[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[6]
G02B 5/124

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94193788.7

[45]授权公告日 1999 年 2 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1041962C

[22]申请日 94.10.20 [24]颁证日 98.10.17
[21]申请号 94193788.7
[30]优先权
[32]93.10.20 [33]US [31]08/139,914
[32]93.10.20 [33]US [31]08/139,433
[32]94.8.3 [33]US [31]08/285,648
[73]专利权人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 小奥立斯塔·本森
谢里尔·M·弗雷
玲妮·M·舒斯特
苏珊·K·内斯特卡
薇拉·L·莱特立
肯尼思·L·史密斯
小切斯特·A·培根

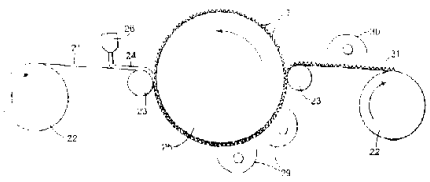
[56]参考文献
EP200521 1986.11. 5 B30B5/16
US3810804 1974. 5.14 G02B5/12
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 吴明华
审查员 宫维京

权利要求书 5 页 说明书 43 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 超柔软的反光立方角复合片及其制造方法

[57]摘要

一种制造柔性立方角反光片的方法,包括下列步骤:(1)提供一具有模塑表 面的模具;(2)将大量的可流动的树脂组合物浇注在该模具表面上;(3) 使树脂组合物与一贴面薄膜的第一主表面接触;(4)将多余的树脂组合物减 至最少;(5)固化该树脂组合物以形成一片子,该片子包含粘合在贴面薄膜 上的立方角单元阵列;(6)将片子从模具上卸下;以及(7)在该片子上施 加机械应力以基本上使各立方角单元与周围的立方角单元断裂分离。此外,还 包括用这种方法制造的柔性反光片。



权 利 要 求 书

1.一种制造立方角片的方法，所述方法包括以下步骤:

(1)提供一种具有模塑表面的模具(25)，该模塑表面具有可形成立方角单元的诸型腔(27)开口;

(2)将大量可流动并可固化的、适于形成反光立方角单元的树脂组合物(24)浇注在所述的模塑表面;

(3)使所述树脂组合物与具有第一和第二主表面的透明贴面薄膜(21)的第一主表面接触;

(4)将在所述型腔和模具上延伸的多余的树脂组合物减少到最低程度；然后

(5)将所述树脂组合物固化以形成一片子，该片子包括粘合在所述贴面薄膜上的立方角单元阵列；然后

(6)将所述片子从所述模具下卸下;

其特征在于，所述方法还包括以下步骤:

(7)在脱模同时或其后对所述片子施加机械应力，以使各立方角单元与周围的立方角单元断裂分离，且所述贴面薄膜材料具有比所述立方角单元材料相对较低的弹性模量。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述固化包括使所述树脂组合物经受至少一种选自下述的固化处理：来自一辐射源的光化辐射，一电子束和化学固化剂。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括使所述树脂经受第二次固化处理的步骤。

4.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括使所述立方角片在施加所述机械应力后经受热处理的步骤。

5.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述贴面薄膜(21)具有小于 13×10^6 帕的弹性模量。

6.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述立方角单元的弹性模量至少比所述贴面薄膜的弹性模量高 1.0×10^7 帕。

7.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述贴面薄膜(21)是透光的。

8.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述贴面薄膜(21)选自下述聚合物所组成的集合：离子型乙烯共聚物、增塑的卤代乙烯聚合物、带酸官能团的乙烯共聚物、脂族聚氨酯、芳族聚氨酯、其它透光弹性体以及它们的组合。

9.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述树脂组合物在固化时收缩。

10.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述树脂组合物在固化时至少收缩体积的百分之五。

11.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述树脂组合物在固化时收缩体积的 5%至 20%。

12.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述树脂组合物与所述贴面薄膜是当所述树脂组合物(24)与所述贴面薄膜(21)接触时所述树脂组合物(24)穿入所述贴面薄膜(21)， 这样在所述固化后所述立方角单元阵列通过在所述立方角单元材料和所述贴面薄膜(21)材料之间的互穿网络而 粘合在所述贴面薄膜上。

13.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述立方角单元在固化后具有大于 25×10^8 帕的弹性模量。

14.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述立方角单元在固化后具有至少 2.0×10^8 帕的弹性模量。

15.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述立方角单元包括选自下述材料所组成的集合中的一种材料：单官能、双官能和多官能丙烯酸酯。

16.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述立方角单元是透明的。

17.一种复合反光片，包括：(1)一立方角单元平面阵列(98)，所述阵列包括第一聚合材料，以及(2)一具有两个主表面并由第二聚合材料组成的贴面薄膜(199)，其特征在于，所述贴面薄膜材料具有比

所述立方角单元材料相对较低的弹性模量，且 所述阵列粘合在所述贴面薄膜的第一主表面上，并只有极小的、断裂的接合区。

18.一种复合反光片，包括：(1)一基本独立的立方角单元(98)的平面阵列，所述阵列包 括第一聚合材料，以及(2)一具有两个主表面并由第二聚合材料组成的贴面薄膜(199)，所述 阵列 粘合在所述贴面薄膜的第一主表面上，其中，所述立方角单元阵列在所述贴面薄膜上就地固 化，其特征在于，所述贴面薄膜材料具有比所述立方角单元材料相对较低的弹性模量，且所 述立方角单元材料和所述贴面薄膜材料形成互穿网络。

19.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述立方角单元(19)的阵列具有厚度小于所述阵列的立方角单元的平均高度 10%的接合区。

20.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述立方角单元(98)的阵列具有厚度小于所述阵列的立方角单元(98)的平均高度 1%的接合区。

21.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述第一聚合材料在固化时收缩。

22.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述立方角单元(98)的弹性模量比所述贴面薄膜(98)的弹性模量至少高 1.0×10^7 帕。

23.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述立方角单元(98)的弹性模量至少为 2.0×10^8 帕。

24.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述立方角单元(98)的弹性模量至少 25×10^8 帕。

25.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述贴面薄膜(99)的弹性模量小于 13×10^8 帕。

26.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，在入射角-4 度和观察角 0.2 度时测得所述片子的反光系数大于 50 烛光/勒克斯/平方米。

27.如权利要求 26 所述的片子，其特征在于，所述片子的反光系数大于 250 烛光/勒克斯/平方米。

28.如权利要求 26 所述的片子，其特征在于，所述片子大于 500 烛光/勒克斯/平方米。

29.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，当所述片子被拉伸至其原长度的 110%时，在入射角-4 度和观察角 0.2 度处测得所述片子的反光系数大于 50 烛光/勒克斯/平方米。

30.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，当所述片子至少被拉伸至其原长度 110%后，在入射角-4 度和观察角 0.2 度处测得所述片子的反光系数至少是其初始反光系数的 30%。

31.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，当所述片子至少被拉伸至其原长度的 110%后，在入射角-4 度和观察角 0.2 度处测得所述片子的反光系数至少是其初始反光系数的 50%。

32.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述片子在沿一个方向被拉伸 10%并被放松后，所述片子的反光亮度为其初始反光亮度的 75%以上。

33.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，当所述片子在曲率半径为 150 毫米的情况下被拉伸至其原长度的 150%，在入射角-10 度和观察角 0.15 度处测得该片子的反光系数至 少为 50 烛光/勒克斯/平方米。

34.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，在所述片子经受 25 次洗涤过程后，所述片子的反光亮度为其初始反光亮度的 50%以上。

35.如权利要求 34 所述的片子，其特征在于，在所述片子经受 25 次洗涤过程后，所述片子的反光亮度为其初始反光亮度的 75%以上。

36.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，在所述片子经受 1000 小时的加速紫外线老化后，所述片子的反光亮度为其初始反光亮度的 50%以上。

37.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，在所述片子在 82 ℃下经过 170 小时后，所述片子的反光亮度为其初始反光亮度的 50%以上。

38.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，在所述片子在一温度和湿度循环室里放置 48 小时后，所述片子的反光亮度为其初始反光亮度的 50%以上。

39.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述第一聚合材料是一种热固性材料或一种热塑性材料。

40.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述贴面薄膜(99)是一种弹性薄膜。

41.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述贴面薄膜(99)是可延伸的、且无回复倾向。

42.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述片子还包括通过在各立方角单元(98)之间的缝隙粘合在所述贴面薄膜(99)上的密封层。

43.如权利要求 18 所述的片子，其特征在于，所述片子还包括一在所述立方角单元上的反射层。

44.一种固定在个人移动物品上的反光安全装置，该装置包括权利要求 18 所述的片子。

说　明　书

超柔软的反光立方角复合片及其制造方法

发明的技术领域

本发明总的涉及含有棱锥或立方角反光单元的复合片。更具体地，本发明涉及具有高度柔性、良好亮度和耐久性的复合反光片。此外，本发明还涉及制造这种材料、以及包含这种材料的制品的方法。

技术背景

反光材料具有改变入射光方向使其返向发光源的性质。这种有益的性质已导致在许多物品上广泛地使用反光片。反光片常常被用于平面的刚性物品上，例如道路标志和路障上；然而，常常出现这样的情况，即需要将这种片子用于不规则的或柔软的表面上。例如，可能要将一张反光片粘在货车挂车的侧面，而这需要反光片能从波纹板和突出的铆钉上经过，或者可能要将一张反光片粘在诸如马路工人穿的安全防护衣和其它人穿的这类安全外衣的柔软底材上。在覆盖表面是不规则或柔性情况下，反光片最好具有良好的适应性和柔性，但不以损失反光性能为代价。

基本上有两种类型的反光片：微球型片和立方角片。微球型片（有时称作“球状”片）在现有技术中是众所周知的，它具有许多微球，通常至少部分地埋入粘合层并具有辅助的反射或漫射反光材料（例如：颜料颗粒，金属薄片或蒸镀镀层等）以回射入射光。微球是互相分离的，因此不会严重影响片子弯曲的性能。这种反光镜的实例公布于美国专利第 3,190,178 号（麦肯齐）、第 4,025,159 号（麦克拉斯）和

第5,066,098号(科尔特)。另一方面,立方角片一般具有许多刚性的、互连的立方角单元以回射入射光。在弯曲过程中,立方角单元的形状可能改变,从而显著地降低反光性能。结果是,立方角片的结构限制了在仍保持所需的反光性最低标准的同时所能适用或弯曲的程度。

立方角反光镜一般包括一张具有平的前表面和从背面突出的立方角单元阵列的片子。立方角反射单元一般包括三面结构,该三面结构具有三个大致互相垂直的、会聚于同一角的侧面。使用时,该反光镜的前表面一般处于朝向观察者的预期位置上。射向该前表面的光线进入片子,通过片子本体在内部被单元的表面反射,从而沿着基本朝向光源的方向离开前表面,此即为反光。由于全内反射("T.I.R"),或诸如蒸敷铝膜的反射膜层,光束一般在立方角表面被反射。然而,在棱锥表面上使用金属铝膜层在环境光或日光条件下会对观察者造成灰暗的感觉,因此在某些应用场合被认为有碍美观。立方角类型的反光镜的说明性实例公布在美国专利第3,712,706号(斯塔姆),第4,025,159号(麦克拉斯),第4,202,600号(伯克等人),第4,243,618号(范阿南),第4,349,598(怀特),第4,576,850号(马滕斯),第4,588,258号(豪普曼),第4,775,219号(阿佩尔多恩等人)和第4,895,428号(尼尔森等人)上。有些具体装置必须在外界环境中使用,这样很可能使合适的立方角反光片暴露于湿气中(例如在户外或在高湿度环境中),这时可能最好利用合适的密封薄膜将立方角反光单元封装起来。上面提到的美国专利第4,025,159号公布了利用密封薄膜对立方角反光单元进行封装的技术。

立方角反光镜通常具有比微球型反光镜高的反光效率,且有时就因为这个原因而被选用。然而,许多需要应用的场合,诸如反光柱、锥体、筒体、安全帽、防护衣、货车挂车的表面上的波纹板和铆钉 等,要求片子弯曲以适应弧形基底。立方角反光镜上的立方体最好用具

有高的玻璃化温度(T_g)的树脂制造，这样，在长时间暴露于高温高湿的情况下该立方体可保持大小和形状不变，仍能保持提供高亮度反光的能力。这种树脂一般是刚性的(即具有高的弯曲模量)。与微球型片不同(它那里的微球的模量一般比埋有该微球的粘结树脂的模量高)，在立方角反光镜被迫去适应非平面的基底时，它的立方角反光单元能够有效地承受而在光学上减少变形，这是因为高模量的立方体在模量上基本类似于(如果不是相同的话)片子的其余部分。

反光立方角单元微立方体阵列的制造一般是利用模具完成的，而该模具是利用不同的技术，包括已知的模块拼装技术和直接加工制成的。利用模块拼装技术制造的模具是通过将各模块组装在一起而形成的，而各模块均具有形状与一个立方角反光单元的特征相同的端部。美国专利第3,632,695号(豪威尔)和第3,926,402号(希南等人)公布了模块拼装的说明性的实例。直接加工技术，通常也叫划线，包括切割基底的某些部分，以产生凹槽形状，该凹槽相交形成包括立方角单元的结构。刻有凹槽的基底被称作靠模，由该靠模可形成一系列压痕，即复制品。在某些实例里，该靠模对反光制品有用。然而，复制品(包括多次加工的复制品)较普遍地用作反光制品。直接加工对于制造母模以制造小的微立方体阵列是一种先进的方法。小的微立方体阵列特别有助于制造具有提高的柔性的薄复制品阵列。微立方体阵列也比较有利于连续生产。利用直接加工方法制造较大阵列的工艺与其它技术相比也相对容易些。美国专利第4,588,258号(霍普曼)公布了一种直接加工的说明性实例。

图1和2是一般复制的立方角反光片10的一部分的示意图。例如，美国专利第3,810,804号(罗兰德)描述了此类制品的几何形状和外形。参看图1和2，标号12通常表示处在反光片10一侧面上的一阵列里的微小立方角单元构造物中的一个单元。各单元12具有三面棱锥的形状，该棱锥有三个暴露的、基本上互相垂直的平面，棱锥

的顶点与底部中心垂直对齐。在该阵列中的各立方角单元的平面之间的角是相等的，约为90度。在设计时该角可能与90度略有偏差，即，该角将取决于该反光片的具体用途。在美国，各州政府将其作交通安全信号、标志之类使用时，通常规定：最大反光亮度是处于扩张（或观察）角0.2°至2°之间，由此确定作路标用时立方角单元的平面之间的具体的角度。如图1所示，在反光片10中的立方角单元12可以都是相同的大小，并以阵列或行和列的形式排列，而底部在同一平面上，且相邻的单元在它们底部的边缘处互相邻接，这样，在相邻的单元之间没有边界或平面。如果需要，阵列中的不同的单元可以具有不同的大小和取向。立方角单元12在本体部13之上，其下表面或前表面16是光滑的或平坦的。本体部13最好与立方角光学单元12连成一体，从而构成所谓的接合区。反光片的接合区部分相对于各立方角光学单元的大小将完全取决于所选择的制造方法，归根结底，取决于反光片的最终用途。

美国专利第3,689,346号（罗兰德）公布了一种连续复制立方角反光制品的工艺，它将一种可交联的、部分聚合的树脂（诸如某些丙烯酸酯树脂）置于一负的模塑表面上而被复制，并将树脂暴露在光化性光之下或加热以固化该树脂。该专利所公布的树脂在凝固或固化时一般呈现出相当高的收缩率，从而产生了立方角微结构的光学方面的缺陷，也即改变了立方角平面之间的角度，使光产生散射，而不是所需要的最大的反光率。这种现象通过对涉及立方角反光片功能的光学基本原理的简要讨论是很容易被理解的。

反光的立方角结构的工作原理是众所周知的，并且早已被人认识，例如，可见J. Optical Soc. of America 46(7): 496 (1958)。图3说明了该原理。请参看该图，其中单个立方角光学单元12的剖面图示意地表示两个平面14和15，它们基本上互相垂直，并如图所示具有90°±θ的角度，而本体部13有一个暴露的下表面16。入射光线I

以垂直于下表面 16 的方向照射下表面 16 并进入单元 12，通过本体部 13，照射平面 14，被反射到另一平面，再被后者反射，然后作为反射光线 I′ 离开单元 12。对于图 3 所示的特定单元 12 来说，入射光线 I 理想的回射应该使反射光线沿着虚线所示的路线（即完全平行于入射光线 I 的路线）离开该单元。扩张角 δ 表示理想的反射路线与实际的反射路线之间的偏差，该偏差层将在 0.2°到 2°的范围内。为了获得和控制所需要的扩张角，必须将立方角单元所需要的大小和夹角保持在非常狭窄的公差内。例如（见 J. Optical Soc. of America 46 (7)：496(1958)），对于具有 1.5 折射率的塑料来说（这些塑料包括这里所述的已成型的制品），扩张角 δ 可用等式 $\delta = 4.9\theta$ 来表示。这样，当 δ 是 0.2°时，θ 是 0.041°，或 2.46 弧分，这是一个非常小的角度公差，立方角单元的特定的几何形状应该维持在该公差范围内。

如果不能控制和保持复制的立方角单元的平面之间的夹角，例如，由于收缩作用，从模具取出时变形，或由于热应力或机械应力而发生的变形，将显著地影响反光的效率。甚至在控制和保持立方角几何形状方面略有不足，也会对产生的反光效率带来显著的不利影响。刚性的、高弹性模量的塑料，诸如有机玻璃已在现有技术中使用，而该现有技术的用途是不需要显著的柔性。然而，在凝固或固化时是可以控制各立方角单元收缩的程度，如控制立方角片的聚合组合物的参数，供立方角片用的贴面材料的组合物和其使用方法，以及制造方法。例如，可见美国专利第 4,668,558 号（巴比）。

图 1-3 提供的立方角简图的几何形状如上面所讨论的，仅仅是适于制造出有效的反光片的各种各样几何形状的实例。然而，这些样品结构均表明在微型复制的制品里存在着大量“接合区”。结果是，这种类型的结构最典型地给自己提供了不需要微型复制的制品有很大柔性方面的应用。这种应用的实例就是上面所讨论的交通和安全标志。在此类应用中，对立方角片的最终柔性的要求低于将片子正常地

粘结在刚性结构上(诸如标志和汽车牌照)的其它用途。即使对于这些应用,立方角片也必须具有某种最小程度的柔性,所要求的柔性有时是能够实现的,即通过仔细地控制立方角片材料的化学成分和设计参数,如接合区和各立方角单元的大小的相对比例。

即使有的用途需要高度柔性的立方角片,所需的柔性通常可通过选择供微型复制的制品用的聚合组合物和/或通过将接合区的厚度减至最小的方法获得。这里所期望的柔性一般来说是足以能使立方角片适用于如衣服或其它塑料薄膜的非刚性的表面,或适用于曲率半径在2到3厘米范围内的简单或复杂的弯曲表面。然而,这种程度的"柔性"对于广泛的应用来说还是不够的,例如将立方角片用在长期使用过程中将经受剧烈和重复的挠曲应力或伸长变形的材料上。例如,存在着这样的情况,将反光的立方角片粘合在充气橡皮救生筏上,而这种筏在不使用时通常是放掉气后以折叠的形式存放的。其它的实际用途也在期望之中,在这些用途中,立方角片和/或粘结立方角片的织物或塑料材料将重复地或长时间地经受严重的扭曲、折叠或其它方式的变形。

柔软的织物,如拖车的油布或卷起标志通常具有约4到5年的使用寿命。柔软的盖布使用起来特别方便,它允许汽车驾驶员快速方便地使用拖车,并允许拖车部分保持较好的防风雨性能。汽车驾驶员每天可能数次打开和盖上盖布,因此盖布不仅应该柔软,而且应该是结实的。在这种应用情况下,汽车和粘结反光材料的盖布将经受恶劣的天气条件,这包括极端的冷热温度,来自大气污染物质和路面尘埃的化学问题,以及包括红外线、可见光和紫外线辐射的光化反应。当然,这样条件不是涉及卷起标志的用途的全部条件,但可预计在许多用途中会遇到,而在这许多用途中,将长期在户外环境中使用在此公开的反光材料。在这种磨损和自然老化的情况下,考虑到反光材料下面的织物或材料的期望的使用寿命,反光材料必须能保持柔性和强

度，以及光学性能。虽然对于汽车上的用途来说，也许不会如上面所说的情况那样严重，但其它许多潜在的用途所遇到的情况需要极其柔软的立方角反光材料，并需要相同耐久性和持续性的光学性能。没有本发明，就极难制备和使用能够满足这些不同而又需要的标准立方角反光单元的复合材料。

因此，对于实际使用的广宽领域来说，利用现有技术获得一般程度的"柔性"是不够的，从而对反光立方角结构存在着这样的需求，即它是超柔软的，从重复和长时间的严重变形和/或变形弯曲后的恢复能力看它在机械性能上是耐久的，与此同时，它保持如反光效率所规定的优越的光学性能。此外，还给许多可能的用途提供特性，而这大多得益于这样一种超柔软的、具有优越的光学性能的立方角片，还有一个要求是这种立方角结构能够经受长时间的暴露以经受磨损和风雨侵袭，而不会显著地降低其光学性能或亮度。

本发明的简介

本发明提供一种具有很高柔性和光学性能的复合反光片，一种制造这种反光片的方法，以及包括这种反光片的安全用品或装置。

简要地说，本发明的复合反光片包括：(a)一种基本独立的立方角单元的平面阵列，以及(b)一具有两个主表面的贴面薄膜，该阵列被粘合在贴面薄膜的第一主表面上，并且具有下述最小的接合区或没有接合区。该阵列包括第一种、较刚性的聚合材料，而该贴面薄膜包括第二种、相对较柔软的下述的聚合材料。立方角单元最好在贴面薄膜上就地固化，而立方角单元材料和贴面薄膜材料最好形成互穿网络。

简要地说，制造这种复合片的本发明的方法包括以下步骤：

(a)提供一种具有模塑表面的模具，该模塑表面上具有许多适于形成立方角单元的型腔开口；

(b)将大量可流动并可固化的、适于形成反光立方角单元的树脂组合物浇注在该模具的模塑表面上，该树脂最好在固化时收缩；

(c)将该树脂组合物与具有第一和第二主表面的贴面薄膜的第一主表面接触；

(d)最好是均匀地将在模具和型腔上方流动的、多余的树脂组合物减少到最低程度，然后

(e)将该树脂组合物固化以形成一复合片，该复合片包括一粘合在贴面薄膜上的立方角单元阵列；然后

(f)从模具上取下复合片；以及

(g)给复合片施加机械应力，以基本上使各单个立方角单元与周围的立方角单元断裂分离。该树脂组合物最好在与贴面薄膜接触时穿入贴面薄膜，这样在初始的固化处理后，在立方角单元材料和贴面薄膜材料之间形成一互穿网络。

本发明的复合反光片提供了一种先前达不到的综合性能，即具有柔性、光学性能和使用寿命，亦即在承受机械和环境应力时仍保持高度反光亮度的能力。具有这种令人满意综合性能的反光片在原来不敢设想使用立方角反光片的应用方面、或在需要改善性能的应用上有许多应用潜力。

附图的简要说明

本发明将参考附图作进一步的说明，其中：

图 1 是一图示性的立方角单元阵列的背面的俯视图；

图 2 是图 1 中的立方角单元阵列的剖视图；

图 3 是单个反光立方角单元的示意图，说明反射光学；

图 4 是实施本发明方法的一加工设备的示意图；

图 5 是实施本发明方法的另一加工设备的示意图；

图 6 是现有技术中的反光复合材料侧视的示意图；

图 7 是现有技术中的双层复合反光材料的示意图，其特征在于一极小的接合区；以及

图 8 是本发明的多层复合反光材料的示意图。

这些图是理想化的，并不按比例，仅供说明，而非用来限制的。

说明性的实施例的详细描述

在描述本发明的说明性实施例时，为了清楚起见，将使用特定的专门术语。然而，本发明并不限于所选用的专门术语，应该理解为所选用的各专门术语包括可同样使用的所有技术上等同的术语。

如上面所简要地概述的，本发明的方法包括以下步骤：

(a)提供一种具有模塑表面的模具，该模塑表面上有许多适于形成立方角单元的型腔；

(b)将大量的、可流动并可固化的、适于形成反光立方角单元的树脂组合物浇注在该模具的模塑表面上，该树脂最好在固化时收缩；

(c)使树脂组合物与具有第一和第二主表面的贴面薄膜的第一主表面接触；

(d)最好是均匀地将在型腔和模具上流动的多余的树脂组合物减少至最低程度；然后，

(e)固化该树脂组合物以形成一复合片，该复合片包括一粘合在贴面薄膜上的立方角单元阵列；然后，

(f)从模具上卸下复合片；以及

(g)在复合片上施加机械应力，以基本上使各立方角单元与周围的立方角单位断裂分离。该树脂组合物最好在与贴面薄膜接触时穿入贴面薄膜，这样，在初步固化处理后，在立方角单元材料和贴面薄膜材料之间形成一互穿网络。步骤(a)、(b)、(c)和(d)中的任何一步可按照所需的次序或根据需要同步实施。步骤(f)和(g)也可按所需的次序或根据需要同步实施。

该模具具有一模塑表面，该模塑表面有许多在其上面的、具有适于形成所需的立方角单元的形状和大小的型腔开口。在型腔顶表面上的开口对应于所形成的立方角单元的底部。该型腔以及由其形成的立方角单元可以是如上述美国专利第4,588,258号所述的、各具有一个立方角的三个侧面的棱锥体，也可以是如美国专利第4,938,563号(尼尔森等人)所述的、各具有一个矩形底部、两个矩形侧面和两个三角形侧面、从而各 单元具有两个立方角，或者也可以是如美国专利第4,895,428号(尼尔森等人)所公开的其它所需的形状，各具有至少一个立方角。本技术领域的技术人员将会理解，按照本发明可使用任何立方角单元。虽然本发明特别地参考立方角单元来进行描述，但应该理解，本发明也可使用其它微型结构的、复制的反光单元，按照这里所述的立方角单元的方法将其粘合在一贴面薄膜上。

如上面所讨论的，已有各种各样的技术和方法被用来制造立方角类型的反光制品。用来形成一所需的立方角单元阵列的任何适当的技术，例如模块拼装技术和直接加工技术都可用来作出本发明中使用的模具和模塑表面。

该模具应该在生产复合制品过程中其型腔不会发生不需要的变形，而且在固化后立方角单元阵列可以从型腔中分离出来。已知用来复制立方角单元的成型模具的基底的说明性实例包括能直接加工的材料。这种材料最好能机械加工，表面干净而无毛刺形成，它的延性低，粒度小，在凹槽形成后保持尺寸精度。已知有各种各样可加工的塑料(包括热固性和热塑性材料)，例如丙烯酸类塑料，以及可加工的金属(较佳的是非铁金属)，例如铝、黄铜、铜和镍。在许多情况下，可能需要利用已加工的或成形的表面的第一或较后的加工复制品作为模具。根据所使用的模具和树脂组合物的性质，固化的阵列可容易地与模具分离，或者一分离层可能是获得所需的分离特性所必需的。分离层材料的实例包括一诱发的表面氧化层，一在中间的、薄的金属涂

层，化学镀银，不同的材料或涂层的组合。如果需要，可在树脂组合物内加入适当的试剂。

如上面所讨论的，模具可由聚合材料，金属材料或陶瓷材料制造。在一些实施例里，树脂的固化可通过使用穿过模具的辐射来实现。在这种情况下，模具应该是透明得足以允许对树脂进行辐射通过。可用来制造这种具体的模具的材料的说明性例子包括聚烯烃和聚碳酸酯。然而，一般优选的是金属工具，因为它能按所需的形状成型，并提供优良的光学表面，以便使给定的立方角单元结构的反光性能提高到最大程度。

将可流动的树脂浇注在模具的模塑表面中。该树脂应该通过任选地用真空，压力或机械方法流入模塑表面的型腔内。最好能浇注足够的数量，以便至少基本充满型腔。

实施本发明的关键是选择适当的聚合材料供立方角单元阵列和贴面薄膜用。立方角单元阵列较佳的材料包括热固性材料或广泛交联的材料，而较佳的贴面薄膜包括热塑性材料。热固性材料优越的化学和物理性能给立方角单元提供了保持所需的反光性的最佳的能力。

在选择本发明的复合反光材料的聚合物组分时，需要为立方角单元和贴面薄膜选择相容的聚合材料。相容性的较佳的状况是树脂组合物的材料必须能够贯穿到贴面薄膜中，然后就地固化，这样，在固化后在立方角单元材料和贴面薄膜材料之间就形成一互穿网络。本发明的令人惊奇之处在于，在立方角单元和贴面薄膜之间键合这种互穿网络的情况下能得到有效的光学性能。通过对贴面薄膜的表面浇注大量的树脂组合物能够容易地筛选出供贯穿用的特殊的树脂组合物和贴面薄膜。普里奥拉·A，戈什立奴·G和费雷罗·F在《有机涂料科学和技术第13届国际会议会刊》(希腊雅典，1987年7月，7-11，pp. 308-18)上公布了一种适用于这种用途的全表面玻璃的

试验方法。

选择这些组分的关键的判断标准是各组分的相关的弹性模量。这里使用的"弹性模量"这个术语指的是按照 ASTM B882-75b 方法测定的弹性模量，该方法使用静态称重方法 A，初始夹具间隔为 12.5 厘米(5 吋)，样品宽度为 2.5 厘米(1 吋)，和夹具间隔速度为 2.5 厘米/分(1 吋/分)。如上面所讨论的有关在后面的立方角单元光学性能的基本原理，即使立方角单元的几何形状略微变形也可能使立方角单元的光学性能显著地降低。因此，立方角单元最好使用具有较高弹性模量的材料，因为它们抗变形能力较大。本发明　的复合反光材料中的贴面薄膜最好使用具有略低弹性模量的聚合材料。在制造贴面薄膜/立方角阵列复合材料过程中，单个立方角单元粘结在贴面薄膜上。在立方角组分固化期间，各立方角单元能够经受一定程度的收缩，这取决于立方角材料的组合物。如果贴面薄膜的弹性模量太高，那么在固化收缩时就会在立方角单元上施加扭应力。如果扭应力太大，那么立方角单元就会扭曲，从而降低光学性能。当贴面薄膜的弹性模量比立方角单元的弹性模量足够低时，贴面薄膜可能随立方角单元的收缩而变形，并且不在其所粘附的立方角单元上施加将导致降低光学性能的变形应力。

换句话说，立方角单元和贴面材料的弹性模量之间的差异不必主要地取决于立方角单元的大小。当立方角单元高度较低时，立方角单元和贴面薄膜的弹性模量之间的差异不一定是主要的，推测起来，由于较小的立方角单元在固化时不会受到较大的收缩(以绝对长度单位测量)，而且贴面薄膜与立方角单元相互作用不会产生象与较大的立方角单元相互作用时所产生的那么大的扭曲和尺寸应力。一般来说，可以确定贴面薄膜和立方角单元之间的模量差异应该在 1.0×10^7 到 1.5×10^7 帕(牛顿/米^2)或更高的范围内。当立方角单元的高度变小，该模量差异可取上面刚给定的范围的较低的一档。然而，

应该记住，对立方角单元材料的模量来说有一个实际的较低的限制。立方角单元的高度约 175 微米(7 密耳)时，该模量低到一定程度，通常在约 2.0×10^8 到 2.5×10^8 帕范围内，对于较小的立方角单元模量更低，立方角单元变得太柔软，而不具有在应力作用下适当地破裂的足够的力学刚性。立方角单元的弹性模量最好大于约 25×10^8 帕。没有这种破裂，各立方角单元在应力下的分离就不可能实现，而这种分离对于复合片的柔性和优越的光学性是必需的。

除了有关立方角单元和贴面薄膜之间的相关的弹性模量的考虑之外，还有关于贴面薄膜的相对较低的弹性模量的绝对要求，这对于在所生产的复合反光片中获得必要的超柔性是必需的。正如上面所详述的，在有最小量的接合区的情况下形成立方角单元阵列。如果接合区很小，那么拉伸贴面薄膜或采用其它适当的弹性变形可能会造成各立方角单元之间的立方角材料破裂。这可通过给制造后的贴面薄膜/立方角阵列复合材料施加弹性应力来实现，或者也可通过简单地将复合片从制造装置上卸下的工艺来实现。这表明生产效率相当高，不需要在浇注后大量操作以碎裂许多相当大的接合区来达到相同的效果，这也可降低制造成本。

固化后，接合区的厚度、即相对立方角单元底部所限定的平面的立方角阵列材料的厚度，较佳的是小于立方角单元高度的百分之十，最好小于它的百分之一。在具有较厚接合区部分的复合片里，通常较难使各立方角单元分离，因此使制成的产品缺少柔性，或者较难在不损坏立方体底部的大部分材料的情况下使各单元分离，因此降低了制成的复合片的反光性能。另外，如果接合区变得太厚，制成的反光片的棱角可能减少，从而使入射光进入立方角单元的路径模糊不清。还有，如果接合区太厚，可能出现使断裂扩展穿越立方角单元底部、而不是通过所需的各立方角的单元之间的断裂来分离这些单元，从而降低了该片的光学性能。接合区的厚度可通过控制浇注给模具的

可流动树脂组合物的量来进行控制，例如，用一把医用刮刀除去多余的树脂组合物，在贴面薄膜上加压使得多余的组合物挤出等等。

树脂组合物较佳的是在固化时将会收缩的那一种。已经发现，使用按照本发明的这种类型的树脂组合物，可以很方便地形成具有最小的或没有接合区的立方角阵列，从而获得所需的高柔性。较佳的是，这种树脂在固化时将至少收缩体积的百分之五，最好是在百分之五到二十之间。选择固化时会收缩的树脂组合物提供了一种控制形成的接合区厚度的附加手段。例如，固化时会收缩的树脂组合物将会缩入立方角形状的型腔内，只留下仅连接相邻型腔的接合区，从而使立方角通过一狭窄部分邻接。当用下面介绍的方法分离各立方角单元时，该狭窄部分是很容易断裂的。从理论上说，本发明的片子可以成型而又基本上没有连接相邻立方角单元的接合区，然而，在一般的制造装置中，将形成具有高达立方体高度百分之十、较佳的是在百分之一到五范围内厚度的最小接合区。

所选用的用于制造立方角单元阵列的树脂最好能使制造出来的产品具有高效的反光性，以及足够的耐久性和耐候性。这种合适的聚合物的实例包括：丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯、聚氨酯、和醋酸丁酸纤维素聚合物。一般优选的聚合物是聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、脂族聚氨酯、以及交联丙烯酸酯（诸如单官能团或多官能团的丙烯酸酯或丙烯酸酯化的环氧树脂、丙烯酸酯化的聚酯、以及丙烯酸酯化的聚氨酯）与单官能或多官能单体掺混物。优选这些聚合物一般有如下一个或几个理由：高的热稳定性、环境稳定性和透明性，优良的脱模性，以及高的接收反射涂层的能力。

其它的适合形成立方角单元阵列的材料的实例是可通过接受光化辐射（例如电子束、紫外光或可见光）以游离基聚合机理进行交联的反应性树脂体系。此外，这些材料可通过添加诸如过氧化苯甲酰之

类的热引发剂，用加热方法进行聚合。也可使用辐射引发的可阳离子聚合的树脂。适于形成立方角单元阵列的反应性树脂可与光引发剂和至少一种带丙烯酸酯基团的化合物掺混。这种树脂掺混物最好含有单官能团、双官能团或多官能团化合物，以保证在辐射后能形成交联的聚合物网络。

可在本发明中使用的、可通过游离基机理系进行聚合的树脂的实例包括由环氧树脂得到的丙烯酸酯系的树脂、聚酯、聚醚、聚氨酯、乙烯基型不饱和化合物、含至少一个丙烯酸酯侧基的氨基塑料衍生物、含至少一个丙烯酸酯侧基的异氰酸酯衍生物、除丙烯酸酯化的环氧树脂以外的环氧树脂和上述树脂的混合物及组合。这里使用的术语“丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。美国专利4,576,860(马腾斯)公开了可用于本发明的立方角单元阵列的交联树脂的实例。

乙烯基型不饱和树脂包括含有碳、氢和氧原子的单体化合物和聚合物两者，视需要，在本发明中还可使用含氮、硫和卤素的上述树脂。氧原子或氮原子、或它们两者一般存在于醚、酯、氨基甲酸酯、酰胺和脲基团中。乙烯基型不饱和化合物宜具有小于约4,000的分子量，最好是由含脂族单羟基、脂族多羟基的化合物不饱和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等反应所生成的酯。这些物质一般购买方便，也容易交联。

适用于本发明的、含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的化合物的一些实例如下所示：

(1)单官能团化合物：

丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸冰片酯、丙烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸2—苯氧乙酯和N,N—二甲基丙烯酰胺；

(2)双官能团化合物：

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

(3)多官能团化合物：

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和三(2—丙烯酰氧乙基)异氰酸脲酯。

单官能团化合物一般易使贴面薄膜更迅速贯穿，而双官能团和多官能团化合物一般使立方角单元阵列和贴面薄膜间的界面具有更多的交联、更强的粘合。其它乙烯基型不饱和化合物和树脂的一些实例包括苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、N—乙烯基甲酰胺、N—乙烯基吡咯烷酮、N—乙烯基己内酰胺、单烯丙基、多烯丙基和多甲基烯丙基酯(如邻苯二甲酸二烯丙酯和己二酸二烯丙酯)，以及羧酸的酰胺(如N,N—二烯丙基己二酰胺等)。

可与本发明的立方角阵列中的丙烯酸类化合物掺混的光聚引发剂的实例包括下述化合物：苯偶酰邻苯甲酸甲酯、苯偶姻、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚等二苯甲酮/叔胺、乙酰苯如2,2—二乙氧基乙酰苯、苄基甲基缩酮、1—羟基环己基苯基酮、2—羟基—2—甲基—1—苯基丙—1—酮、1—(4—异丙基苯基)—2—羟基—2—甲基丙—1—酮、2—苄基—2—N,N—二甲基氨基—1—(4—吗啉代苯基)—1—丁酮、2,4,6—三甲基苯甲酰基—二苯基氧膦、2—甲基—1—(4—甲硫基苯基)—2—吗啉基—1—丙酮、双(2,6—二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4,—三甲基戊基)氧膦等。这些化合物可单独使用或组合使用。

在本发明中可使用可阳离子聚合的材料包括(但不限于)含环氧基和乙烯醚官能团的材料。这些体系由鎓盐引发剂(如三芳基锍和二芒基碘鎓盐等)光引发。

本发明方法中使用的贴面薄膜最好是选自下述物质的聚合物：

离子型乙烯共聚物、增塑的卤代乙烯聚合物、含酸官能团的聚乙烯共聚物、脂族聚氨酯、芳族聚氨酯、其它透光弹性体和它们的组合。一般由这些材料制成的贴面薄膜赋予制得的反光片以所需的耐久性和柔性，同时立方角单元树脂组合物赋予所需的较佳的贯穿性。

贴面薄膜宜包含低弹性模量的聚合物，例如，包含小于约 13×10^8 帕的聚合物，以使制得的反光复合材料容易变弯曲、蜷曲、柔软、保持形状或拉伸。贴面薄膜一般包含玻璃化转化温度约低于50℃的聚合物。聚合物宜使贴面薄膜在复合反光片成型时所处的条件下保持其形状完整性。聚合物最好具有大于323°K 的维卡软化点。聚合物的线性模塑收缩率最好小于1%，尽管用于立方角单元和贴面薄膜的聚合材料的一些组合可容许贴面材料较大程度地收缩。用于贴面薄膜的聚合材料最好对紫外光辐射具有抗降解性，以使反光片可在户外长期使用。贴面薄膜应可透光，最好是基本透明的。例如，当涂覆了树脂组合物后会变得透明的消光膜或仅在加工过程中(例如在用于形成立方角单元阵列的固化条件反应所造成)会变得透明的消光膜可用于本发明。

视需要，贴面薄膜可以是单层的，也可以是多层。当为多层时，与立方角单元阵列粘合的层应具有本文描述的、对不与立方角单元阵列接触的其它层有用的性质，当需赋予制得的复合反光片所需特性时，该立方角单元阵列具有所选的特性。

贴面薄膜应可足以伸长得如本文所讨论的那样，使立方角单元阵列分离。它可以有弹性，即，在被拉伸后，通常至少在某种程度上会回复，或视需要，在被拉伸后可基本上不会回复。

可用于本发明贴面薄膜的聚合物的实例包括：

(1)氟化聚合物，如：

聚(三氟氯乙烯)，例如，明尼苏达州圣保罗 3M 公司生产的“KEL—F800”(商品名)；

聚(四氟乙烯－六氟丙烯)，例如，马萨诸塞州布兰普顿 Norton Performance 公司生产的“EXAC FEP”(商品名)；

聚(四氟乙烯－全氟(烷基)乙烯基醚)，例如，同样是 Norton Performance 公司生产的“EXAC PEA”(商品名)；和

聚(偏二氟乙烯－六氟丙烯)，例如，宾夕法尼亚州费城 Pennwalt 公司生产的“KYNAR FLEX2800”(商品名)；

(2)离子型的乙烯共聚物，如：

聚(乙烯－甲基丙烯酸)的钠盐或锌盐，例如，特拉华州惠尔明顿 E. I。duPont Nemours 公司生产的“SURLYN－9910”(商品名)；

(3)低密度聚乙烯，如：

低密度聚乙烯；

线型低密度聚乙烯；和

甚低密度聚乙烯；

(4)增塑的卤代乙烯聚合物，如：

增塑的聚氯乙烯

(5)聚乙烯共聚物，包括：

有酸官能团聚合物，如聚(乙烯－丙烯酸)和聚(乙烯－甲基丙烯酸)、聚(乙烯－马来酸)、聚(乙烯－富马酸)；有丙烯酸类官能团聚合物，如聚(乙烯－丙烯酸烷基酯)，(其中，烷基表示甲基、乙基、丙基、丁基等，或 n 表示 0 至 12 的 $CH_3(CH_2)_n$—)，和聚(乙烯－乙酸乙烯酯)；

(6)由下述单体(1)-(3)得到的脂族或芳族聚氨酯：(1)二异氰酸酯，如二环已基甲烷－4，4－二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1，6－亚已基二异氰酸酯、亚环已基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和这些二异氰酸酯的组合，(2)聚二醇，如聚己二酸戊二醇酯型二醇、聚 1，4－亚丁基醚类二醇、聚已内酯型二醇、聚－1，2－环氧丁烷型二醇和这些聚二醇的组合，和(3)扩链剂，如丁二醇和已二醇。商品化

的聚氨酯包括：新罕布什尔州锡布鲁克 Morton International 公司生产的“PN－04”或“PN－3429”，或俄亥俄州克利夫兰 B. F. Goodrich 公司生产的“X－4107”。

上述聚合物的组合同样可以用于贴面薄膜。对贴面薄而言，较佳的聚合物包括：含羧基或羧酸酯的链节的乙烯共聚物，如聚（乙烯－丙烯酸）、聚（乙烯－甲基丙烯酸）、聚（乙烯－乙酸乙烯酯）；离子型的乙烯共聚物；增塑的聚氯乙烯；和脂族聚氨酯。这些聚合物是较佳的，因为下述的一或多个理由：合适的机械性能、对立方角层的良好粘合性、透明度和对环境的稳定性。

视需要，可在反光层和贴面薄膜中的一个或两者中加入着色剂、紫外（“UV”）吸收剂、光稳定剂、游离基清除剂或抗氧化剂、加工助剂如防粘剂、脱模剂、润滑剂和其它添加剂。具体选择何种着色剂，取决于所需颜色；着色剂的添加量一般为约 0.01—0.5%（重量）。UV 吸收剂的添加量一般为约 0.5—2.0%（重量）。合适的 UV 吸收剂的实例包括苯并三唑衍生物，如纽约州阿兹利 Ciba－Geigy 公司生产的“TINUVIN 327、328、900、1130”和“TINUVIN－P”（均为商品名）；二苯甲酮的化学衍生物，发新泽西州克利夫顿 BASF 公司生产的“UVINUL M40、408、D－50”（均为商品名）；宾夕法尼亚州匹茨堡 Neville－Synthese Organics 公司生产的“SYNTASE 230、800、1200”（均为商品名）；或二苯基丙烯酸酯的化学衍生物，如同样由新泽西州克利夫顿 BASF 公司生产的“UVINUL N35、539”（均为商品名）。可使用的光稳定剂包括受阻胺类，它们的用量一般为约 0.5—2.0%（重量）。受阻胺类光稳定剂的实例包括纽约州阿兹利 Ciba－Geigy 公司生产的“TINUVIN 144、292、622、770”和“CHIMASSORB 944”（均为商品名）。游离基清除剂或抗氧剂的用量一般约为 0.01—0.05%（重量），合适的抗氧化剂包括受阻酚醛树脂，如纽约州阿兹利 Ciba－Geigy 公司生产的“IRGANOX 1010、1076、1035 或

MD—1024”，或“IRGAFOS 168”（均为商品名）。可加入一般不超过聚合物树脂的1%（重量）的少量的其它加工助剂，以改善树脂的加工性能。有用的加工助剂包括康涅狄格州诺沃克Glyco公司生产的脂肪酸酯或脂肪酸酰胺、新泽西州霍博肯Henkel公司生产的硬脂酸金属盐、或新泽西州萨默维尔Hoechst Celanese公司生产的“WAX E”（商品名）。

视需要，反光片的聚合材料还可含可使制得的反光片以及反光片固定在它上面的物件的所有特性最佳化的物质，如阻燃剂。

现在参看图4和5，它们向制造反光立方角片技术领域的技术人员清楚地显示了：有许多合适的设备配置可用来浇注和固化根据本发明的片子。例如，参看图4，那是一种用标号20表示的设备的示意图，可按照本发明的方法来浇注和固化复合反光片。如图4所示，将贴面薄膜21从导辊22拉到压辊23处，在那里贴面薄膜21与先前通过涂覆模头26给成型模具辊25浇注的适当的树脂配料24接触。在模具25的立方角单元成型腔27上方延伸的多余的树脂将通过设定的压辊23在整个设定宽度上被减少到最低程度，从而有效地小于模具25立方角成型单元的高度。在这种方式里，作用在压辊23和模具25之间交界面上的机械力可确保只有极少量的树脂24在模具25的型腔27上方延伸。根据贴面薄膜的柔性，也可让适当的承载薄膜28支承薄膜21，以便在浇注和固化期间给贴面薄膜提供结构和机械上的耐久性，在片子从模具25上卸下后，将承载薄膜28从贴面薄膜21上剥下。这种承载薄膜的使用特别适合于低模量的贴面薄膜。

形成立方角单元反光阵列的树脂组合物可通过一步或几步固化。如图4所示，在初始固化步骤中，辐射源29使树脂受到光化辐射。如图4所示，在这个实施例里，来自辐射源29的光化辐射通过贴面薄膜辐照树脂，这样，为了有效地固化树脂就要求贴面薄膜是“透

明的”。在这种意义上所使用的术语“透明的”意味着该薄膜必须允许有效比例的、照射在薄膜上的光化辐射被传送到在模具上的树脂上，以便以一定的速度完成固化。本技术领域的技术人员能够理解，所选择的贴面薄膜不需要对可能用来固化树脂的、所有可能波长的光化辐射是全部的或百分之一百的透明。如果传送通过贴面薄膜的光化辐射的比例相当低，可通过配料系统以较低速度输入组分、选择树脂组合物、在树脂组合物里加入另选的光引发剂等方法在一定限度内使其得到补偿。然而，实际考虑会对提供制造本发明的复合片子的组成材料的输送速度加以现实的限制。此外，如果使用的模具对于所选用的辐射类型是足够透明的，也可通过模具 25 进行辐射来完成固化。如果需要，也可同时通过模具和贴面薄膜进行固化。

在树脂组合物将穿入贴面薄膜的情况下，在形成立方角单元的树脂组合物已穿入贴面薄膜以提供需要的互穿网络之后，进行初始固化步骤。该初始固化可基本上全部固化立方角单元，或仅仅使树脂组合物部分固化到足以使立方角单元尺寸稳定，并不再需要模具支承。然后可将该片从模具上卸下，并露出立方角单元。然后，也可使用一次或几次的再次固化处理，以完全固化立方角单元阵列和加强立方角单元阵列和贴面薄膜之间粘合。这种分步固化方法可提供最佳的工艺和材料，例如一种带有贴面的片子，而该贴面含有紫外线吸收剂（以提供较好的耐久性和耐候性），通过透明的贴面薄膜提供一种利用可见光的初始固化处理，然后，将该片子从模具上卸下，并利用紫外线辐射对露出的立方角单元提供第二次固化处理。这种分步方法可加快全部生产过程。

如图 4 所示，可设置第二辐射源 30，以便在片子 31 从模具 25 卸下后用来固化树脂。第二次固化步骤的程度取决于一些参数，这中间有材料的输送速度、树脂组合物、在树脂配料中使用的交联引发剂的性质，以及模具的几何形状。一般来说，材料的输送速度越快，需要使

用一个以上的固化步骤的可能性越大。正如被本发明的方法所包括的，第一和第二固化步骤可由使片子受到紫外线和/或可见光辐射的步骤所组成。

对固化处理类型的选择绝大部分取决于所选择的、用来形成立方角单元的、特定的树脂组合物。说明性的实例包括电子束照射和光化辐射，例如紫外线辐射，可见光辐射和红外线辐射。

除了固化处理，本发明的方法还可包括：对从模具上卸下的且立方角单元阵列已被分离的片子进行加热处理。这种加热起松弛可能会在贴面薄膜或立方角单元中发展的应力的作用，并去除示反应部分和副反应产品。一般来说，这种处理包括将片子加热到一较高的温度，例如，在所使用的树脂的玻璃化转变温度之上。通常，经过这样处理后的片子将在反光亮度上有所提高。

本发明的一个优点是，本发明的复合反光立方角材料具有在立方角单元和贴面薄膜之间存在着异乎寻常高的粘合强度的特征。当利用电子显微技术进行检查时，可发现本发明的复合片和本发明的某个片子中，在贴面薄膜和立方角单元的不同聚合材料之间不存在一个清晰的界面。而只能看到在两种材料之间有一个模糊的界面。这种互相贯穿有效地形成一种复合材料，从而在贴面薄膜和各立方角单元之间的界面的范围内，亦即传送区内，没有在立方角树脂和贴面树脂之间的清晰的界面，但其显示出比在两种分离的、不同材料之间的清晰的、界限分明的界面高的粘合强度。

由于分离，立方角单元的独立性质和各独立的单元与贴面薄膜的有力粘结，本发明的复合反光片在承受机械变形应力后仍保持意想不到的、高度的反光性能。相对先前的许多已知的反光立方角片来说，本发明的复合片具有在不同的贴面薄膜和立方角单元之间存在着极高程度粘结的特征。在贴面层和立方角单元层之间粘合的程度是足以不需要另外的中间层（以粘合层或胶接层形式出现的）以获得

足够的机械稳定性。的确，在层间的粘合程度是非常大的，这对于许多实施例来说是不可能的，实际上，通过诸如剥离强度测试这种标准测试来测试粘合程度。这是因为当剥离力增加到使多层复合片断裂时，该断裂不是发生在贴面薄膜和立方角单元阵列之间的界面，而是在片子内的另外地方，例如在其它界面处的各立方角单元之间。实质上，在这种测试条件下的断裂极限是贴面薄膜内在的拉伸强度的函数。

对本发明的方法来说，必须给片子施加足以使片子的各立方角单元之间的极小的接合区断裂的机械应力。施加这机械应力马上产生的后果是各立方角单元与周围单元分离。在本发明片子中的各立方角单元产生的网络提供了显著的、至今未在现有技术中的反光立方角片上见到过的优点。施加机械应力足以使互相连接的接合区断裂并形成独立的立方角单元，这样在将片子从模具上卸下后不再需要按特殊的方法步骤进行处理。在将片子从模具上卸下和/或将可能有的承载薄膜(如果使用的话)从贴面薄膜上卸下的同时所施加的机械应力可足以使立方角单元产生所需的分离。这可能是值得考虑的优点，而其它的处理步骤，诸如弯曲或拉伸不能与本制造方法结合，由于这种技术的简单性，故可有效地节省时间和费用。最好沿在阵列内的X和Y两个方向施加应力。

图5表示另一种用来浇注和固化本发明的反光片的装置的结构。树脂组合物24被直接浇注在贴面薄膜21上。然后，树脂/薄膜结合物与成型模具辊25接触，并受到适当设置的压辊23施加的压力。如图4所示的结构，压辊23作将在模具25的立方角成型腔27上方延伸的树脂量减少到最低程度之用。这样极小的接合区需要以后产生断裂的处理较少，而该断裂对于使各立方角单元与它们周围的邻接单元分离是必需的。通过使树脂受到来自第一辐射源29和/或第二辐射源30的光化辐射可使其固化。如图5所示，来自第一辐

射源 29 的光化辐射在照射树脂以前必须首先通过片子的贴面薄膜。通过比较图 4 和 5 所示的装置可以看到，实施本发明的方法时不必拘泥于方法步骤中的特定顺序，许多步骤可以是依次或同步实施，这将取决于具体的配料以及所使用的装置的结构。

在本发明的复合反光片中，各立方角光学单元基本上全部互相分离和与贴面薄膜分离，从而提供若干显著的优点。一个主要优点是该复合反光片具有超柔性的性质。该分离的立方角单元不再受接合区的机械约束影响，也与接合区的厚度无关。这使在光学上起主要作用的立方角单元与机械应力隔绝，而该机械应力会使它们变形，从而导致反光性能下降。以前已知的片子只有较少的柔性，作用在这种片子上的应力将使立方角单元变形，并降低该片子的反光性能。本发明的片子除了提供令人惊奇的柔性和反光亮度的综合性能外，还比以前已知的反光片更能抵抗因局部应力引起的反光性能的下降。

一般来说，本发明的复合反光片将具有约大于 50、较佳的是约大于 250、更佳的是约大于 500 烛光/勒克斯/平方米的反光亮度、亦即反光系数，这是在片子处于平直的、无变形状态下，入射角为－4°、而观察角为－0.2°处测得的。所谓平直的是指让该片置于平板上，所谓无变形是指该片在立方角单元分离后无机械应力作用。

本发明的一个优点是这种复合反光片在变形(即拉伸和/或弯曲)后仍保持令人惊奇的反光亮度。相反，现在技术的立方角反光片受到机械变形力时基本上丧失了反光亮度。一般地说，本发明的片子将具有约大于 50、较佳的是约大于 200 烛光/勒克斯/平方米的反光系数，这是在片子处于平直的、变形状态(例如在线性尺寸上至少拉伸 110%)下，入射角为－4°、而观察角为 0.2°处测得的。较佳的是，本发明的片子在以这种方式变形并保持这种状况时保持至少 30%、最好是至少 50%的原初始反光亮度。而当本发明　的基本上可复原的反光片复原时将保持至少 70%的原初始反光亮度。本技术领域的

技术人员将会理解，本发明的片子在拉伸后可能保持伸长的尺寸或可能回复到其未拉伸时的尺寸，这取决于贴面薄膜的性质。

本发明的一个优点是，由于这里提供的各立方角单元的分离的结构，使得在伸长过程和伸长之后的各立方角单元一般仍能保持充分的反光。由于立方角单元之间的较大间隔而产生的一些反光损失是不可避免的。该贴面薄膜较佳的是在片子变形时将不会失去透明度，而有些树脂在应力作用下会变白。

另外，本发明的反光片在非平直、变形状态时（规定该状态为在曲率半径约 150mm 的情况下伸长到原长度的 150%），该反光片最好具有约大于 50 烛光/勒克斯/平方米的反光亮度，这是在入射角为 −10°、观察角为 0.15°处测得的。美国标准试验方法（ASTM）E12.08 号公布了这种试验。

如果需要，可在立方角单元上与贴面薄膜相对表面上涂一层反光材料，例如铝、银或介电材料，这在现有技术中的已知立方角反光产品中也曾使用。反光材料层不应该影响立方角单元的分离，亦即，在相邻的立方体边缘处它可非常容易地分离。一般来说，由于这种涂层的薄的特性，它们没有很大的拉伸强度。这种反光材料可覆盖阵列中的所有立方角单元，或者如果需要的话只覆盖一部分。如果需要，在该阵列不同的部分中可使用不同反光材料的组合或无反光材料。

一般来说，较理想的是，复合反光片还包括一层粘合在反光层上的密封层，而该反光层在反光片的、与贴面薄膜相对的表面上，正如美国专利第 4,025,159 号所公布的方法。较佳的密封层包括一种热塑性材料。举例来说，可包括离子型乙烯共聚物，增塑的卤代乙烯聚合物，带酸官能团的聚乙烯共聚物，脂族聚氨酯，芳族聚氨酯，以及它们的组合。在某些用途里，这种附加的密封层可对复合材料中的立方角单元提供显著的保护作用以防周围环境的侵蚀，同时可在立方角单元周围形成一密封的空气层，这对于产生全内反射所需要的折射

率差是必需的。

由于本发明提供的使立方角单元分离的结果，该密封层可直接粘合在各立方角单元之间的贴面薄膜上，一般在密封区域或密封部分内会产生包括许多反光立方角单元的气室。密封技术的实例包括射频焊接，导电加热密封工艺，超声波焊接，以及反应组分，例如一种可与贴面薄膜粘结的密封材料。密封方法的选择主要取决于密封层和贴面薄膜的性质。

在给复合反光材料敷密封层时，不管是提供色彩和改善的光学性能，还是提供防止环境因素方面的保护必须考虑到各分层的组合物和物理性质。各分层的组合物必须是与将密封层与该组合物熔合所使用的方法相适应的。较佳的是，该密封层将包括一种热塑性材料。利用相当简单和一般的实用加热技术就可使这种材料很好熔合。

在现有技术中，利用热塑性材料层密封反光立方角材料的方法通常采用热压花技术，这种技术会在密封区域造成“链连接”形式，而这种形式会形成有许多单一立方角单元的密封的孤立小区。通过对加热密封区域的“连接”的一部分的仔细检查可发现，对于热塑性的立方角单元来说，热熔合工艺使熔合区域中的立方角单元产生显著的变形。由于导热作用，密封部分中的这类热变形一般会大大扩展到实际的密封区域之外。由于材料中的大量的单一立方角单元的显著变形，该片子的总光学性能与未密封的片子相比要降低30—40%之多。

射频(RF)焊接是另一种热熔合。射频焊接是通过现存的聚合物极性基团，将射频能量转换成分子运动加热聚合物而实现熔合的。当将射频场作用在具有极性基团的热塑性聚合物上时，极性基团将取向转变到与射频同相的趋势决定了它吸收RF能量并将该能量转换成极性基团分子运动的程度。该动能被传导以加热全部聚合物分子；如果提供足够的RF能量，足以将聚合物加热至熔化。一种确定聚合

物从一交变场吸收能量的程度的有用的测定法与聚合物的介电常数和介质损耗因素(也叫损失因素)有关,下面给出它的关系式:

等式 1:$N=5.55\times10^{-13}(f)(\tau^2)(K)(\tan\delta)$;

其中,N 是电耗(瓦/厘米^3·秒),f 是频率(赫/秒),τ 是电场强度(伏/厘米),K 是介电常数,而 δ 是损耗角(tanδ 是损耗因素)。该损耗因素是同相功率与反相功率之比。如果热塑性聚合物中的极性基团在 RF 场中转变取向的能力较差,就会导致相位滞后;这就是所谓的损失因素。损耗因素越高,RF 场将产生的热量越多。通过对热塑性聚合物和射频率焊接的研究表明,具有大约 0.065 或更高的损耗因素的热塑性聚合物将形成良好的焊接。例如,聚氯乙烯在 1MHz 时具有大约 0.09 到 0.10 的损耗因素,尼龙(聚己内酰胺)具有 0.06 到 0.09 的损耗因素,而聚碳酸酯只具有 0.01 的损耗因素。这三种化合物在 1MHz 时的介电常数分别是 3.5,6.4 和 2.96。聚乙烯、聚苯乙烯和聚碳酸酯具有非常低的损耗因素,实际使用时只有很差的射频焊接能力。聚氯乙烯、聚氨酯、尼龙和聚酯具有相当高的损耗因素,并且已经发现,在实际使用时能实现非常有效的射频焊接。可参阅 J·莱顿、T·布拉特利和 E·萨博在 ANTEC 1992,PPS.724—728 上发表的文章《RF 焊接和 PVC 和其它热塑性化合物》。

由于通过实施本发明获得的分离立方角单元所具有的独特性质,现在有可能利用相当简单的和广泛使用的热熔合技术使一密封层固定在本发明的复合反光片上。即使立方角层在结构上更适合于使用热固性材料也是可以的。如果为贴面薄膜和密封层选择适当的热塑性材料,那么就可以通过在各立方体单元之间的间隙使密封薄膜热熔合在贴面薄膜上,而该间隙是通过首先对复合材料加压弯曲,然后使极小的接合区断裂而产生的。这样,本发明的复合反光片的相同特性(这是造成令人惊奇的高度柔性的原因)使密封层熔合在复合材料上成为可能,而且没有通过各立方角单元热变形而使光学性能

广泛降低的危险。图 8 对此作了示意的表示，其中，可见到密封薄膜 97 在各立方角单元 98 之间流动，以到达和熔合在贴面薄膜 99 之上。虽然在该密封部分内的各立方角单元一般在光学上是失效的，即那里没有反光，因为没有反光所需的空气界面上的损失，但密封工序的热效应不会传递到密封区域之外，从而使失去光学性能的立方角单元的数量减少到最低程度。这样，可保持复合反光材料的优越的光学性能。

在另一个实施例里，本发明提供一种安装在个人移动财产或动产之类物品上的反光安全装置，该装置包括这里描述的超柔软的反光复合片，它可任选地适合于固定在一所需的基底或物品上。例如，本发明的片子可制成基本上是矩形的条带或其它所需的平面形状。在一些实施例里，该装置还包括能使该装置安装在个人移动财产或动产上的合适的周边区域，这种安装可通过缝合、钩接和环套固定件、夹子等机械手段进行。钩接和环套固定件的一部分可用来固定该装置，而另一部分与一基底固定，还可使用粘合层等。可使用的粘合剂的实例包括压敏粘合剂，热熔粘合剂，溶剂活化粘合剂等等。此外，该装置还可通过热密封技术固定在基底上，所述热密封技术包括射频焊接，导热密封工艺，或超声波焊接。

这样有助于本发明的安全装置具有与上述单一的复合反光片相同的反光性能。

在安装于衣服之类物品上的实施例里，该反光安全装置在经过 25 次洗涤过程后仍能较佳地维持其结构完整性，并仍保留约大于 75％的原反光亮度。

在频繁地曝置于日光条件下的实施例中，该装置在加速紫外线老化条件约 1000 小时后较佳的是仍保持约 50％以上的原反光亮度。此外，该装置在 82℃(180°F)约 170 小时后仍保持约 50％以上的原反光亮度。还有，该装置在下述的温度和湿度循环室中达 48 小时

后仍保持约 50%以上的原反光亮度。

图 6 描述了现有技术中的一种有代表性的复合立方角反光片的实施例。该反光复合物由一包含立方角单元 47 层，显著的接合区 48，贴面薄膜 49，以及密封薄膜 40 所组成。由于存在着大量的接合区材料，所产生的复合物将显示只有极小的柔性。

图 7 表示另一种立方角反光片的复合物，它包括贴面薄膜 51 和若干立方角单元 52。与图 6 所示的复合片相反，图 7 中的片子表示一种带有极小接合区的复合物。虽然从该现有技术的一般情况来看，这种类型的结构具有“零”接合区，但从实际情况来看，接合区（虽然极小）仍存在并可测出。这种片子与图 6 所示的复合物相比具有显然高得多的柔性。然而，与图 6 中的片子一样，各立方角单元（即使只有极小的接合区）仍一起熔合成一单片结构，从而使各单元产生机械连接。这样，与本发明的复合片不同，图 7 中的片子将具有因这种机械连接而带来的所有缺陷。

本发明的复合反光片可用各种方法，包括机械的和粘合的方法固定在所需的基底上。如果使用粘合剂，最好将粘合剂只涂覆在片子背面的一部分，以便使反光亮度的降低减至最小，或最好使用密封层，以使立方角单元的表面保持清洁而有利于反光。

作为实例，本发明的复合反光片、以及与按照本发明的片子配合使用的安全装置的应用包括：衣服、在建筑工区穿的防护衣、救生衣、雨衣、书包、标识、装饰品、促销品、行李箱、公文皮包、背包、救生筏、手杖、伞、可弯曲的标志、动物颈圈、车辆标记、拖车盖布和窗帘等物品。先前达不到的、同时具有反光性、柔性和耐久性的综合性能使本发明的物品可广泛地用于许多用途，包括在极端环境条件下仍保持反光物品先前不能提供的所需的性能。

在许多用途中本发明的安全装置被固定在个人服装的物品上，这必然使该装置重复循环地承受极端环境条件的影响，诸如来自机

械洗涤和/或干燥的影响，以及来自温度不断变化的影响，例如在汽车中卡车上的一装置或物品将经受炎热夏天的阳光照射。在后一种情况下，封闭车箱里的温度可高达 355°K 到 365°K(180°到 200°F)。在某些这种条件下，常希望使用一种复合反光片，其中，立方角单元阵列还包括用来保护立方角单元的密封层。

本发明的安全装置在加速紫外线老化条件下约 1000 小时后仍具有约 50%以上的原初始亮度。此外，该装置在 82℃(180°F)下约 170 小时后仍具有约 50%以上的亮度。在有些实施例里，该装置在(下面介绍的)温度和湿度循环室里达 48 小时后，以反光系数测量，仍具有约 50%以上的原亮度。

在某些实施例里，本发明的反光安全装置经过约 25 次洗涤程序，再用 ASTM 测试方法 E809/810 测试后发现仍保持形状的完整性并具有约大于 50 烛光/勒克斯/平方米的反光系数。

实施例

本发明的特征和优点将通过下面的实施例作进一步说明。但是，应该清楚地理解，这里所使用的具体组分和数量，以及其它条件和详细情况并不应过分地限制本发明范围。

实施例 1

将 1%重量的 DAROCUR 牌 4265(2—羟基—2—甲基—1—苯基丙—1—酮与 2,4,6—三甲基苯甲酰基二苯基氧膦以 50：50 混合，这两种化合物可从纽约州霍索恩的 Ciba—Geigy 公司购得)混和物加到 59%(重量)的 PHOTOMER 牌 3016(一种双酚 A 环氧二丙烯酸酯，可从宾夕法尼亚州安布勒的 Henkel 公司购得)，PHOTOMER 牌 4035(丙烯酸苯氧基乙酯，可从宾夕法尼亚州安布勒的 Henkel 公司购得)和 DAROCUR 牌 1173(2—羟基—2—甲基—1—苯基丙—1—酮，可从纽约州霍索恩的 Ciba—geigy 公司购得)的树脂

混合物中，以此作为制造立主角单元的树脂组合物。

将该树脂组合物浇注在一模具上，在330°K温度下在该模具和一脂族聚氨酯贴面薄膜(MORTHANE牌3429聚氨酯，由新罕布什尔州锡布鲁克的Morton国际股份有限公司购得)之间形成高62.5微米(2.5密耳)的立方角单元，而该贴面薄膜置于用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制的承载薄膜上。将橡胶压辊间隙设置成使模具型腔上的树脂组合物的量减至最低程度。利用一个AETEK中压汞灯(可从伊利诺斯州普兰菲尔德的AETEK国际公司购得)设定在160瓦/厘米(400瓦/吋"W/in")通过承载薄膜和贴面薄膜固化该树脂。控制材料通过固化点处的输送速度，以获得所需要的固化程度(100到1000毫焦耳/厘米^2"mJ/cm^2"辐照)。在如图4所示的微复制工序完成并从模具上取下后，复合物具有立方角单元的一侧受到一中压汞灯(AETEK国际)在80瓦/厘米(200W/in)下的辐照，以提供在紫外线后的辐照固化。这种片子的一部分下面作为样品组1A。在这种片子的一部分上，将一层1000Å厚度的铝膜通过蒸镀覆盖在立方角单元上。

在承载薄膜取下后，按照美国测试和测量学会(ASTM)方法第E810—93b号测量该片子的反光性。测试下列样品：未拉伸过的片子；用手拉伸到其原始长度200%再让其回弹后的片子；在DREFT牌洗涤剂(可购到)的水溶液里洗涤再经干燥后的样品；未拉伸过的、镀金属的片子，以及用手拉伸到其原长度200%再让其回弹后的镀金属的片子。这些测量结果总结如下：

样品1A在最初、在拉伸后、以及在开始拉伸和洗涤后具有250烛光/勒克斯/平方米的反光亮度。样品1B在最初和在拉伸后具有310烛光/勒克斯/平方米的反光亮度。

当将样品转动360度，其反光性仍是非常均匀的。在样品1B上既看不到立方角单元与贴面薄膜之间的粘合有任何损伤，也看不到

铝与树脂之间的粘合有任何损伤。从定性方面看，可看到该片子在拉伸状态时仍呈现出反光性。

例 2

用下列树脂组合物配方(以重量百分比计)形成立方角阵列，各样品说明如下：

组合物	P-3015	P-3016	EB-3200	TMPTA	THFA	D-4265
C-1	19.8	-	-	49.5	29.75	1.0
C-2	-	-	24.75	49.5	24.75	1.0
C-3	-	24.75	-	49.5	24.75	1.0

PHOTOMER 牌 3015 和 3016 和 EBECRYL 牌 3200 是双酚 A 环氧二丙烯酸酯(佐治亚州士麦那 UCB Radure 公司产品)，TMPTA 是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；THFA 是丙烯酸四氢糠醇酯；而 DAROCUR 牌 4265 是 2—羟基—2—甲基—1—苯基丙—1—酮与 2,4,6—三甲基苯甲酰基二苯基氧膦以 50：50 混合的混合物。

使用如下所述的三种不同模具。即该模具的深度(由此形成立方角单元的高度)分别为 0.06 毫米(2.5 密耳)，0.09 毫米(3.5 密耳)和 0.18 毫米(7.0 密耳)。

使用如下所述的四种不同的贴面薄膜：

U—O：150 微米(6 密耳)脂族聚氨酯薄膜(MORTHANE 牌 3429 聚氨酯，新罕布什尔州锡布鲁克的 Morton 国际股份有限公司产品)，置于可移动的 PET 承载薄膜之上；

U—1：150 微米(6 密耳)脂族聚氨酯薄膜(MORTHANE 牌 PNO_3 聚氨酯，新罕布什尔州锡布鲁克的 Morton 国际股份有限公司产品)，置于可移动的 PET 承载薄膜之上；

V—0：250 微米(10 密耳)荧光黄—绿乙烯基聚合物薄膜(伊利诺斯

州芝加哥的美国 Renolit 公司产品）；

V－1：200 微米（密耳）荧光黄－绿乙烯基聚合物薄膜（伊利诺斯州芝加哥的美国 Renolit 公司产品）。

在有些情况下，用下述的密封薄膜密封上述立方角单元。这时，密封薄膜是带有 0.10 毫米的 TiO_2 颜料乙烯基聚合物薄膜，它是德克萨斯州弗里波特的 Shinetsu 化学公司的 SHINTECH 牌 SE－1100 乙烯基聚合物粒料。

所使用的固化处理如下所述：

UVL－1：将浇注的树脂配料置于 AETEK 中压汞灯（可从伊利诺斯州普林菲尔德的 AETEK 国际公司购得）下经受 80 到 160 瓦/厘米（200 到 400 瓦/吋）的辐照，进行紫外线（UV）固化；

UVL－D：将配料置于熔合 D 灯，可从马里兰州罗克维尔的熔合装置公司买到）下经受大约 120 瓦/厘米（300W/in）的辐照，进行 UV 固化；

VL－1：将配料置于熔合 V 灯，可从马里兰州罗克维尔的熔合装置公司购得）下经受大约 240 瓦/厘米（600W/in）的辐照，进行可见光（VIS）固化。

当片子在 100－1000mJ/cm² 当量的辐照下（倾斜于暴露表面测得）可认为完成固化，而与不管是一次或几次固化处理中的总的辐射吸收量无关。

本发明的复合反光片的样品是用下述的立方角单元树脂组合物、模具、贴面薄膜、密封层、以及第一和第二固化处理制成的。

样本	树脂	模具	贴面薄膜	密封	固化
2—A	C—1	0.18	U—1	无	UVL—1/UVL—1
2—B	C—3	0.18	V—0	无	UVL—1/UVL—1
2—C	C—1	0.18	U—0	无	UVL—1/UVL—1
2—D	C—3	0.6	V—1	无	UVL—1/UVL—1
2—E	C—1	0.6	U—0	无	UVL—1/UVL—1
2—F	C—2	0.9	V—1	无	VL—1/UVL—D
2—G	C—3	0.6	V—1	有	UV—1/UV—1

对比的复合反光立方角片通过如下所述方式制成：

3—A：将熔融的聚氯乙烯(86K 361 B—2，由罗德艾兰州波特基特的Tekuor Apex公司购得)浇注在一热的(435°K)显微构造的模具上，该模具包括深度大约0.18毫米的微棱锥形凹槽。该熔融的聚氯乙烯在大约1.03×10^7到1.38×10^7帕(1500到2000磅/平方吋)压力下浇注在该模具上并经过0.7秒，以便复制该微立方体凹槽；在充填该立方体凹槽同时，多余的聚氯乙烯在模具上形成厚度约0.38毫米(0.015吋)的连续的接合区层。

3—B：将溶融的聚碳酸酯树脂(MAKROLON牌2407，由宾夕法尼亚州匹兹堡Mobay公司提供)浇注在一热的(488°K)显微构造的模具上，该模具包括深度大约0.09毫米的微型棱锥形凹槽；该熔融的聚碳酸酯(560°K)在大约1.03×10^7到1.38×10^7帕(1500到2000磅/平方吋)压力下浇注在该模具上并经过0.7秒，以便复制出微立方体凹槽，在充填该立方体凹槽同时，多余的聚碳酸酯在模具上形成厚度约0.104毫米(4密耳)的连续的接合区层。然后，在接合区层表面温度大约464°K(375°

F)时，将先前挤出的厚度为 0.050 毫米(2 密耳)的脂族聚氨酯贴面薄膜(MORTHANE 牌 PNO_3，由新罕布什尔州锡布鲁克的 Morton 国际公司提供)层压在连续的聚碳酸酯接合区层上；用室温的空气冷却带有层压的聚碳酯酯和聚氨酯层的组合模具，以使层压材料凝固。

3—BS：用一 0.025 毫米(1 密耳)的聚对苯二甲酸酯薄膜保护该层压样品，并与一先前挤出的聚氨酯密封薄膜一起被输入一在热的压花钢辊和一硬度为 85 的橡胶辊之间的辊隙。该密封薄膜是一 0.05 毫米(2 密耳)厚的白色脂族聚氨酯(MORTHANE 牌 PNO_3，由新罕布什尔州锡布鲁克的 Morton 国际公司提供)。该压花形式具有链连接结构；该压花辊表面温度是 493°K(410°F)，而橡胶辊表面温度是 336°K(145°F)；辊筒以 6.09 米/分(20 呎/分)的表面速度转动，而辊隙上的压力控制在 114 牛顿/厘米(65 磅/吋)；在测试前将聚对苯二甲酸酯保护层剥去。

为了进一步说明本发明的新颖性，将样品与各种市场上可购得的产品进行比较。下表提供了其它产品的摘要：

样品简要说明

3C：REFLEXITE GP 410

3D：REFLEXITE AP1000

3E：织物，65%聚酯与 35%棉花混纺，基准重量 3 盎司/码^2

3F：REFLEXITE　乙烯基防护装饰物

3G：3M SCOTCHLITE 牌第 3810 号　微球型的反光片

柔软性

利用瑟温—阿尔伯特手柄指零式仪表(Thwing—Albert handle—O—Meter)来评价柔性，该仪表利用一线性微分变压器(LVDT)

来检测当迫使材料样品进入一具有平行边缘的窄缝时叶片所受到的阻力。除非另有说明，这里使用 6.35 毫米(0.25 吋)的窄缝。

将对本发明的许多反光立方角片的样品作柔性测试，同时对市场上可购到的许多反光片的样品也作同样测试。此外，也要对供最终应用的本发明的发光片所固定的材料纺织品样品进行测试。较柔软的材料只需施加较小的力就可将样品推入手柄指零式仪表的窄缝里。对所有的样品来说，已用材料厚度对数据进行校正。从数据中可看到，本发明的两张片子 2—A 和 2—B 具有最接近纺织品的柔性。

弯曲力(克/吋)

样品	厚度	侧面 1	侧面 1	侧面 2	侧面 2	力①	力②
	(mm)	(MD)	(CD)	(MD)	(CD)	(g/in)	(g/in)
2-B	0.40386	131	152	141	142	142	9
2-A	0.33274	46	41	45	40	43	3
3-A	0.5588	>500	>500	>500	>500	>500	23
3-B	0.28448	570	481	451	451	506	45
3-C	0.5588	254	395	373	373	306	14
3-D	0.17018	115	124	128	128	122	18
3-E	0.18034	16	6	6	6	11	2

其中：MD＝机械方向；CD＝横向

①测量得到的力

②校正力(即＝(弯曲力/厚度)×1000)

重复弯曲应力测试

为了定量表示在重复弯曲后所保留的光学性能，用纽约州法明顿的 Todd 制品公司产 MCS—7—7.0 型的反射光度计来测量反光

立方体片样品的初始反光系数。然后将这些样品置于德国魏恩海姆的卡尔·施罗德股份有限公司的材料弯曲试验机上。根据DIN53359样品表A准备样品并以244次/分的速度使其弯曲。样品总共弯曲50,000次，或到表示它们已损坏为止。测出最后的反光系数，并计算出保留的初始亮度的百分比。

样品	亮度	
	初始值①	保留值②
2—B	349	81
2—A	591	91
3—A	228	在21,000次时断裂
3—B	327	在1,600次时断裂
3—D	558	在8,000次时断裂
3—F	54	在21,500次时断裂
3—G	277	在13,000次时断裂

其中：①单位为烛光/勒克斯/平方米

②初始亮度的百分比或断裂时的次数

上表表明几种很早就断裂和断裂时的弯曲次数的样品。可以看到，具有刚性立方体和刚性底层的反光片，例如样品3—B和3—D，经过较少次数弯曲就很快断裂。样品3G在13,000次断裂。样品3—A和3—F说明，连续的乙烯基产品在经过大约21,000次弯曲试验后也很快断裂。本发明的样品，即2—A和2—B，显示出优良的弯曲寿命，在50,000次弯曲后仍不断裂，并保留80%以上的亮度。

拉伸变形

为了定量表示在拉伸方式变形条件下所保留的光学性能，准备

宽51毫米(2吋)、长152毫米(6吋)的反光立方体片样品。然后将其置于Sintech—1拉伸试验机(明尼苏达州明尼阿波利斯的MTS系统公司)的夹具上,夹具间隔为76毫米(4吋)。利用加利福尼亚州春天谷的先进反光技术股份有限公司的手提式野外920型反光器测试样品的初始的反光系数。然后将样本伸长2.5%,5%,10%和20%,并在各种伸长状态下测量反光亮度,并且对每次测试计算出所保留的初始亮度的百分比。

可以看到,具有刚性立方体和底部结构的样品3—B和3—D稍伸长就断裂。3—A和3—F所代表的柔性的乙烯基立方体结构表明,在拉伸变表时只有较低的反光亮度;在只拉伸2.5%时,其反光亮度可忽略不计。样本3—G具有较高的柔性,并显示在伸长条件下各珠粒保持明亮。本发明的样品2—A和2—B在伸长状态下显示出优良的亮度保留性,而且与珠状产品相比具有高得多的初始亮度。在初始状态,亦即伸长0%时,反光亮度的单位用烛光/勒克斯/平方米表示。在伸长状态下,用初始亮度的百分比表示。

	伸长程度				
样品	0%	2.5%	5%	10%	20%
2—B	341	106	83	76	42
2—A	558	74	51	34	32
3—A	298	<5	<5	<5	<5
3—B	310	53	断裂	断裂	断裂
3—D	471	45	40	断裂	断裂
3—F	85	<5	<5	<5	<5
3—G	254	97	101	96	91

在观察角不变时随平面变形而变化的反光性

按照ASTM第E809号所述的步骤测量样品的反光性。所用的入射角表示感兴趣的角度，按欧州标准EN471所述。样品被拉伸到初始长度的160%，并在拉伸后的放松状态下再进行测量。没有多少样品可拉伸60%而不断。结果如下：

		光度	
样品	入射角	初始值①	保留值②
2—E	5	447	106
	20	423	103
	30	322	97
	40	133	76
2—D	5	354	89
	20	356	72
	30	277	52
	40	108	17
3—C	5	703	48
	20	604	47
	30	471	47
	40	303	44

其中：①单位为烛光/勒克斯/平方米

②初始亮度的百分比或断裂

在不同观察角处的反光亮度

利用测光范围装置，并利用ASTM第E12.08号，在入射角为—10度和所示的观察角处测量在一拉伸状态的样品。该样品被置于一圆柱体上，并从—90度转动到90度，以提供对样品变化性的测量。下面提供的数据是所有转动点的平均值。

样品	亮度							
	初始的				伸长后的			
	观察角(度)							
	0.15	0.3	0.5	1.1	0.15	0.3	0.5	1.1
2-D	308	153	131	65	52	39	27	24
2-E	360	193	187	36	40	32	19	26
3-C	994	457	314	56	86	35	18	29
3-D	1661	475	404	59	F*	F	F	F
3-F	135	102	90	123	F	F	F	F

其中：* ＝在拉伸应力下材料失效。

经过测试比较，按照本发明方法准备的反光材料样品具有比其它市场上可购得的材料高的拉伸性能。样本 2—D 和 2—E 可伸长 50%，即其原长度的 150%。样品 3—F 在密封线处断裂，有效地阻止拉伸。Reflexite 3D(AP1000)是一刚性的样品，不能拉伸。样本 3—C 只能拉伸到 45%。

热稳定性

按如下所述评价热稳定性。首先测量样本的初始反光亮度，然后在平放下加热。立方角单元一侧朝下，在一迪斯派琪牌(V—29 型)或 VWR 圣迪菲格牌(1350FD 型)烘箱里，于 82℃(180°F)下经过一规定的时间间隔，此后，在室温下让样品冷却/稳定一小时。隔 50 天记录样品的反光亮度。根据 ASTM 第 E809/810 号在入射角为—4 度、观察角为 0.2 度处测量亮度。

为了说明本发明的反光片的热稳定性，使样品经受热老化。本发

明的样品 2—C 的初始反光亮度为 755 烛光/勒克斯/平方米，50 天后为 664，100 天后为 766，150 天后为 699，而 200 天后为 535。样品 3C、3D 和 3F 刚过几天后就出现反常情况，其亮度从初始亮度的 40%以下变到初始亮度的 150%以上，故停止测量。一般认为这反常结果表示其热稳定性差。

湿度和温度循环

为了定量表示在重复经受温度和湿度循环后所保留的反光亮度，准备 5 厘米(2 吋)宽 15 厘米(6 吋)长的反光片样品(均无密封薄膜)，并用在所有四侧边上的白色坦特拉(Tedlar)带子系在 6.9×30 厘米^2($2\frac{3}{4}\times 12$ 吋^2)的铝 Q 板上。测出初始的反光亮度，然后将样品置于开缝的板夹持件里，该板夹持件使板与水平面呈 90 度角。然后将该板夹持件置于兰色 M 循环室(由康涅狄格州斯坦福的通用信号公司制造)里。使兰色 M 室执行程序进行在八小时周期内从 60℃到 —40℃的循环。在 60℃ 时，该室保持 92%的相对湿度(RH)达一小时。每过几天从该室内取出样品，测量其反光亮度。

测量反光亮度作为热试验条件下的报告。

其数据如下所示。可看到，样品 2B、2A 和 3G 在经过 200 小时试验后仍保留它们的亮度，而样品 3C 和 3D 已失去它们原亮度的大约 70%。初始亮度用烛光/勒克斯/平方米来表示，而保留的亮度用相对于所经受的小时数后的初始亮度的百分比来表示。

	亮度				
样品	初始	24	48	120	216
2—B	326	110	105	104	112
2—A	836	101	101	99	100
3—D	1083	33	34	34	28
3—C	712	25	25	32	43
3—G	268	98	100	100	100

加速老化

为了定量表示在经受紫外线(UV)辐照后所保留的反光亮度，将样品置于荧光 UV 聚光装置(俄亥俄州西湖的 Q—板公司)，提供 ASTM 方法第 G—53 号，用具有 340nm 的发射峰值的 UV 灯辐照，循环包括 20 小时 348°KUV 光照和 4 小时 323°K 无光照，重复进行共 1000 小时。

测量初始的和最终的反光亮度，并计算出它所保留的百分比，作为湿度和温度循环测试数据。本发明的立方角片样品 2—A 保留 100%的其初始反光亮度，而样本 3—D 只保留其初始反光亮度的 27%。

洗涤性能

在按本发明方法准备的反光带和作对比的、由康涅狄格州艾芬的 Reflexite 公司制造的反光带上进行家庭洗涤耐久性试验。

将样品剪下并缝在一块棉布上，然后在洗涤前测出它的初始反光亮度。将样品置于 MAYTAG 牌洗涤机(A208 型)里，并加入试验衣物以满足总洗涤量等于 4 磅。在洗涤机里加入 40 克 AATCC 标准洗涤剂，并利用下列条件洗涤样品。“正常”操作设定，“大”负载，“正常”织物，以及“热/冷”温度设定。洗涤温度大约为 316°K(+/—3°

K)。在每5次后用机器干燥样品。将MAYTAG牌干燥机(DE308型)设定在"低"温,而"正常"织物设定30分钟。让样品冷却到室温,在第二天早晨测量反光系数。与加速老化试验一样,测出亮度,其中,初始亮度用烛光/勒克斯/平方米表示。而保留亮度用初始亮度的百分比表示。样品2—D具有较低性能的原因尚不能确定,但可能是密封层破裂所致。

样品		亮度	
		初始值	保留值
2—F,	无密封	594	103
3—F,	无密封	119	39
2—D,	有密封	364	38
3—F,	有密封	111	20

本技术领域的技术人员很清楚,在不超出本发明范围和精神的情况下,可对本发明作出许多改进和变更。

说　明　书　附　图

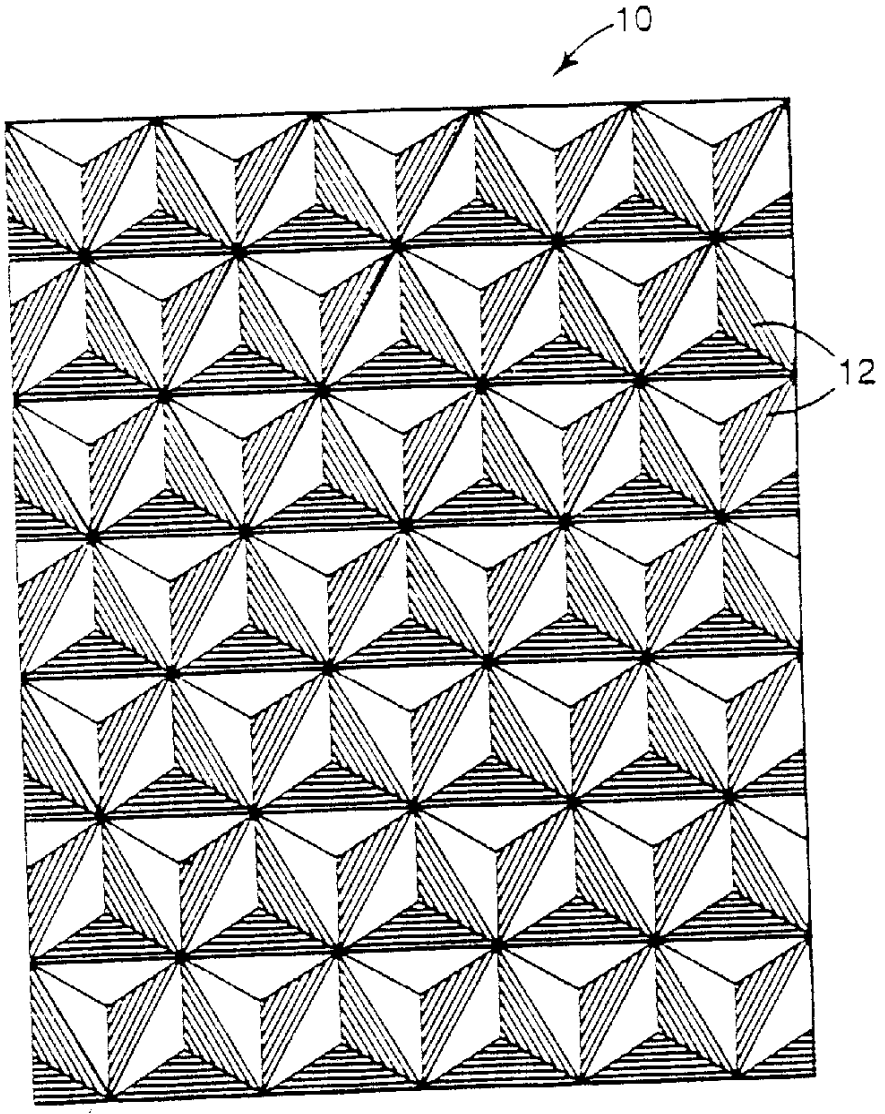


图　1

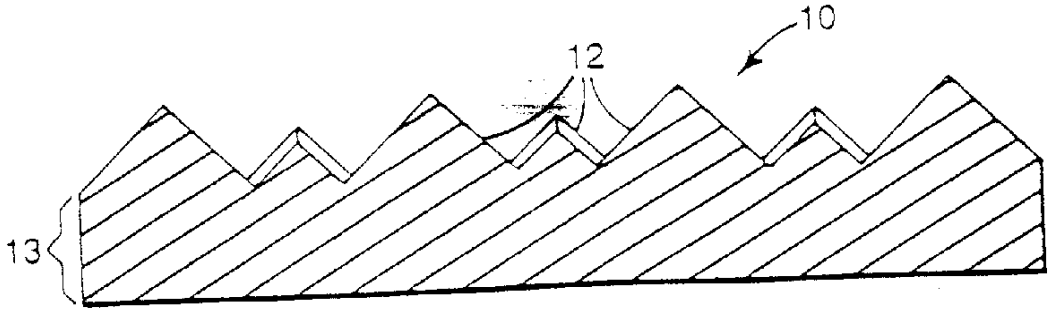


图　2

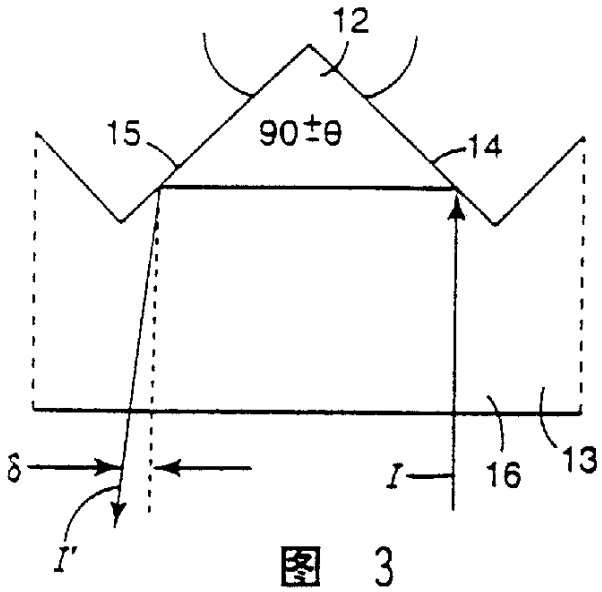


图 3

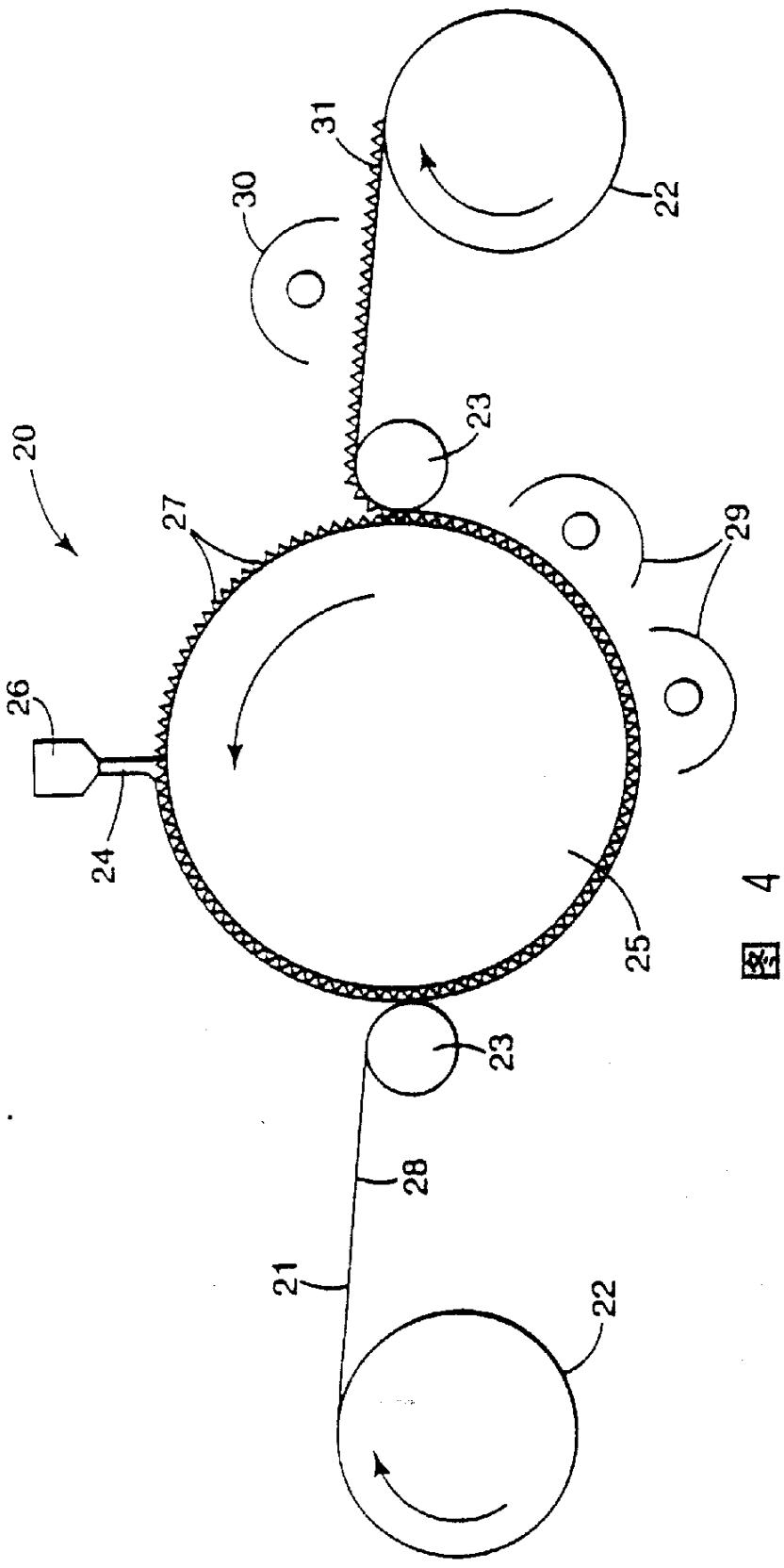


图 4

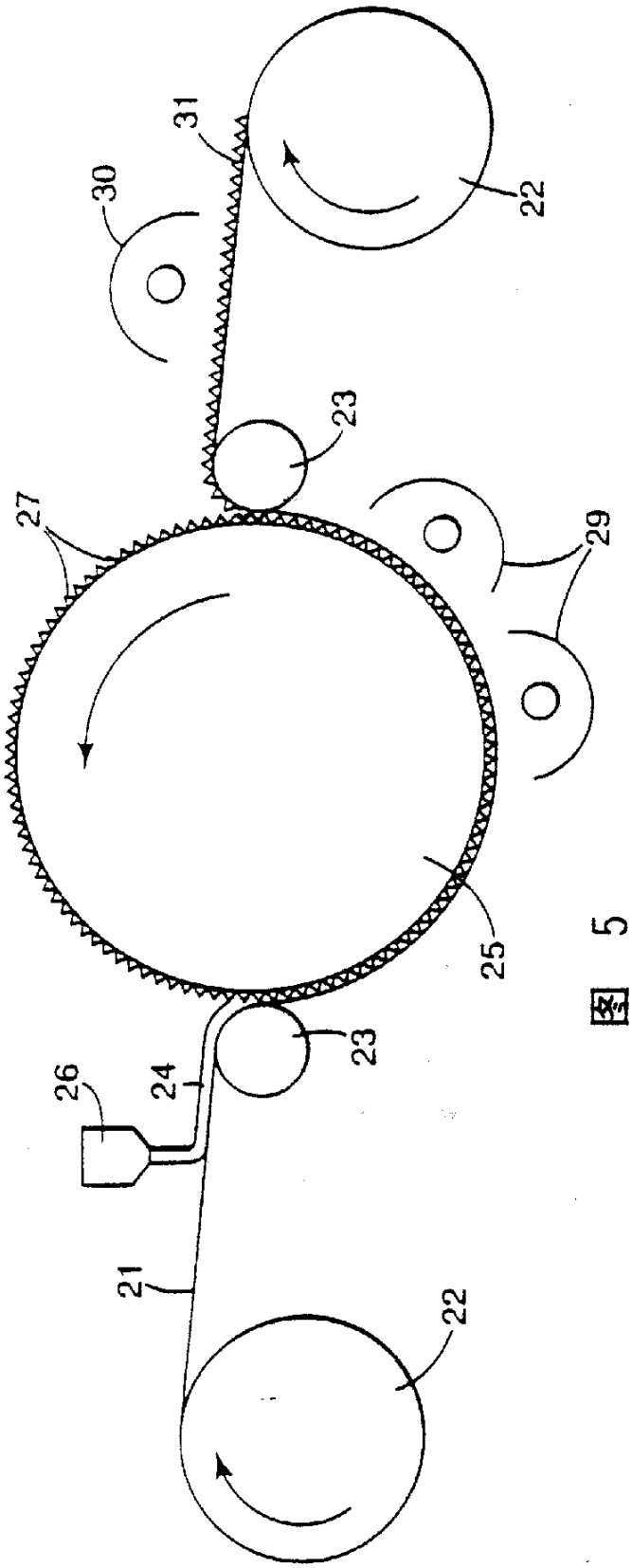


図 5

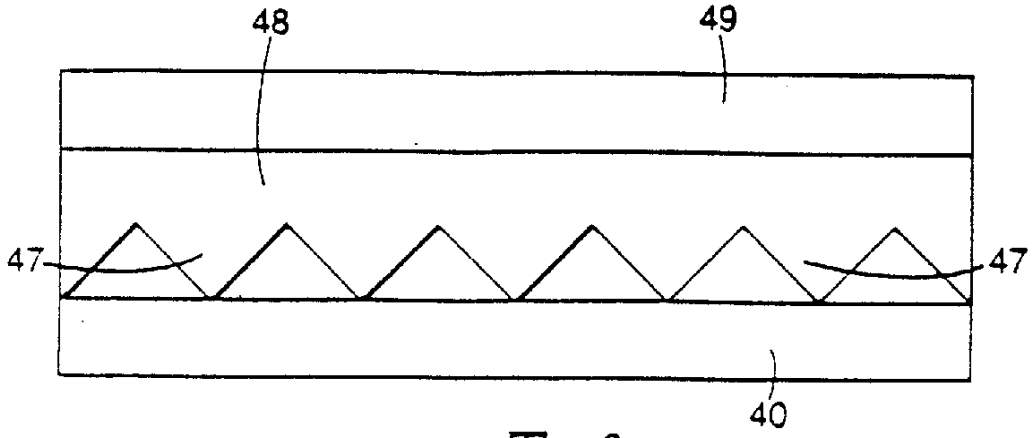


图 6

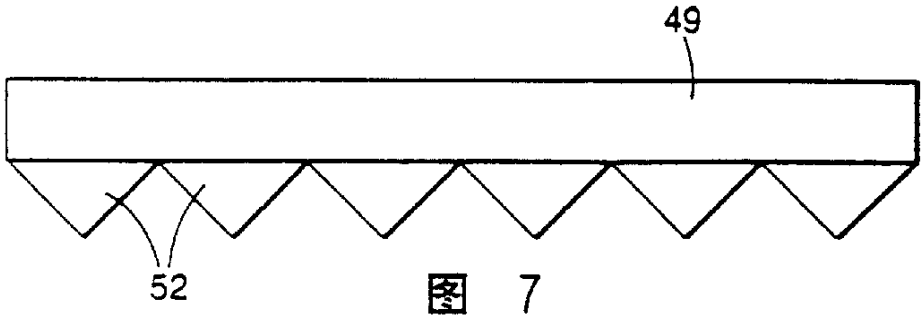


图 7

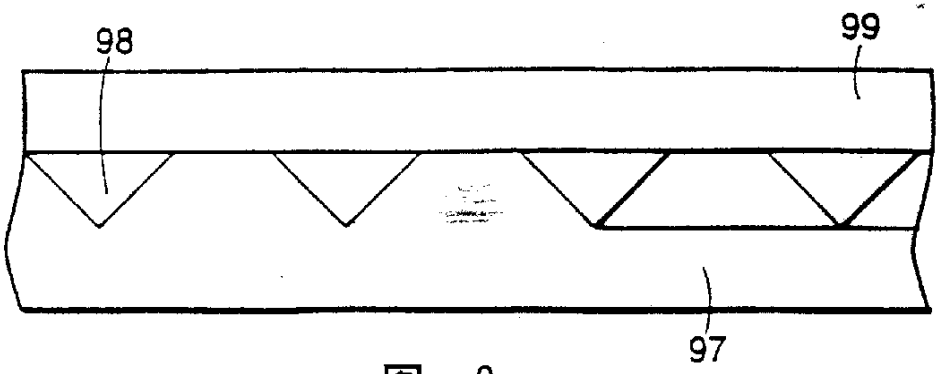


图 8