层

定向反光板可以包括另外的层。如上所述，可以存在所谓的可透射光的中间层。可透射光的层通常布置在微球体和反射层如反射金属层之间。可透射光的中间层可以为反射元件提供在暴露于自然因素和/或洗涤的过程中避免侵蚀和其反射特征劣化的保护。优选中间层包括具有光学特征的透明聚合物层，例如选择其折射率以提供可发挥作用的定向反光光学系统。

可透射光的中间层通常包括与粘结剂层的聚合物材料相同或不同的聚合物材料。为了提供良好的耐洗涤性，优选聚合物为交联聚合物。适当的聚合物的例子包括包含氨基甲酸酯、酯、醚、脲、环氧、碳酸酯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸、烯烃、氯乙烯、酰胺、醇酸树脂或其组合的单元的那些。

用于可透射光的中间层的聚合物可具有允许聚合物被连接于硅烷偶联剂的官能团，或者形成聚合物的反应物可具有这种官能度。例如，

在生产聚氨酯时，起始原料可具有能够与异氰酸酯官能硅烷偶联剂反应的氢官能度，参见例如美国专利 5,200,262(Li)。优选的聚合物为交联的聚(氨基甲酸酯-脲)和交联的聚(丙烯酸酯)。这些聚合物可以在工业洗涤处理的苛刻条件下和在作为服装被穿着时保持其性质。

聚(氨基甲酸酯-脲)可通过羟基官能聚酯树脂与过量聚异氰酸酯反应而形成。或者，可使聚氧化丙烯二醇与二异氰酸酯反应，然后与三胺官能化聚氧化丙烯反应。

交联的聚(丙烯酸酯)可通过使丙烯酸酯低聚物暴露于电子束辐射下而形成，参见例如美国专利 5,283,101(Li)。

可用于可透射光的中间层的市售的聚合物的例子包括：购自 Shell Oil Company, Akron, Ohio 的 Vitel™ 3550；购自 UBC Radcure, Smyrna, Georgia 的 Ebecryl™ 230；购自 HuntsMan Corporation, Houston, Texas 的 Jeffamine™ T-5000；和购自 Arco Chemical Company, Newtown Square, Pennsylvania 的 Arcol™ R-1819。

可透射光的中间层的厚度通常被选择为使得入射光可以通过微球体聚焦在反射金属层上。可透射光的中间层通常具有约 5 纳米到 1.5 倍于微球体平均直径的平均厚度。优选地，可透射光的中间层通常具有约 100 纳米到约为微球体平均直径的平均厚度。更优选地，可透射光的中间层的平均厚度为约一(1)微米到微球体平均直径的约 0.25 倍。在微球体之间的可透射光的中间层的厚度可比微球体上的中间层厚度更大。优选可透射光的中间层为连续的，但是可能有一些非常小的区域，特别是在微球体的大多数埋置部分，其中可透射光的中间层为不连续的，即其厚度为零或接近零。因此，可透射光的中间层方便地是连续的或基本上是连续的。

另外的附加层可以存在于定向反光板中。这些层用于例如为反光

板提供另外的支持和可操作性，或者可存在为用于提供粘结特性，用于使反光板附着于基材如救生衣或搭配物。附加层的例子包括织造物或非织造物、热致活化粘结剂层、压敏粘结剂层或这些层的组合。特别优选使用非织造物作为附加层，以产生反光织物。

织造物或非织造物可由任何已知的纤维材料组成，包括例如聚酰胺、聚酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈纤维、以及天然纤维如棉。也可使用包括混合的合成和天然纤维的混合纤维。

用于反光板的适当的粘结剂层包括例如热致活化粘结剂，包括聚酯、聚氨酯或乙烯基系聚合物；或通常有粘性的压敏粘结剂，包括丙烯酸类聚合物、橡胶-树脂系系统或硅酮系聚合物。

附加层的具体组合包括 1)压敏粘结剂层与织物和 2)压敏粘结剂与热致活化粘结剂层的组合。为了保护粘结剂层，可使用保护性衬里，如硅化处理的纸衬里。在刚才描述的两个组合中，压敏粘结剂布置为使得其是暴露的，以便与基材或外衣形成结合。

可使用各种结构的定向反光板。例如，在第一实施方案中，定向反光板包括在定向反光板的第一主表面上部分地暴露于空气下的微球体层、可透射光的中间层、作为反射层的金属层、和粘结剂层。在定向反光板的该第一实施方案中，光落在微球体的表面上，通过选择可透射光的中间层的厚度使其聚焦在位于微球体的非暴露部分后一定距离处的反射金属层上，然后通过微球体反射回去到观察者。因此，得到高度定向反光的反光板。在粘结剂层上可提供附加层，诸如例如，织造物或非织造物。

在定向反光板的第二实施方案中，反射层包括直接在微球体上提供并因此通常沿微球体非暴露部分的周线的反射金属层。不存在可透射光的中间层。这个实施方案中的反射层包括优选通过真空沉积技术

直接施用于微球体非暴露部分上的金属薄层。通常，如第一实施方案中那样，在金属薄层上另外提供粘结剂层和附加层。

定向反光板的生产为本领域中公知的。开放小珠定向反光板可根据 EP 759 179 或 EP 1 262 802 的教导生产。

定向反光板可应用于多种基材。通常，基材为服装制品的外表面或作为服装制品的外表面，使得在服装以正常取向由人穿着时定向反光板得到显示。基材可为例如织造布或无纺布如棉织物；聚合物层包括尼龙、烯烃、聚酯、纤维素制品、氨基甲酸酯、乙烯树脂、丙烯酸树脂、橡胶；皮革；等等。用于本发明的一种优选的基材为用耐火材料处理的聚酯尼龙针织织物。基材还可为刚性的金属表面，如汽车的外壳、载重拖车的围板或头盔表面。

可使用多种方法将用于本发明的定向反光板施用于基材。在一个方法中，将定向反光板的粘结剂层直接热层压到在下面的基材上。或者，可以通过例如缝合将定向反光板机械固定于基材。然而，在一些应用中，期望通过使用布置在粘结剂层的背表面或第二表面上的粘结剂层将反光板固定于基材。粘结剂层可为压敏粘结剂、热致活化的粘结剂或紫外光辐射活化的粘结剂。可以将耐火材料如溴化双酚(例如十溴二苯醚，Saytex™102E, Ethyl Corporation, Baton Rouge, La.)置于粘结剂中。

处理方法

在处理方法中，使用定向反光板接触在具有暴露的微球体的主表面上包括含硅烷和一种或多种辅助化合物的氟化化合物的处理组合物。施用于反光板表面的处理组合物的量通常为足以产生得到期望的拒水性和/或改进的反光性质的涂层，特别是在反复洗涤之后和在降雨条件下。这种涂层可为极薄的，例如 1 到 50 个分子层，虽然实际上有用的涂层可能更厚。

在一个实施方案中，包括氟化硅烷和辅助化合物的处理组合物被制备为在水中的溶液或分散体。为此，将氟化硅烷和辅助化合物的混合物在中性 pH 水中剧烈搅拌，通常在 20 到 70°C 的温度，优选 30 到 65°C，其持续时间为足以使产品溶解或分散。可使用另外的乳化剂，用于提高分散稳定性。常规的阳离子、阴离子、和两性离子型乳化剂是适当的。乳化剂可以使用的量以有效稳定分散体为准，并且优选以基于 100 重量份组合物为约 0 到 25 重量份、优选 5 到 10 重量份的量使用。可以存在有其它组分如二氧化硅或 TiO_2 ，以及本领域技术人员已知的其它含水补充剂。其例子包括三聚氰胺、氨基甲酸酯等。

作为替代方案，处理组合物可作为在溶剂中的分散体或溶液施用。有机溶剂可以包括单独的有机溶剂或两种或多种有机溶剂的混合物。优选用于组合物的溶剂包括基本上是惰性的那些(即基本上不与氟化硅烷反应并且对定向反光板是非破坏性的)。适当的有机溶剂或溶剂的混合物可选自具有 1 到 4 个碳原子的脂族醇，如甲醇、乙醇、异丙醇；酮如丙酮或甲基乙基酮；酯如乙酸乙酯；醚如乙醚、二异丙醚和甲基叔丁基醚；和卤化溶剂，包括氟化溶剂。适当的氟化溶剂的例子包括氟代烃如全氟辛烷；部分氟代的烃如五氟丁烷；氢氟醚如甲基全氟丁基醚和乙基全氟丁基醚。可使用氟化有机溶剂与非氟化有机溶剂或其它卤化溶剂的各种掺混物。

为了实现良好的耐久性，特别是关于机械洗涤或洗烫方面，优选溶剂中的溶液或分散体还包括水。通常，水的量为 0.1 到 20 重量%，优选 0.5 到 15 重量%，更优选 1 到 10 重量%。

用于本发明的处理方法中的组合物也可包括酸或碱催化剂。如果存在，酸催化剂包括有机酸或无机酸。有机酸包括乙酸、柠檬酸、甲酸等。无机酸的例子包括硫酸、盐酸等。酸通常以约 0.01 到 10 重量%、更优选 0.05 到 5 重量%的量包括在组合物中。如果存在，碱催化剂包

括例如氢氧化钠或氢氧化钾。

处理组合物通常为相对稀的溶液或分散体,包含 0.05 到 30 重量%,优选 0.05 到 20 重量%,更优选 0.1 到 5 重量%的氟化化合物和辅助化合物。

可使用多种涂布方法处理定向反光板的表面。所述方法包括喷涂、浸涂、凹版印刷、筛网印刷、tampon 印刷、转移涂布、刮刀涂布、吻合涂布(kiss coating)和轧染涂布(Foulard coating)技术。优选的方法包括轧染涂覆和喷涂。特别优选的方法为吻合涂布,如 EP 1,262,802 中所述的。可在洗涤机中的一个或多个洗涤循环过程中将定向反光板的表面进一步处理和/或再处理。因此,在洗涤循环的最后一次漂洗过程中加入通常作为水乳液的处理组合物。

通常在方法中结合干燥步骤以除去溶剂和/或水,在定向反光板的表面上产生氟化硅烷和辅助化合物的完成涂层。干燥步骤可以包括一个或多个阶段,用于实现溶剂和/或水在环境条件下蒸发、和/或使用高温循环空气烘箱以加速溶剂和/或水的除去、和/或加速氟化硅烷混合物与辅助化合物以及与定向反光板表面的反应。优选地,处理过的定向反光板经过 50°C 到 180°C 的温度和足以使处理后的定向反光板干燥和固化的时间。

以下实施例进一步说明本发明,而非用于限制本发明。

具体实施方式

以下实施例进一步说明本发明,而非限制本发明。除非另外说明,所有的份数以重量计。

缩写

MeFBSEMA: N-甲基全氟丁基磺酰胺基乙基甲基丙烯酸酯

MeFBSEA: N-甲基全氟丁基磺酰胺基乙基丙烯酸酯

A-160: $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 购自 Aldrich

A-174: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 购自 Aldrich

L31: 聚甲基氢硅烷, 购自 GE Chem Specialties

TEOS: 四乙氧基硅烷

EHT: 四(2-乙基己基)原钛酸酯

ABIN: 偶氮-双异丁腈

MEK: 甲乙酮

Arquad 2HT/75: 二椰油基二甲基氯化铵, 购自 Akzo

PES/CO 织物: 重量为 215 g/m^2 的 65/35 的聚酯/棉织物, 购自 Lauffenmühle GmbH

试验方法

定向反光板的回射率 R' 的测量

根据国际照明委员会(International commission on Illumination)或 CIE(Commission Internationale de l'éclairage)54: 1982 Retroreflection : Definition and Measurement 测量定向反光板的反射性。在 0.2° 的观察角度(α)和 5° 的入射角(β)测量样品。结果记录为每勒克司每平方米的坎德拉数(cd/lx/m^2)。

定向反光板的湿回射率 R' 的测量

为了测量湿回射率, 在试验之前将 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的定向反光板样品缝合在 PES/CO 织物(65/35)上。在人工降雨条件下定向反光板的回射率的测量通常根据上述 CIE 方法进行, 但是在 EN 471 ANNEX A-Method of Measuring Wet Retroreflective Performance 中具体描述的条件下进行。测量在持续人工降雨 5 分钟之后进行。

在 0.2° 的观察角度(α)和 5° 的入射角(β)测量样品。结果记录为 cd/lx/m^2 。

喷淋据水性等级(Spray Rating, SR)和 Δ 重量(g)

处理后的基材的喷淋据水性等级是表示处理后的基材对撞击到处理后的基材上的水的动态拒斥性的值。通过在 1985 Technical Manual and Yearbook of the American Association of Textile Chemists and Colorists(AATCC)中公开的 Standard Test Number 22 测量 $18 \times 15 \text{ cm}^2$ 样品的拒斥性，但是对于试验基材使用稍有不同的‘喷淋据水性等级’。通过将 250 ml 水从 15 cm 高度喷淋到基材上得到喷淋据水性等级。将湿图案(pattern)进行视觉评定，使用 0 到 100 等级，其中 0 表示完全淋湿，100 表示完全没有淋湿。80 的数值表示在喷淋过程中在面板观察到一些不连续的线和一些水滴。在试验前后将面板称重(在除去未附着的水之后)。重量增加报告为 Δ 重量(g)。样品制备为一式三份并且报告的数值为三次测量值的平均值。

接触角($^\circ$)

使用 Olympus TGHM 测角仪测量处理后的定向反光板对水(W)和正十六烷(O)的接触角。与水的接触角反映涂层的拒水性；与十六烷的接触角表示抗污染和抗沾污性质。在磨损之前(最初)和之后立即(磨损)测量接触角。数值为 4 次测量值的平均值，并且报告为度数。接触角的最小可测值为 20。小于 20 的数值表示液体在表面上蔓延。

定向反光板的洗涤操作

家庭洗涤：

将处理过的和未经处理的定向反光板样品(100 cm^2)缝合在 65/35 的 PES/CO 织物上。将织物根据 ISO 26330 Textiles-Domestic Washing and Drying Procedures for Textile Testing 进行洗涤。在家庭洗衣机中在 60°C 进行洗涤，循环数在以下的数据表中给出。

工业洗涤：

将处理过的和未经处理的定向反光板样品根据 ISO 15797(8)洗涤并隧道整理(tunnel finishing)，进行 30 个循环。

实施例中使用的材料

具有一个或多个甲硅烷基的氟化合物(FC):

(A)氟化低聚物硅烷 MeFBSEMa/A-160 8/1:

在装有冷凝器、搅拌器、温度计、加热罩和加热控制的 1000 ml 三颈烧瓶中加入 425 g(1 摩尔)的 MeFBSEMa 和 24.54 g(0.125 摩尔)的 A-160、300 g 的乙酸乙酯和 0.9 g 的 ABIN。

使用抽吸装置抽真空和氮气压力将混合物脱气三次。将混合物在氮气下在 80 °C 反应 8 小时。得到低聚物型含氟化合物硅烷 MeFBSEMa/A-160(摩尔比率为约 8/1)的透明溶液。除非另外说明, 在用在处理组合物之前不蒸发溶剂。

(B)氟化低聚物硅烷 MeFBSEA/A-174/A-160 4/1/1:

在装有冷凝器、搅拌器和温度计的 500 ml 三颈烧瓶中加入 41.1 g(0.1 摩尔)的 MeFBSEA、6.2 g(0.025 摩尔)的 A-174、4.9 g(0.025 摩尔)的 A-160、35 g 的乙酸乙酯和 0.1 g 的 ABIN。使用抽吸装置抽真空和氮气压力将混合物脱气三次。使混合物在氮气下在 75 °C 反应 8 小时。加入另外的 0.05 g ABIN 并使反应在 75 °C 继续另外 3 小时; 加入另一份 0.05 g ABIN 并使反应在 82 °C 继续 2 小时。得到低聚物型含氟化合物硅烷 MeFBSEA/A-174/A-160(摩尔比率为 4/1/1)的透明溶液。除非另外说明, 在用在处理组合物之前不蒸发溶剂。

(C)氟化聚醚乙硅烷

如美国专利 3,810,874(Mitsch 等人)表 1 第 6 行中教导的, 通过将全氟聚醚二酯 $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (平均分子量为约 2000, 购自 Ausimont, Italy, 商业名称 Z-DEAL)与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(购自 Aldrich Company Co.)反应制备氟化聚醚乙硅烷(C)。放热反应容易地在室温下进行, 只是简单地将起始原料混合。通过红外分析监控反应进程。除非另外说明, 在反应之后, 将 10 份的

氟化聚醚乙硅烷与 60 份 TEOS 和 30 份乙醇混合。将表示为 FC(C)的该混合物用于实施例中。

实施例 1 到 4 和比较例 C-1 和 C-2

在实施例 1 和 3 中，将在上述关于作为定向反光板的第一(1)和第二(2)实施方案的定向反光板的所述章节中所述的定向反光织物料片用 0.1 g 氟化化合物(B)、0.6 g TEOS、3 g 乙酸、1.5 g 水和 100 g 乙醇的混合物以约 20 ml/min 进行喷淋处理。在实施例 2 和 4 中，将第一(1)和第二(2)实施方案的定向反光织物料片用 1 g FC(C)(包含 0.1 g 氟化聚醚乙硅烷(C)、0.6 g TEOS 和 0.3 g 乙醇)、3 g 乙酸、1.5 g 水和 100 g 乙醇的混合物处理。在喷淋之后，将基材在 120℃干燥并固化 5 分钟。对于比较例 C-1 和 C-2，分别使用未经处理的第一(1)和第二(2)实施方案的定向反光板。在比较例 C-3 中，将第一实施方案的定向反光织物料片通过喷淋 0.1 g 含氟化合物乙硅烷(C)、0.3 g 乙酸、1.5 g 水和 100 g 乙醇的混合物进行处理。使用 Erichsen 清洗机、3M 高效擦(购自 3M Company)和 Mister Propre 清洁剂(购自 Henkel)，使用 5000 个循环，测量在磨损前和磨损后的接触角。结果在表 1 中给出。

表 1 定向反光板的接触角

实施例 编号	氟化化合物	定向反光织物的 实施方案	接触角(°)			
			DI-水		正十六烷	
			之前	之后	之前	之后
1	B	1	108	80	67	50
2	FC(C)	1	102	90	63	55
3	B	2	100	82	62	50
4	FC(C)	2	106	92	65	55
C-1	/	1	75	53	<20	<20
C-2	/	2	85	55	<20	<20
C-3	C	1	92	70	65	45

结果显示，在延长时间的磨损之前和之后都得到了具有高拒水性

的定向反光板。非氟化辅助化合物的加入明显改善拒水性。处理后的定向反光板另外表现出高的抗污性质，如环己烷接触角所反映出的。

实施例 5 和 6 和比较例 C-4

在实施例 5 和 6 中，使用 KI 涂棒(购自 RK Print-Coat Instruments, Ltd.South View Laboratories, Litlington, Royston, Herts SG8 OQZ UK)，用 0.02 g L31、0.05 g 氟化低聚物硅烷(A)、10 g MEK 和 0.02 g TEOS(实施例 5)或 0.02 g EHT(实施例 6)的溶液以 6 g/m² 处理得自第二实施方案并缝合在 PES/CO 织物上的 18x15 cm² 定向反光织物片。使样品在室温下干燥 3 分钟并在 100℃下固化 10 分钟。比较例 C-4 使用未经处理的第二实施方案的定向反光板制成。测量最初的拒水性；将 3 次测量值的平均值记录在表 2 中。根据 EN 471, Annex A 测量反复家庭洗涤后的湿反光性的耐久性。结果记录在表 3 中(从一式两份的织物片得到的结果的平均值)。

表 2：最初的拒水性

实施例	SR	Δ 重量(g)
5	80	0.07
6	80	0.04
C-4	70	0.15

表 3: 回射率的耐久性(EN 471, Annex A)

实施例	回射率 R'(cd/lx/m ²)		
	干燥	2 分钟淋湿	5 分钟淋湿
不经家庭洗涤			
5	697	548	531
6	649	525	504
C-4	626	443	423
20 次家庭洗涤(60℃)			
5	495	308	283
6	515	329	302
C-4	520	318	269
25 次家庭洗涤(60℃)			
5	540	347	324
6	482	267	246
C-4	511	251	153
30 次家庭洗涤(60℃)			
5	500	297	247
6	484	233	146
C-4	493	246	113
35 次家庭洗涤(60℃)			
5	523	280	190
6	481	227	141
C-4	479	139	94

结果显示, 用包括氟化化合物和辅助化合物的组合物处理的定向反光板具有高度耐久的定向反光性质。回射率持续很高, 即使在经过反复家庭洗涤之后。还观察到高的湿回射率。

实施例 7 和 8 和比较例 C-5 和 C-6

在实施例 7 和 8 中, 使用 KI 涂棒对第一(1)和第二(2)实施方案的定向反光织物料片涂布溶解于 100 g MEK 中的 0.2 g 的 L31、0.88 g 以上制备的 56.9%的氟化低聚物溶液(A)和 0.2 g 的 TEOS 的溶液(6 g/m²)。使样品干燥 10 分钟并在 2721 型 Heraeus 干燥箱中在 100℃下固化 10 分钟。比较例 C-5 和 C-6 使用第一和第二实施方案的未经处理的定向反光板制成。在 45 次家庭洗涤之后评价处理后的定向反光织物的反光性质。结果在表 4 中给出。

表 4: 45 次家庭洗涤之后回射率的耐久性(EN 471, Annex A)

实施例编号	定向反光织物料片的实施方案	回射率 R'(cd/lx/m ²)	
		干燥	2 分钟淋湿
7	2	518	108
8	1	432	224
C-5	2	508	38
C-6	1	545	45

表中的结果显示, 在 45 次家庭洗涤之后, 与未经处理的定向反光板相比, 处理后的定向反光板表现出湿反光性的显著改善。

实施例 9 和 10

在实施例 9 和 10 中, 将缝合在 PES/CO 织物上的第一和第二实施方案的定向反光织物用预缩合的 TEOS、氟化低聚物溶液(A)和含 Si-H 基团的化合物的混合物处理。在第一步骤中, 通过将 50 g 的 TEOS、44 g 的乙醇、2.17 g 的 DI 水和 0.27 g 的 HCl(37%)在 125 ml 反应烧瓶中混合并搅拌 48 小时进行 TEOS 的预缩合。在 1 小时的过程中将溶剂在 1 mm Hg 压力下在 53℃脱除。在第二步骤中, 制备处理组合物。为此, 将第一步骤中制备的 0.2 g 的反应产物以及 0.2 g 的 L31 和 0.88 g 的 56.9%氟化低聚物硅烷溶液(A)溶解于 100 g 的 MEK 中。使用 KI 涂棒将混合物涂布在定向反光织物上(6 g/m²)。使样品干燥 10 分钟并在 2721 型 Heraeus 干燥箱中在 100℃固化 10 分钟。在 45 次家庭洗涤之后

评价处理后的定向反光织物的反光性质。结果在表 5 中给出。

表 5: 45 次家庭洗涤后的回射率(EN 471, Annex A)

实施例编号	定向反光织物料片的实施方案	回射率 R'(cd/lx/m ²)	
		干燥	2 分钟淋湿
9	2	525	83
10	1	437	205
C-5	2	508	38
C-6	1	545	45

结果显示，可使用包括氟化合物、预缩合 TEOS 和含 SiH 基团的化合物的处理组合物得到高度耐久的定向反光性。

实施例 11 到 14

试验在实施例 7-10 中制备的处理后的定向反光板对于工业洗涤循环(30 次循环)的耐受性。在 20 次循环之后在有和没有再处理的情况下试验耐久性。作为在 20 次循环之后的再处理情况，对于实施例 11 和 13，制备包括氟化低聚物硅烷(A)、TEOS 和 L31 的乳液。在第一步骤中，将 30 g 的 Arquad 2HT/75 和 300 g 的乙酸乙酯搅拌并加热直到形成澄清的乳液(55℃)。加入 100 g 的 TEOS 以及 400 g 的 60%氟化低聚物硅烷溶液(A)。在搅拌之后混合物变得均匀。加入 100 g 的 L31 并将混合物加热到 60℃。在单独的烧瓶中，将 10 g 的 5 g/l 的工业洗涤用洗涤剂的水溶液(如 ISO 15797, annex A1 中所述的)加入到 880 g DI 水中。将混合物搅拌并加热到 47℃。在剧烈搅拌下将如上制备的含氟化合物混合物慢慢地加入到洗涤剂混合物中。将稳定的预乳液倾倒在设置在 55℃和 260/20 bar 压力的 MG-乳化器(LAB60-10TBS 型)中。在乳液第一次通过之后，将其再次倾倒在 MG 中以进行第二次通过。乳液变得粘稠。加入 DI 水，得到 1920 g 的总量。使用旋转蒸发拍提乳液以得到 28%固体的乳液。实施例 12 和 14 的处理乳液根据相同的方法生产，但是使用预缩合的 TEOS(如实施例 9 和 10 中制备的)。对于所有的实施例，

在第二十次工业洗涤循环的最后一次漂洗过程中将 10 ml/L 水的乳液加入到工业洗涤机的容器中，指定为是加入软化剂。将样品在间歇式干燥器中干燥。在另外的 10 次工业洗涤之后测试性能。测量反光性，并将其与在 20 次循环之后没有再处理的经过 30 次洗涤循环的相同样品的反光性相比。结果在表 6 中给出。

表 5：30 次工业洗涤之后的回射率(根据 EN 471, Annex A)

实施例 编号	处理的实施方案	回射率 R'(cd/lx/m ²)			
		未经再处理		在 20 次循环之后再处理	
		干燥	2 分钟后 (淋湿)	干燥	2 分钟后 (淋湿)
第二实施方案的定向反光织物					
11	7	207	102	224	130
12	9	165	72	233	134
第一实施方案的定向反光织物					
13	8	109	70	138	92
14	10	139	94	154	107

得到了具有高回射率的定向反光织物反光板，即使在 30 次工业洗涤之后。根据定向反光织物而定，可通过对处理后的基材用另外量的含氟化合物组合物进行再处理而获得进一步的改善。