

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

E01F 9/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97182302.2

[43]公开日 2000 年 7 月 12 日

[11]公开号 CN 1260019A

[22]申请日 1997.12.12 [21]申请号 97182302.2

[30]优先权

[32]1997.7.16 [33]US [31]08/895,297

[86]国际申请 PCT/US97/23235 1997.12.12

[87]国际公布 WO99/04096 英 1999.1.28

[85]进入国家阶段日期 2000.1.17

[71]申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 T·P·赫德布洛姆

G·F·雅各布斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

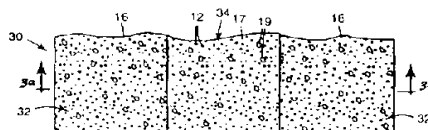
代理人 白益华

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 黑色逆向反射路面标记制品

[57]摘要

本发明制品包括嵌入具有一层粘合剂层(16)的芯部的光学元件(12)，而整个芯部嵌入道路粘合剂层(26)中，或者光学元件直接嵌入粘合剂层(16)中。粘合剂层可以是预制的路面标记带的一部分，或可以直接施涂在交通道路表面上。粘合剂层含黑色颜料。本发明路面标记制品包括一个或多个第一区(32)，该第一区在日光下呈黑色并具有逆向反射性。在本发明另一个实例中，路面标记制品还包括一个或多个第二区(34)，在日光下它的颜色与黑色具有反差并且通常也是逆向反射的。第二区与第一区相邻。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种路面标记制品，它包括具有一个或多个第一区的上表面，其中：
所述第一区在日光下呈黑色；并且所述第一区具有逆向反射性。

2. 如权利要求 1 所述的路面标记制品，它还包括一个或多个第二区 (34)，
其中：

所述第一区 (32) 与所述第二区相邻并且所述第二区的颜色与黑色具有反
差。

3. 如权利要求 1 所述的路面标记制品，其特征在于所述第一区包括粘合剂
层 (16)。

4. 如权利要求 3 所述的路面标记制品，其特征在于所述粘合剂层 (16) 包括
黑色颜料。

5. 如权利要求 4 所述的路面标记制品，其特征在于所述黑色颜料是炭黑。

6. 如权利要求 4 所述的路面标记制品，其特征在于所述光学元件 (12) 部分
嵌入所述粘合剂层 (16) 中。

7. 如权利要求 6 所述的路面标记制品，其特征在于所述光学元件 (12) 选自黄
色光学元件、无色光学元件及其混合物。

8. 如权利要求 6 所述的路面标记制品，其特征在于所述粘合剂层 (16) 还包
括光反射体系，它选自珠光颜料、二氧化钛、氧化锌、硫化锌、锌钡白、硅酸锆、
氧化锆、天然和合成的硫酸钡，及其混合物。

9. 如权利要求 8 所述的路面标记制品，其特征在于所述光反射体系与黑色
颜料之比约为 7:1-80:1。

10. 如权利要求 6 所述的路面标记制品，其特征在于所述光学元件是蒸气涂
覆的。

11. 如权利要求 6 所述的路面标记制品，其特征在于所述粘合剂层 (16) 直接
施加在交通道路表面 (18) 上。

12. 如权利要求 6 所述的路面标记制品，其特征在于所述制品是逆向反射元
件 (62)。

13. 如权利要求 12 所述的路面标记制品，其特征在于所述逆向反射元件 (62)
部分嵌入道路粘结剂 (26) 中。

14. 如权利要求 6 所述的路面标记制品，其特征在于所述粘合剂层 (16) 构成
路面标记带的表层。

15. 如权利要求 14 所述的路面标记制品, 其特征在于所述路面标记带具有突起。

16. 如权利要求 14 所述的路面标记制品, 其特征在于所述路面标记带基本是平的。

5 17. 如权利要求 14 所述的路面标记制品, 其特征在于所述路面标记带是可除去的。

18. 如权利要求 14 所述的路面标记制品, 其特征在于所述路面标记带是磁性的。

10 19. 如权利要求 2 所述的路面标记制品, 其特征在于所述第二区(34)与所述第一区(32)纵向相邻或侧向相邻。

20. 如权利要求 2 所述的路面标记制品, 其特征在于所述第二区(34)的取向使得该第二区与所述第一区(32)呈交替排列。

21. 如权利要求 2 所述的路面标记制品, 其特征在于所述第二区(34)包括粘合剂层(17)。

15 22. 如权利要求 21 所述的路面标记制品, 其特征在于所述粘合剂层(17)的颜色选自黄色、白色、橙色、荧光及其混合物。

23. 如权利要求 22 所述的路面标记制品, 其特征在于它还包括部分嵌入所述第二区(34)的粘合剂层(17)中的光学元件(12)。

20 24. 如权利要求 23 所述的路面标记制品, 其特征在于所述光学元件(12)选自黄色光学元件、无色光学元件及其混合物。

25. 如权利要求 4 所述的路面标记制品, 其特征在于所述黑色颜料的 Y 值约为 20 或更小。

26. 如权利要求 4 所述的路面标记制品, 其特征在于在 88.76° 入射角和 1.05° 观察角所述黑色颜料的反射系数大于或等于约 $150\text{mcd}/\text{m}^2/\text{lux}$ 。

25 27. 如权利要求 4 所述的路面标记制品, 其特征在于所述黑色颜料的粒径约为 $0.01\text{--}0.08$ 微米。

28. 如权利要求 4 所述的路面标记制品, 其特征在于按粘合剂层材料的总重量计所述黑色颜料的浓度至少为约 1 重量%。

5 发明的领域

10 发明的背景

另外，在夜晚，尤其当主要的照明光源是机动车的前灯时，由于前灯发出的光线以很小的入射角照射路面和标记，使光线不能有效地朝驾驶员回射，因此路面标记不足以适当地引导驾驶员。从而需要改进日间明显度和夜间逆向反射性。

除了提供所需的光学效果以外,路面标记必须能承受道路交通、不利的天气条件和成本约束。

平的路面标记制品的逆向反射效率是有限的, 因为光学元件露出的表面朝上

放置，而其最佳的方向是朝机动车前灯（该前灯通常以稍高于路面的角度照射逆向反射微球）的方向，并且因为光学元件的排列使得光学元件的露出表面受到机动车轮胎的最大磨损。带有突起的路面标记制品具有数个优点，包括使雨水流掉并可获得局部非水平的表面来支承光学元件。

5 因此需要具有增强的可见性和反差的基本水平的逆向反射路面标记制品。

发明的概述

10 本发明提供一种路面标记制品，在普通的日光照射下它基本是黑色的，并具有逆向反射性。这些基本水平的路面标记制品可以是预制成的路面标记带、嵌入道路粘合剂中的逆向反射元件或嵌入粘合剂层中的光学元件。

15 本发明制品包括嵌入在芯层中的光学元件，所述芯层具有一层粘合剂层嵌入道路粘合剂层（即将逆向反射元件粘附在交通道路表面上的材料）中，或者本发明光学元件直接嵌入粘合剂层中。所述粘合剂层可以是预制的路面标记带的一部分，或者可以直接施涂在交通道路表面上。该粘合剂层包括黑色颜料（最好是炭黑）。本发明路面标记制品包括一个或多个第一区，其中该第一区在日光下呈黑色并具有逆向反射性。

20 在本发明另一个实例中，路面标记制品还包括一个或多个第二区，在日光下其颜色与黑色具有反差，并且其通常也具有逆向反射性。所述第一区与所述第二区相邻。这些制品较好在日光下具有增强的明显度并在夜晚具有增强的逆向反射性。第一和第二区之间的反差增强了日间可见度。另外，标记制品的逆向反射区被增大，从而增加了夜晚的逆向反射性和可见度。

通常，本发明逆向反射制品逆向反射白色或黄色的光线。

附图简述

25 图 1 是路面标记制品 10 的剖面图，其中的光学元件 12 嵌入粘合剂层 16；

图 2 是路面标记制品 10a 的剖面图，其中光学元件 12 嵌入粘合剂层 16。基层 14 位于粘合剂层 16 和任选的粘结剂层 20 之间，粘结剂层 20 用于将制品固定在交通道路表面 18 上。

30 图 3 是路面标记制品 30 的平面图，其中光学元件 12 和防滑颗粒 19 被嵌入第一区 32 和第二区 34 的粘合剂层 16 和 17 中。

图 3a 是在交通道路表面上的路面标记制品 30 的剖面图，其中光学元件 12 嵌入第一区 32 和第二区 34 的粘合剂层 16 和 17 中。

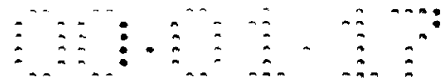


图 4 是在交通道路表面 18 上路面标记制品 40 的顶视图，其中第一区 32 与第二区 34 纵向相邻。

图 5 是在交通道路表面 18 上路面标记制品 50 的剖面图，其中光学元件 12 嵌入粘合剂层 16。

5 图 6 是在交通道路表面 18 上的路面标记制品 60 的剖面图，其中光学元件 12 嵌入粘合剂层 16，形成嵌入道路粘合剂 26 中的逆向反射元件 62。

这些附图是示意性的而且不成比例，仅用于说明而非限定性的。

说明性实例的详细描述

10 本发明提供一种路面标记制品，它包括一个或多个在日光下呈黑色同时具有逆向反射性的第一区。路面标记制品被附着在道路或其它交通道路表面上。道路的种类包括沥青、混凝土等。

本发明路面标记制品一般具有一个光学体系，该体系包括部分嵌入含黑色颜料(如炭黑)的粘合剂层中的透明微球(即光学元件)。本发明路面标记制品可以是
15 预制标记带的形式，它通常还包括在粘合剂层一个表面上的适顺层和/或粘结剂层。本发明路面标记制品还可直接形成在道路上。例如，可将粘结剂层施加在道路表面上，随后施加光学元件或将光学元件部分嵌入粘结剂层，或者将包括粘结剂层和光学元件的逆向反射元件部分嵌入道路粘合剂中。

20 第二区可由带色彩的光学元件与粘合剂层组合在一起制成，所述粘合剂层含有散射或反射光线的颜料，如二氧化钛。

本发明较好的实例是路面标记制品，它还包括一个或多个第二区。所述第一区与第二区相邻。但是，所述第二区的颜色与黑色具有反差。本文中术语“黑色”指具有低的亮度因子并且基本上是非彩色的，或者 Y 值约为 20 或更小，较好约为 15 或更小，最好约为 10 或更小。与其反差的颜色包括，但不限于白色、黄色、
25 橙色等。如有必要，该反差的颜色可具有荧光。

一般来说，第二区包括部分嵌入在粘合剂层中的光学元件。

第二区与第一区相邻。但是，这两个区域无需接壤(即两个区域之间可具有小间隙)或者这两个区域可交叠。第二区可靠近第一区排列，使第二区侧向(即道路宽度方向或与驾驶员行驶方向垂直的方向)靠近第一区(参见图 3)。或者，可排
30 列第二区，使得当驾驶员沿道路行驶时该第二区与第一区呈纵向交替状(参见图 4)。第一种排列方式在混凝土路面上以及在“漂白”的沥青路面(即受阳光照射后的沥青表面，通常在美国南部的道路上观察到)上具有增强的明显度。对于第

一种排列方式，路面标记制品沿其宽度方向具有较大的逆向反射面积。例如，可用的逆向反射表面的宽度可由 4 英寸 (100mm) 增加至 7 英寸 (180mm)。

第二种排列方式也可增加路面标记的可见度或明显度，尤其在混凝土或“漂白”的沥青路面上。由于道路上较长的线或连续的线具有逆向反射性，因此还可增强道路标记制品的逆向反射性。逆向反射的颜色可根据嵌入各区域的光学元件的种类以及各区域粘合剂层的光反射体系的不同而不同。

粘合剂材料

在第一区中的粘合剂层包括粘合剂材料、黑色颜料(如炭黑)、光反射体系、光学元件和任选的防滑颗粒。通常，粘合剂材料是聚合物材料。聚合物材料，至少在围绕光学元件嵌入部分的区域中的聚合物材料，最好具有足够的透光性，使得被光学元件反射的入射光能透过粘合剂材料作用在分散的颜料颗粒上。适合在路面标记制品中作为粘合剂层的许多粘合剂材料是众所周知的，本领域的普通技术人员可容易地选择适用于本发明具体实例中的聚合物材料。合适的聚合物材料的说明性例子包括热固性材料和热塑性材料。合适的聚合物材料包括，但不限于聚氨酯、环氧树脂、醇酸树脂、丙烯酸类树脂、酸-烯烃共聚物如乙烯/甲基丙烯酸共聚物，聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物等。

在第一区中的粘合剂材料包括黑色颜料，较好是炭黑。一般来说，黑色颜料的加入量约为 1 重量%或更多。黑色颜料的粒径一般为 0.01-0.08 微米。光反射体系与黑色颜料的重量比约为 7:1-80:1，较好为 7:1-27:1。

粘合剂材料还包括光反射体系。光反射体系可包括镜面反射颜料或漫散射颜料。光反射体系较好是镜面反射颜料，如珠光颜料。珠光颜料的说明性例子包括，但不限于 AFFLAIR 9103 和 9119(购自 EM Industries Inc., New York), Mearlin Fine Pearl #139V 和 Bright Silver #139Z(购自 Mearl Corporation, Briarcliff Manor, New York)。通常，如果光反射体系包括珠光颜料，则该颜料的含量约为 10-30 体积%或者约 20-45 重量%，较好约 30-40 重量%，最好约 35 重量%。

漫散射颜料的说明性例子包括，但不限于二氧化钛、氧化锌、硫化锌、锌钡白、硅酸锆、氧化锆、天然或合成的硫酸钡及其混合物。通常，如果光反射体系包括漫散射颜料，则其含量约为 5-15 体积%。

蒸气涂覆(如铝涂覆)的光学元件也可与黑色颜料一起使用。当使用蒸气涂覆的光学元件时，在粘合剂中光反射体系是可有可无的。关于蒸气涂覆的光学元件可参见美国专利 2,963,378(Palmquist 等)。对蒸气涂覆铝的光学元件，在 -4.0°

入射角和 0.2° 观察角测得的逆向反射系数通常为 $80-100\text{cd/lx/m}^2$ 。

在第二区中粘合剂材料可包括着色剂。普通的着色剂的说明性例子包括白色、黄色和红色，尽管如果需要可使用其它着色剂。合适的着色剂的例子包括，但不限于二氧化钛 CI 77891 颜料白 6 (Dupont, Wilmington, DE)，铬黄 CI 77603 颜料黄 34 (Cookson, Pigments, Newark, NJ)，芳基化物黄 CI 11741 颜料黄 74 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC)，芳基化物黄 CI 11740 颜料黄 65 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC)，二芳基化物黄 HR CI 21108 颜料黄 83 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC) 和 羧酚红 CI 12475 颜料红 170 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC)。

10 粘合剂层的厚度随产物的用途和磨损要求而异。粘合剂层的厚度应能使光学元件具有足够的机械固定强度并具有足够的嵌入程度以增强逆向反射性。

粘合剂层材料较好具有良好的抗道路污染性和耐天候老化性，良好的抗磨蚀性，并能牢固地握持嵌入的光学元件和任选的防滑颗粒。

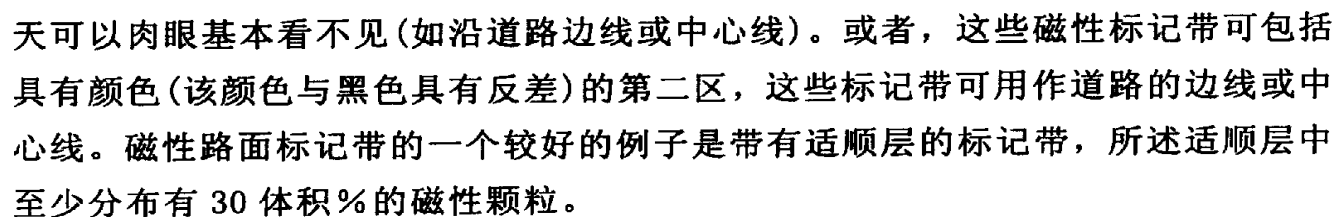
15 预制的路面标记带

如有必要，预制的路面标记带还可在粘合剂层下方包括附加的层，以改进形成的路面标记带的性能。例如，可形成基层（如适顺层）和/或粘结剂层。许多适用的路面标记带的这些层的例子是众所周知的，本领域的普通技术人员可容易地选择适用于本发明具体实例的各层。合适的基层的例子包括，但不限于美国专利 20 4, 117, 192、4, 490, 432、5, 114, 193、5, 316, 406 和 5, 643, 655 公开的基层。合适的粘结剂包括，但不限于压敏粘结剂、橡胶树脂粘结剂、氯丁橡胶接触粘结剂等。

本发明路面标记带可以基本是平的或具有突起。如本文所述对粘合剂层进行改进。基本平的路面标记带的说明性例子包括，但不限于美国专利 4, 117, 192、4, 248, 932 和 5, 643, 655 所述的标记带。

25 标记带的上表面可具有突起，这些突起选择性地涂覆有粘合剂层，所述粘合剂层包括在第一区中的黑色颜料（如炭黑）和/或在第二区中的另一种所需的着色剂以及光反射体系。光学元件和任选的防滑颗粒部分嵌入该粘合剂层中，具有突起的标记带的说明性例子包括，但不限于美国专利 4, 388, 359、4, 988, 555、5, 557, 461、4, 969, 713、5, 139, 590、5, 087, 148、5, 108, 218 和 4, 681, 401。一种较好的具有突起的路面标记带公开在 1995 年 5 月 19 日提交的欧洲专利申请 95 30 107696.7 中。

本发明路面标记制品还可以是预制的磁性路面标记带。这些磁性标记带在白



在粘合剂层中的逆向反射元件

15

本发明另一个实例是部分嵌入粘合剂层中的光学元件,该粘合剂层直接施加在道路表面上。

本发明路面标记制品包括复合制品。复合制品的例子包括,但不限于与具有突起的标记带相邻的平的标记带、与油漆标记或嵌有光学元件的粘合剂层相邻的平的或突起的标记带、与逆向反射元件结合在一起的标记带等。一个说明性的例子是将路面标记带加至已有的标记线上形成复合物。

光学元件

各种光学元件均可用于本发明。通常，为了达到最佳的逆向反射效果，光学元件的折射率约为 1.5-2.6。

6

如有必要，光学元件包括无定形相、结晶相或两者的结合。光学元件最好由不易磨损的无机材料制成。合适的光学元件包括由玻璃形成的微球，其折射率较好约为 1.5-2.3。常用的光学元件是由钠钙玻璃制成的。

如美国专利 3,709,706、4,166,147、4,564,556、4,758,469 和 4,772,511 所述的微晶陶瓷光学元件具有较高的折射率和增强的耐久性。较好的陶瓷光学元件公开在美国专利 4,564,556 和 4,758,469 中。这些光学元件耐划伤和碎裂，相对较硬(Knoop 硬度高于 700)，并制成具有相对高的折射率。光学元件可包括氧化锆、氧化铝、氧化硅、氧化钛及其混合物。

可对光学元件着色使之逆向反射各种颜色。适用于本发明的着色陶瓷光学元件的制造技术描述在美国专利 4,564,556 中。着色剂(如硝酸铁，用作红色或橙色)的加入量可约占所含的金属氧化物总量的 1-5 重量%。也可在某些加工条件下通过两种无色化合物的相互作用形成颜色，例如氧化钛和氧化锆可相互作用形成黄色。可对光学元件进行着色使之在夜晚逆向反射例如无色、黄色、橙色或其它颜色的光线。

防滑颗粒

通常预制的逆向反射路面标记带还含有防滑颗粒。具体使用的防滑颗粒的说明性例子包括美国专利 5,124,178、5,094,902、4,937,127 和 5,053,253 所述的防滑颗粒。防滑颗粒还可嵌入逆向反射元件中，或嵌入道路粘合剂中。

一般来说，在粘合剂材料仍处于柔软状态时无规地洒落防滑颗粒使之嵌入粘合剂材料中。

制造方法

可使用本领域已知的常规方法制造本发明制品，但是根据本文所述选择材料。

使用方法

用于路面标记制品，尤其是预制的路面标记带和嵌入在道路上的粘合剂层中的光学元件的粘合剂层是本领域众所周知的。通常，在粘合剂层材料处于液态时将光学元件和防滑颗粒喷洒或用其它方式施加在粘合剂层材料上。光学元件或颗粒部分嵌入仍为液态的粘合剂层材料中。随后固化粘合剂层材料，使光学元件和/或颗粒部分嵌入该层中。

可使用各种设备(如手推投放器、“车拖”型投放器和“车载”型投放器)中的任何一种将本发明预制的路面标记带制品安装在道路上或其它场合。美国专利 4,030,958(Stenemann)公开了一种合适的车拖型投放器用于将本发明背面带粘合剂的标记带制品施加在路面上。

- 5 可使用其它方法安装本发明路面标记带制品,如简单手工施加或使用前面提到的机械紧固件。

实施例

- 10 下面将通过说明性的实施例进一步说明本发明,除非另有说明,否则其中所有的份和百分数均是以重量计算的。

逆向反射亮度的测定

- 15 根据 ASTM 标准 E 809-94a 的方法 B 以 -4.0° 的入射角和 0.2° 的观察角测定以 cd/lux/m^2 为单位的逆向反射系数(R_A)。用于这种测量的光度计描述在美国国防出版物 No. T987,003 中。

- 20 根据 ASTM D4061-94 将显示角(presentation angle)恒定在 0° ,将定向角恒定在 -180° 测定以 $\text{mcd/m}^2/\text{lx}$ 为单位的逆向反射亮度系数(R_L)。使用 ASTM E 808-94 中所述的固有几何关系。在对应于驾驶员不同观察距离的一系列入射角和观察角测定 R_L 。
- 25 当评价用于带突起的路面标记带的不同光学体系时,容易得多的方法是简单制得一个平的路面标记带试样,其选用的光反射体系通过瀑布下落涂覆法使光学元件嵌入深度约为其直径的 50%。制造突起上选择性地固定有相同的光反射和光学元件体系的带突起的路面标记带小试样非常耗时。另外,各个光反射/光学元件体系之间的差异也非常大。当制得平的路面标记带试样,在 $-4.0^\circ/0.2^\circ$ 测量 R_A 并与使用相同光反射/光学元件体系的带突起的路面标记带进行比较以及在约 80m(89.5/0.39)处测定 R_L 时,可获得优良的相关性。在 R_A 为 $4\text{--}400\text{cd/lx/m}^2$ 的范围内可获得大于 0.99 的相关系数。

颜色测量

- 30 Y 是片材白度的色度值。Y 值是使用 Hunter 分光光度计(Hunter Miniscan XE, 购自 Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA)根据 ASTM E 97-77 采用 D65 光源对 2° 1931 CIE 标准观察者测得的。

实施例 1. 铝片比较试样

将 DESMODUR N-100 脂族聚异氰酸酯(购自 Bayer Corp., Pittsburgh, PA)、
TONE 0301 多元醇(购自 Union Carbide Corp., Houston, TX)、ATA 5100 铝片(购自
5 Alcan-Toyo American, Naperville, Illinois)和 31.5% 由 30% PBL7(颜料黑 # 7)分散在
70% 乙烯基共聚物树脂(购自 Penn Color Inc., Doylestown, PA, 产品序号 81B221)
中组成的颜料乙烯基碎屑溶解在 24.5% 丙二醇甲醚乙酸酯、24.5% 环己酮和 19.5%
二丙二醇单甲醚乙酸酯中形成的物料混合在一起, 制得下列聚氨酯制剂。将该制
10 剂涂覆在纸衬里上, 涂覆厚度约为 0.4mm。随后, 将平均粒径约为 0.2mm 的陶瓷
光学元件(折射率为 1.9)以瀑布下落方式涂覆在聚氨酯上。随后在强制空气对流的
烘箱中在约 120°C 将试样固化约 10 分钟。

可使用各种方法制造这些光学元件, 例如用美国专利 4,772,551 的实施例 1
所述的方法。在该实施例中, 在快速搅拌的同时将 0.75ml 浓硝酸加入 90.0g 水性
硅溶胶胶体中对其进行酸化。将该酸化的胶体硅溶胶加入 200.0g 快速搅拌的乙酸
15 氧锆溶液。将 52.05g 乙酸镍(Niacet)甲酰乙酸(formoacetate)铝复盐(34.44% 煅烧的
固体)混合在 300ml 去离子水中并加热至 80°C 进行溶解。将该溶液冷却后与前面
所述的乙酸氧锆/硅胶混合物混合在一起。将形成的混合物旋转蒸发浓缩成 35%
的煅烧固体。将浓缩的小球前体溶液滴加至经搅拌的热(88-90°C)花生油中。搅拌
该油以减小该前体小滴的尺寸并胶凝之。

20 持续进行搅拌以将大部分胶凝的小滴悬浮在油中。大约 1 小时后, 停止搅
拌, 滤出胶凝的光学元件。煅烧前将收集的胶凝光学元件在 78°C 的烘箱中干燥 5
小时。将干燥的光学元件置于石英盘中, 在 10 小时内将烧炉的温度缓慢地升至
900°C 对光学元件进行煅烧, 将其在 900°C 保持 1 小时, 并随炉冷却。在一个箱式
烧炉中在炉门稍许开启的状态下初步煅烧所有试样。

25 在 -4.0° 入射角和 0.2° 观察角测定逆向反射系数(R_A)。该测量状态相当于在
30-120m 距离处观察的状态。

在 0° 入射角和 45° 观察角测定 Y。结果列于下表。

表 1

试样	DES N-100	TONE 301	铝片 (Al)	炭黑 (CB)	乙烯基 树脂	Al/CB	R_A Cd/Lx/m ²	Y
1	46.4%	24.3%	16.0%	4.01%	9.35%	3.99	13	12
2	53.6%	28.1%	8.68%	2.90%	6.76%	3.00	16	11
3	41.7%	21.8%	20.0%	4.96%	11.6%	4.03	15	15
4	48.2%	25.2%	10.0%	5.00%	11.6%	2.01	9.0	9.9
5	56.0%	29.3%	8.00%	2.02%	4.70%	3.97	20	11
6	58.6%	30.7%	4.02%	2.00%	4.68%	2.01	12	9.2
7	44.8%	23.5%	15.0%	5.00%	11.7%	3.00	11	13

实施例 2. 珠光比较试样

如实施例 1 那样制得聚氨酯试样, 但是用 AFFLAIR 9119 珠光颜料(购自 EM Industries Inc., New York)代替铝片。表 2 列出了配方和 R_A 及 Y 值。这些试样具有稍低的 Y 值, 但是逆向反射数据与实施例 1 基本相同。

表 2

试样	DES N-100	TONE 301	AFFLAIR 9119	炭黑 (CB)	乙烯基 树脂	AFFLAIR R/CB	R_A Cd/Lx/m ²	Y
1	46.4%	24.3%	16.0%	4.01%	9.35%	3.99	14	7.2
2	53.6%	28.1%	8.68%	2.90%	6.76%	3.00	13	7.0
3	41.7%	21.8%	20.0%	4.96%	11.6%	4.03	12	7.4
4	48.2%	25.2%	10.0%	5.00%	11.6%	2.01	8.0	6.7
5	56.0%	29.3%	8.00%	2.02%	4.70%	3.97	17	6.9
6	58.6%	30.7%	4.02%	2.00%	4.68%	2.01	16	6.8
7	44.8%	23.5%	15.0%	5.00%	11.7%	3.00	10	6.9

10 实施例 3. 铝片试样

如实施例 1 那样制得聚氨酯试样, 但是使用较高百分数的铝片颜料和不同的炭黑含量。表 3 列出了 R_A 及 Y 值。与铝片含量较低的试样(实施例 1)相比, 这些试样具有显著更高的逆向反射性和增加的 Y 值。

表 3

试样	DES N-100	TONE 301	铝片 (Al)	炭黑 (CB)	乙烯基 树脂	Al/CB	R_A $Cd/Lx/m^2$	Y
1	42.6%	22.3%	35.0%	0.00%	0.00%	-	98	34
2	41.6%	21.8%	35.0%	0.46%	1.08%	76.0	70	29
3	39.7%	20.8%	35.0%	1.32%	3.1%	26.5	55	25
4	38.0%	19.9%	35.0%	2.11%	4.9%	16.6	43	24
5	35.7%	18.7%	35.0%	3.17%	7.39%	11.1	35	24
6	31.8%	16.7%	35.0%	4.94%	11.5%	7.09	24	22
7	23.4%	12.2%	35.0%	8.81%	20.6%	3.97	11	19
8	17.0%	8.92%	35.0%	11.7%	27.3%	2.99	7.0	19

实施例 4. 珠光试样

- 5 如实施例 3 那样制得聚氨酯试样，但是用 AFFLAIR 代替铝片并具有不同的黑色颜料含量。结果列于表 4。在本实施例中，逆向反射性有显著的提高，而 Y 值等于或低于实施例 1。对于较高的珠光颜料含量，珠光颜料含量与炭黑含量之比为 10-76 时其结果明显好于实施例 1。

表 4

试样	DES N-100	TONE 301	AFFLAIR 9119	炭黑 (CB)	乙烯基 树脂	AFFLAIR /CB	R_A $Cd/Lx/m^2$	Y
1	42.6%	22.3%	35.0%	0.00%	0.00%	-	72	52
2	41.6%	21.8%	35.0%	0.46%	1.08%	76.0	52	13
3	39.7%	20.8%	35.0%	1.32%	3.1%	26.5	39	10
4	38.0%	19.9%	35.0%	2.11%	4.9%	16.6	37	9.0
5	35.7%	18.7%	35.0%	3.17%	7.39%	11.1	27	8.5
6	31.8%	16.7%	35.0%	4.94%	11.5%	7.09	15	7.9
7	23.4%	12.2%	35.0%	8.81%	20.6%	3.97	7.0	2.0
8	17.0%	8.92%	35.0%	11.7%	27.3%	2.99	5.0	7.2

Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup. The subject is seated in a chair, viewing a video screen. The screen displays a target (a small circle) and a starting point (a larger circle). The subject's hand is positioned at the starting point. The distance between the starting point and the target is 10 cm. The subject is instructed to move their hand from the starting point to the target. The video screen is positioned 40 cm from the subject's hand. The subject's hand is positioned at the starting point. The distance between the starting point and the target is 10 cm. The subject is instructed to move their hand from the starting point to the target. The video screen is positioned 40 cm from the subject's hand.

5 钛与炭黑之比为 10-30 时逆向反射性与实施例 1 相似, Y 值较低。

表 5

试样	DES N-100	TONE 301	TiO ₂	环氧 树脂	炭黑 (CB)	乙烯基 树脂	TiO ₂ /CB	R _A Cd/Lx/m ²	Y
1	27.3%	14.3%	35.0%	23.4%	0.00%	0.00%	-	17	79
2	26.3%	13.8%	35.0%	23.4%	0.46%	1.06%	76.8	17	19
3	24.5%	12.8%	35.0%	23.4%	1.28%	2.98%	27.4	14	14
4	22.9%	12.0%	35.0%	23.4%	1.99%	4.64%	17.6	11	10
5	20.9%	11.0%	35.0%	23.4%	2.91%	6.78%	12.1	9.0	8.7
6	17.8%	9.33%	35.0%	23.4%	4.33%	10.1%	8.10	7.0	7.9
7	11.9%	6.24%	35.0%	23.4%	7.03%	16.4%	4.99	5.0	7.0
8	8.1%	4.26%	35.0%	23.4%	8.75%	20.4%	4.00	4.0	6.7

实施例 6. 平的路面标记试样

用包括表 6 所示的聚氨酯组合物的粘合剂层制得平的路面标记带。将聚氨酯组合物涂覆在纸衬里上，涂覆厚度为 0.25mm。立即以 77 克/m² 的密度将粒径约 0.2mm、折射率为 1.9 的陶瓷光学元件(如实施例 1 所述)无规地洒落在该涂层上。随后在约 120℃ 的烘箱中将该标记带固化约 10 分钟。嵌入聚氨酯中的光学元件的嵌入深度约为 50%。以相当于汽车在 30 米处的条件(88.8° 入射角和 1.05° 观察角)测定 R_L 值。表 6 列出了 R_L 和 Y 值的测量结果。令人惊奇的是在平的路面标记带可获得很低的 Y 值和良好的逆向反射性。一般来说二氧化钛和珠光颜料能获得更好的结果。

表 6

试样	NES N-100	TONE 301	铝片	AFFLAIR 9109	TiO ₂	环氧 树脂	炭黑 (CB)	乙烯基 树脂	颜料 /CB	R _L 88.8/1.05 Mcd/m ² /Lx	Y
1	56.0%	29.3%	6.98%				2.02%	4.70%	3.97	117	5.5
2	56.0%	29.3%		6.98%			2.02%	4.70%	3.97	71	3.6
3	35.7%	18.7%	35.0%				3.17%	7.39%	11.1	224	25
4	39.7%	20.8%		35.0%			1.32%	3.08%	26.5	339	14
5	38.0%	19.9%		35.1%			2.11%	4.92%	16.6	180	9.8
6	35.7%	18.7%			35.0%	23.4%	1.28%	2.98%	27.5	488	16
8	22.9%	12.0%			35.1%	23.4%	1.99%	4.64%	17.6	294	10
9	0.209	11.1%			35.0%	23.4%	2.91%	6.78%	12.1	232	8.2

实施例 7

如下制得具有突起的路面标记带。从美国 3M 公司购得用于制备 3M SCOTCH-LANE™ 可除去的黑色带状掩模 145 系列的平的黑色柔顺聚合物预混物。将该材料加热至 120℃并在约 600psi(4.1MPa)的压力下压纹约 3 分钟。压纹图案包括突起的圆柱，高约 2.5mm，直径约 8.6mm。所述圆柱以约 26mm 的间隔排列成排。各排间隔约 19.5mm，使得每隔三排的圆柱体相互对齐。如此在纵向圆柱体的间隔约为 59mm。制得三种不同的聚氨酯粘合剂层。第一种含有 42.6g DesN100 异氰酸酯、22.4g TONE 301 多元醇和 35g AFFLAIR 103 珠光颜料(下面称之为“白色”粘合剂层)。第二种粘合剂层是将 40g 25.3%颜料乙烯基碎片(由 50 %PY110(颜料黄 110)分散在 50%乙烯基共聚物树脂(购自 pigment dispersion Penn Color Inc., Doylestown, PA, 产品序号 81Y312)中组成)溶解在 34.2%丙二醇甲醚乙酸酯、34.2%环己酮和 5.30%二丙二醇单甲醚乙酸酯形成的物料加入 100g 上述聚氨酯制剂中制得的。下面将该制剂称为“黄色”粘合剂层。“黑色”粘合剂层是将 15 克 3M SCOTCHLITE™ 透明丝网印刷油墨 Series 905(购自美国 3M 公司)加入 100 克“白色”粘合剂层中制得的(下面称为“黑色”粘合剂层)。用缺口刮条将各种聚氨酯聚合物涂覆在剥离衬里上，涂覆厚度约为 0.5mm。将一片 4×6 英寸(10×15cm)的黑色压纹预混物倒置并压入聚氨酯中，随后剥去。在“白色”粘合剂层中嵌入折射率为 1.93 的无色陶瓷光学元件(如实施例 1 所述)。将黄色调的陶瓷光学元件嵌入“黄色”的粘合剂层中。将无色和黄色的陶瓷光学元件嵌入“黑色”的粘合剂层中。在试样的两个方向上以 86.0/0.2、86.0/0.5 和 86.5/1.0 的入射角/观察角测定 R_L 。

使用本实施例的图案测得的 R_L 与大约 30-120m 距离(88.8/1.05-89.7/0.26)处测得的 R_L 具有很好的相关性。

如上所述，在特定的方向上测定 R_A ，在这些入射角和观察角测得的 R_L 也能与给定的一族路面标记结构或制品在接近驾驶员方向测得的逆向反射性能相关联。结果列于表 7。

表 7

入射角/ 观察角	逆向反射亮度系数 R_L (单位: $\text{mcd}/\text{m}^2/\text{lx}$)			
	带无色光学元件的 "白色"粘合剂层	带黄色光学元件 的"黄色"粘合剂层	带无色光学元件 的"黑色"粘合剂层	带黄色光学元件的 "黑色"粘合剂层
86.0/0.2	16,500	22,000	20,200	19,000
86.0/0.5	8,200	8,400	7,700	7,600
86.5/1.0	1,680	1,280	1,700	900

实施例 8

如实施例 4 试样 3 制得黑色聚氨酯。使用缺口刮条将该聚氨酯涂覆在剥离衬里上, 涂覆厚度为 0.5mm。

将下列物料在 Banbury 型内混机中彻底混合制得本发明适顺性的磁性制品。

材料	比重	份	描述	来源
Paracril™ B	0.98	100.0	中等丙烯腈含量的 丁腈橡胶	Uniroyal Chemical Co., Akron, Ohio
Chlorez™ 700 S	1.66	70.0	固体氯化石蜡	Dover Chemical Corp., Dover, Ohio
Paroil 140LV	1.16	5.0	液态氯化石蜡	Dover Chemical Corp., Dover, Ohio
硬脂酸	0.84	0.5	加工助剂	Humko Chemical Division of Witco Chemical Corp., Memphis, Tennessee
Vanstay™ SC	0.89	0.5	螯合剂型稳定剂	R.T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, Connecticut
Santowhite™ 晶体	1.07	1.0	抗氧剂	Monsanto Chemical Co., St. Louis, Missouri
PE Minifiber 13038F	0.94	20.0	高密度聚乙烯纤维	Mini Fibers, Inc., Johnson City, Tennessee
PET 6-3025 纤维	1.38	10.0	1/4"×3d 聚酯纤维	Mini Fibers, Inc., Johnson City, Tennessee
六铁酸钡 P-235	5.3	950.0	磁性颜料	Arnold Engineering Co., Norfolk, Nebraska
总重量		1157		

当混合物的温度达到 146℃ 时, 将混合物从混合机中滴加在双滚筒橡胶磨上。从橡胶磨中扩展出该材料并将其加入双滚筒压延机中, 形成厚度约为 1.4mm

的片材。

根据美国专利 5,227,221(第二栏, 第 47-65 行)所述的方法对片材进行压纹, 形成的适顺性的磁性片材具有许多突出其一个主表面的突起。在两个突起间的低谷处压纹片材的厚度约为 0.5mm, 在突起处约为 1.6mm。

5 随后将片材的突起一侧层压在聚氨酯薄膜中。使用手推辊将突起压入聚氨酯。随后将路面标记从聚氨酯剥出。立即用无色光学元件(折射率为 1.9 的光学元件, 如美国专利 2,963,378 所述带有半球形蒸气涂层)以瀑布下落方式涂覆该试样。

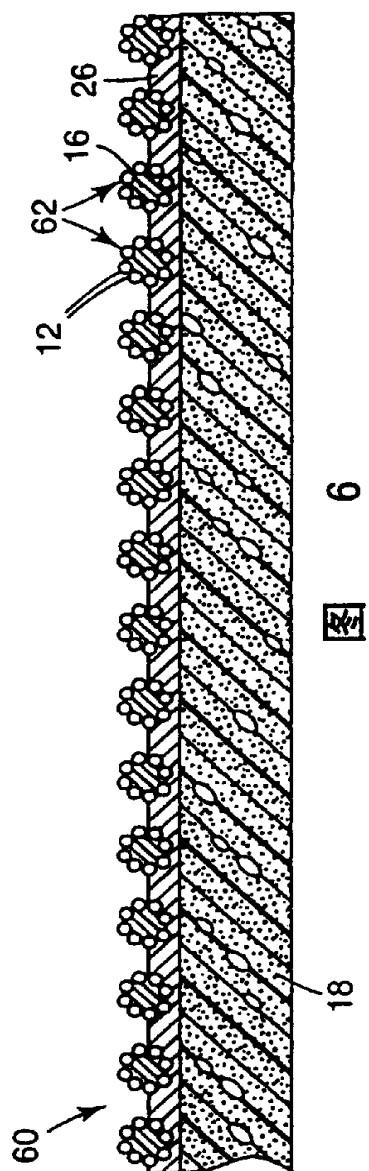
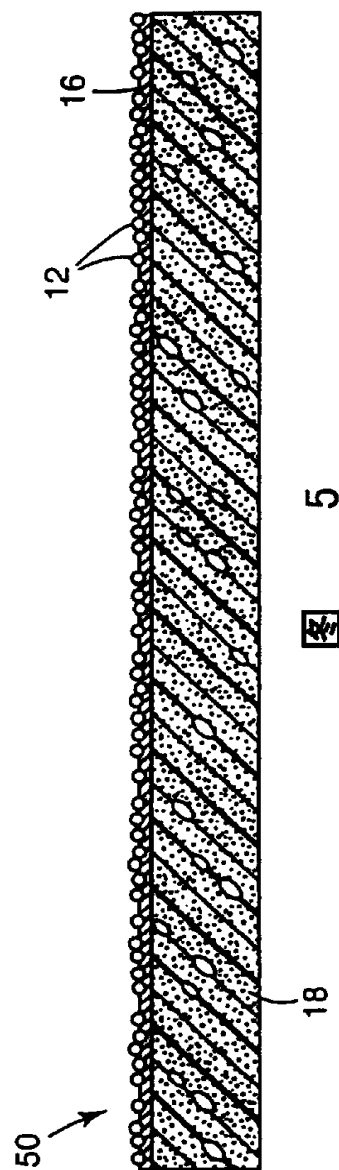
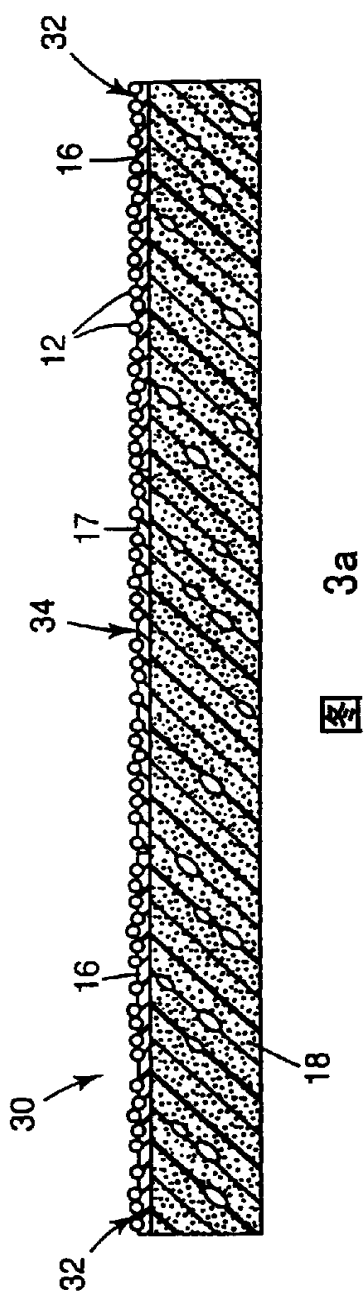
10 可用下列方法中的一种制得这些光学元件。一种方法是使用高真空金属蒸气沉积法。在具有一个非挥发性塑料粘性表面(如塑化的树脂层)的载体卷材上涂覆一层折射率为 1.9 的所需粒径的玻璃球, 将玻璃球部分压入该粘性表面中, 刷去多余的玻璃球, 形成粘附并部分嵌入载体表面上的单层。一种这样做的方法是以微球一侧向下使卷材通过高真空室的一个区域, 在该区域蒸气凝结在微球的下半部分, 所述蒸气是由位于卷材下方适当加热的材料产生的。冰晶石(氟化钠铝)是一个较好的例子。涂层的厚度由在蒸气中放置的时间所决定。随后以微球一侧向下使载体卷材通过高真空室的一个区域, 在该区域铝蒸气从下方的铝蒸气源上升, 放置的之间足以在各个微球的下半部分沉积一层薄的不透明的金属铝反射涂层, 如果形成有间隔涂层(spacing coating), 则该涂层是沉积在该间隔涂层上的。随后用旋转金属丝刷从载体片上取出具有反射性的颗粒。

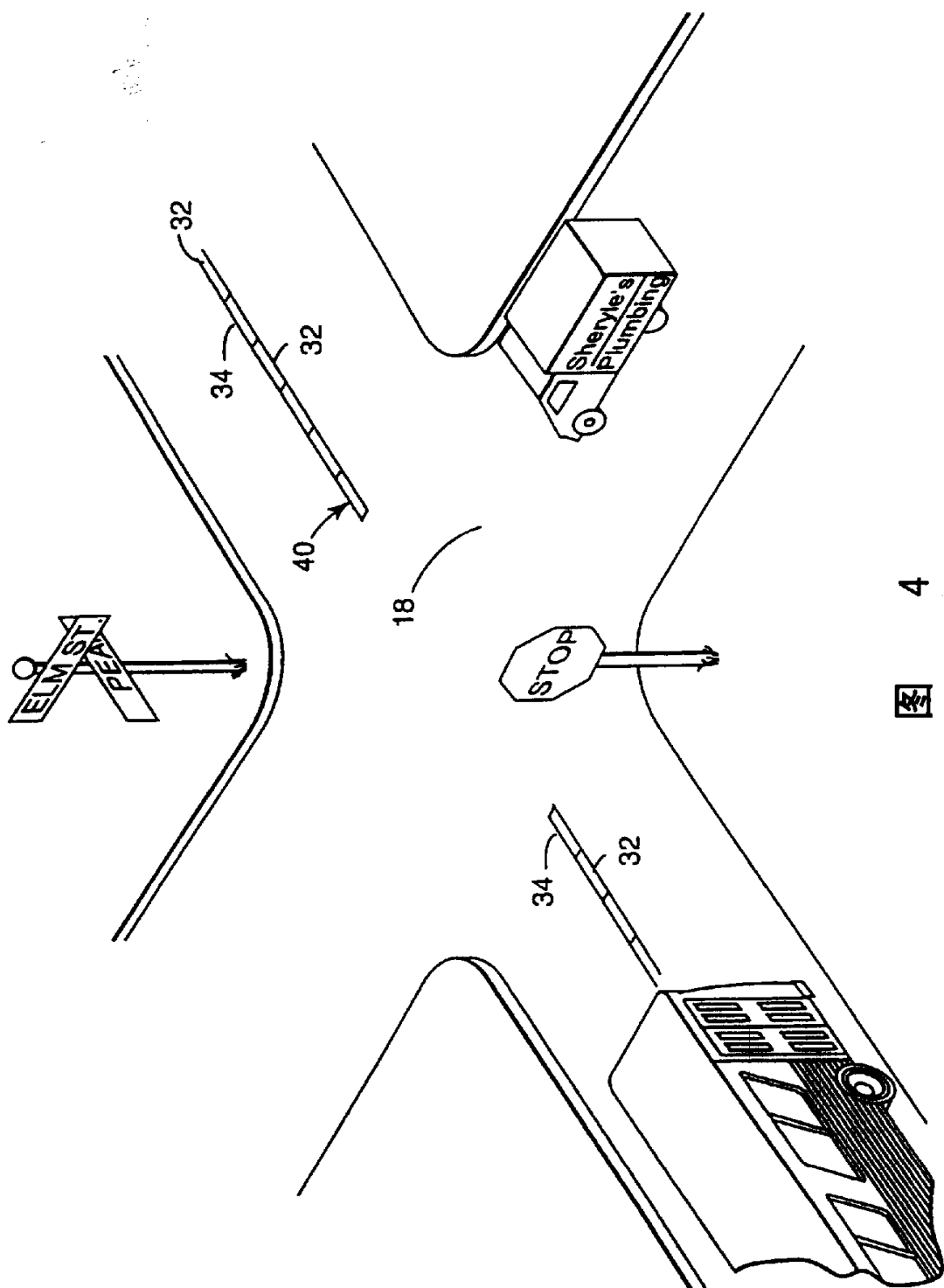
20 将第二片与聚氨酯层压并以瀑布下落方式涂覆带半球形蒸气涂层的黄色光学元件。在约 120℃的烘箱中将涂覆聚氨酯的试样固化约 15 分钟。冷却后刷去过量的光学元件。

在日光下观察该试样是基本黑色的, 在用手电筒照射时逆向反射灿烂的白色或黄色色彩(取决于光学元件的颜色)。测得的逆向反射亮度系数 R_L 如下:

25

光学元件颜色	86.0/0.2 时的 R_L (mcd/m ² /Lx)	86.5/0.2 时的 R_L (mcd/m ² /Lx)
白色蒸气涂覆的光学元件	8500	1900
黄色蒸气涂覆的光学元件	11400	2500



4
圖