

[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 说 明 书

[21] ZL 专利号 99812333.1

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161515C

[22] 申请日 1999.8.3 [21] 申请号 99812333.1

[30] 优先权

[32] 1998.10.20 [33] US [31] 09/175,523

[86] 国际申请 PCT/US1999/017562 1999.8.3

[87] 国际公布 WO2000/023655 英 2000.4.27

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.19

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 T·P·赫德布洛姆 E·E·赖斯

T·L·贝斯普

J·M·麦克格雷

审查员 刘瑞斌

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

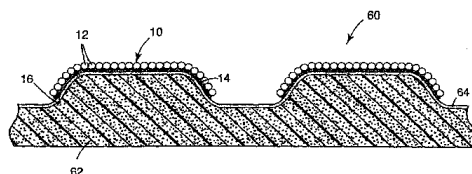
代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图 4 页

[54] 发明名称 路面标志制品及其制造方法

[57] 摘要

公开一种路面标志制品，该制品包括单层外露透镜光学元件(12)、间隔层(14)和反射层(16)，该制品在干和湿条件下是逆反射性的。



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

1.一种路面标志制品，它包括光学元件和反射层(16)，其特征在于所述光学元件(12)在一单层中，具有外露的透镜表面部分(11)和嵌埋的透镜表面部分(13)，所述制品(10、20、30、40、50、60、70、80)有一间隔层(14)，光学元件(12)部分嵌埋在间隔层中，间隔层(14)与反射层(16)接触；相对于光学元件(12)的平均半径的间隔层(14)的平均厚度为使(a)潮湿时所述制品的逆反射系数 R_A 大于 3.1 Cd/Lx/m^2 ，或(b)使制品的湿逆反射性大于没有间隔层的制品，且所述制品的逆反射亮度系数 R_L 至少为 $150 \text{ mCd/m}^2/\text{Lx}$ 。

2.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述光学元件(12)的平均直径为50-1000微米。

3.如前述权利要求中任一权利要求所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)层叠在所述光学元件(12)的嵌埋表面(13)上。

4.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)包括选自下列的物质：聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、聚酯类、丙烯酸类、酸烯烃共聚物、聚氯乙烯及其共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯、或它们的混合物。

5.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)的折射率为1.4-1.7。

6.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)的平均厚度为所述光学元件(12)的平均半径的0.05-1.4倍，所述间隔层呈大于所述光学元件平均半径的曲率半径。

7.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)在沿纵向上和横向上具有相同的平均厚度。

8.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)在纵向上具有两种或多种厚度。

9.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)在横向上具有两种或多种厚度。

10.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述间隔层(14)在所述光学元件周围呈碗状。

11.如权利要求1所述的路面标志制品，其特征在于所述反射层(16)包括选自下列的漫反射颜料：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，以及它们的混合物。

12.如权利要求 1 所述的路面标志制品,其特征在于所述反射层(16)包括选自下列的镜面反射体材料: 镜面反射颜料、金属化层或介电材料。

13.如权利要求 1 所述的路面标志制品,其特征在于所述制品(20、60、70、80)是预成形的平坦路面标志带或有花纹路面标志带。

5 14.如权利要求 1 所述的路面标志制品,其特征在于相对于所述光学元件(12)平均半径的所述间隔层 (14)平均厚度,等于 0.8 至 1.2 乘上由式 $\exp[-3.99 \times (\text{光学元件的折射率}) + 7.2]$ 计算出的分数。

15 15.如权利要求 1 所述的路面标志制品,其特征在于所述光学元件(12)的折射率为 1.7-2.4, 提供湿逆反射性,所述制品(10、20、30、40、50、60、70、80)还包括用于提供干逆反射性的单层外露透镜光学元件(12)。

16.如权利要求 15 所述的路面标志制品,其特征在于相对于提供干逆反射性的所述光学元件 (12)平均半径的所述间隔层(14)的平均厚度等于 0.85 至 1.15 乘上由式 $\exp[-6.89 \times (\text{光学元件的折射率}) + 10.2]$ 计算出的分数。

17.一种权利要求 1 所述的路面标志制品的制造方法,该方法包括如下步骤:

15 (a)提供一层外露透镜膜,该膜包含一层外露透镜光学元件和反射层;

(b)将所述外露透镜膜压花在预成形的路面标志带上;

其特征是,在光学元件层和反射层之间有一层间隔层。

路面标志制品及其制造方法

5

发明领域

本发明涉及含光学元件或防滑颗粒的路面标志。本发明还涉及在干和湿条件下具有增强逆反射性的路面标志。

10

发明背景

已知使用路面标志(如涂料、逆反射元件、胶带和升高的路面标志)来引导沿马路行驶的汽车驾驶员。这些路面标志通常是逆反射的,使得驾驶员能够在夜间看到这些标志。然而,在路面湿的时候,例如在雨后,路面标志就会是湿的,其逆反射性通常会降低。

15

逆反射描述了这样一种机理:入射到一个表面上的光线被反射,使得大部分入射光束朝着光源反射回去。当路面标志的表面变湿时,光学元件(通常是透明的,基本上是球形,玻璃或陶瓷质的小透镜)被水所包覆,通常会降低逆反射性。当光学元件变湿或被水包覆时,外露透镜表面上折射率的比值会改变,从而影响聚光能力。

20

要保持湿条件下良好的逆反射性,已研制出升高的路面标志、预成形的路面标志带、特别是具有升高的带花纹的表面、逆反射元件和大直径光学元件的路面标志。

25

升高的路面标志的例子包括但不限于:美国专利 4,875,798(May 等)、5,667,335(Khieu 等)、5,667,334(Boyce)。升高的路面标志可用于抬高在公路的水或其它液体上方的一个或多个表面的逆反射片(如外露透镜、密封透镜或棱形透镜的片)。升高的路面标志的塑性外表面时常容易划伤。升高的路面标志一般高约 1-3 厘米。这些划痕会明显降低干燥条件下的逆反射性。另外,升高的路面标志会受到扫雪机的损害,常用于和其它形式的路面标志结合,以便提供充分的日间引导。

30

预成形的路面标志带一般分类为“平坦型”带或“有花纹”的带,它们一般有垂直表面,通常是逆反射突出物或隆起物(如美国专利 4,399,356(Ethen 等)、4,988,541(Hedblom)、5,670,227(Hedblom 等)和 5,676,488(Hedblom))。许多平坦型路面标志带依赖含有部分嵌埋于粘合剂层的透明微球光学元件的外露透镜光学系统,该粘合剂层中含有反射颜料颗粒如二氧化钛或铬酸铅。已知有嵌埋透镜路面标志

品和带(如, WO97/01676(Bailey 等)和 WO97/10677(Bacon 等)。WO97/01676 的制品有一嵌埋透镜逆反射基片, 在该基片的前表面有一排折射元件。该基片在连续的上层透明覆盖层的下面有一排逆反射元件。折射元件相对逆反射基片放置, 使以较大入射角入射到这排折射元件的光被折射, 使其被透射进入该基片, 并被该基片逆反

5 射。

美国专利 4,950,525(Bailey)描述了一种嵌埋透镜逆反射片, 它有一层嵌埋在该片材中的微球层, 该片材包括一层在微球背面之下的透明弹性体材料的间隔层和覆盖微球前表面的透明弹性体材料层。有一镜面反射层放置在间隔层的背面上。

美国专利 2,440,584(Heltzer 等)描述了具有一层玻璃球和位于下面的凹形反射器

10 的反射器片材, 各玻璃球部分涂覆了透明涂料。

一般, 有花纹的路面标志带在降雨停止后能较好地恢复逆反射性, 因为雨水会从其升高或垂直部分排出。然而, 水会仍涂覆着光学元件, 影响折射率比值, 因此改变(通常是降低)逆反射性。

逆反射元件的例子包括但不限于美国专利 5,750,191(Hachey 等)、美国专利

15 5,774,265(Mathers 等)和 WO97/28470(Palazotto 等)。

美国专利 4,072,403(Eigemann)和 5,268,789(Bradshaw)描述了具有良好干和湿逆反射性的路面标志。然而, 这些路面标志的外表面易被划伤, 降低其干逆反射性。这些路面标志会是刚性相当高的, 难以粘合到道路上。而且, 这些路面标志也难以制造。路面标志可以是间断的, 因此, 不会提供连续的湿或干的轮廓(delineation)。

美国专利 4,145,112(Crone)描述一种基于折射和逆反射光学的逆反射光学系统。这种系统的一个缺点是其耐用性差。塑料表面会划伤, 降低干和湿逆反射性性能, 尤其是因为该系统依赖折射表面和总的内反射表面。

20

已经使用会有不同折射率的微球混合物的路面标志来获得干和湿逆反射性。例如, 美国专利 5,777,791(Hedblom)。在此, 较高折射率的微球会是玻璃, 与较低折射率的陶瓷微球相比, 玻璃微球不耐用, 更容易划伤。

25

欧洲专利 385746B1(Kobayashi 等)揭示一种在逆反射嵌埋透镜型基片上部嵌埋有一层较大玻璃微球层的路面标志。据说这种逆反射路面标志在降雨条件下尤其有用, 因为较大玻璃微球部分露出在空气中。

30 发明概述

含有较大玻璃微球的路面标志在停止降雨后能较快恢复逆反射性。然而, 在降

雨时由于水覆盖了微球表面，实际的逆反射性能会变差。这些较大玻璃微球的折射率一般相对较低(如 1.5)，导致较低的干和湿逆反射性。

需要路面标志制品在湿条件下具有增强的逆反射性，并提供干和湿条件下的轮廓，并且在较低能见度条件下，能帮助驾驶员对其机动车位置的了解，从而增加驾驶员的安全性。

本发明提供的路面标志制品在干或湿条件下为逆反射的。令人惊奇的是，本发明的一些实施方案，在暴露于水中例如被雨水打湿时提高了逆反射性。这些路面标志制品可以是预成形的路面标志带、逆反射薄片、或嵌埋在预成形路面标志带中或道路粘合剂中的逆反射元件。

本发明的制品包括单层外露透镜光学元件层和反射层，其特点是在光学元件层和反射层之间有一层间隔层。

当制品为预成形的路面标志带时，该制品一般还包括一层或多层顶层、基层和粘合剂层。

5 当制品是逆反射元件时，该制品还包括一层芯层。

本发明还提供了制造这些逆反射路面标志制品的方法。一种方法包括下列步骤：

(a)提供一层外露透镜膜，该膜包含一层外露透镜光学元件和反射层；

(b)将所述外露透镜膜压花在预成形的路面标志带上；

其特点是在光学元件层和反射层之间有一层间隔层。

10 或者，在将外露透镜膜压花在预成形路面标志带之前，在该膜上施加一种或多种粘合剂材料。

该膜可选择性地施加在预成形带上。例如，在施加到预成形路面标志带上时，该膜可仅施加在垂直面、仅施加在突出物上，以连续带的形式分布在标志带的纵向或横向上等等。

15 或者，外露透镜膜复合物可层叠到包含许多突出物的基层上。

附图的详细说明

图 1 是逆反射路面标志制品 10 的剖面图，该逆反射路面标志制品含有一层具有外露透镜表面 11 和嵌埋透镜表面 13 的光学元件层 12、间隔层 14 和反射层 16。

20 图 2 是逆反射预成形路面标志带 20 的剖面图，该预成形带含有一层具有外露透镜表面 11 和嵌埋透镜表面 13 的光学元件层 12，间隔层 14、反射层 16、顶层 22、基层 24 和用于将该预成形带粘合在路面 28 的粘合剂层 26。

图 3 是逆反射路面标志制品 30 的剖面图，该路面标志制品含有一层其光学元件平均直径不同的光学元件层 12，间隔层 14 和反射层 16。

25 图 4 是逆反射路面标志制品 40 的剖面图，该路面标志制品含有一层其光学元件平均直径基本相同的光学元件层 12，厚度有差异的间隔层 14 和反射层 16。

图 5 是逆反射路面标志制品 50 的剖面图，该路面标志制品含有一层有两种不同折射率的光学元件层 12，间隔层 14 和反射层 16。

30 图 6 是逆反射预成形路面标志带 60 的剖面图，该预成形带含有突出物，突出物上有一层光学元件层 12，在光学元件层的嵌埋透镜面上有间隔层 14 和层叠于间隔层上的反射层 16，间隔层嵌埋于其中。该预成形带有一粘合剂层 64 和基层 62。

图 7 是逆反射预成形路面标志带 70 的剖面图, 该预成形带含有突出物, 有一层光学元件层 12, 在光学元件的嵌埋透镜面上有间隔层 14, 和层叠于间隔层上的反射层 16, 该间隔层嵌埋在位于预成形带顶部的粘合剂层 64 中。

图 8 是逆反射预成形路面标志带 80 的剖面图, 该预成形带含有突出物, 有一层光学元件层 12, 在光学元件的嵌埋透镜表面有间隔层 14, 和层叠于间隔层上的反射层 16, 以及用粘合剂层 64 粘合到预成形带 80 的逆反射薄片 82。

这些附图是理想化的, 不是按比例绘制的, 仅用来说明, 绝非限制。

说明性实施方案的详细描述

10 本发明提供了一种逆反射路面标志制品, 该制品包括单层外露透镜光学元件、间隔层和反射层。这种路面标志在干和湿的条件下是逆反射性的。

这种路面标志制品固定在公路路面或其它承受交通的表面上。这些制品可是预成形的路面标志带、逆反射薄片或逆反射元件。路面标志带通常用粘合剂固定在公路上。逆反射薄片可以粘合在预成形的路面标志带上或使用道路粘合材料固定在承受交通的表面上。逆反射元件可以粘合在预成形的路面标志带上或使用道路粘合材料固定在承受交通的表面上。

当光线以高入射角(通常大于约 85°)入射时, 路面标志制品和其它水平标志通常显示很高的逆反射亮度。另一方面, 固定在垂直表面上的逆反射片和其它逆反射制品, 在入射角较低(如与法向呈 30° 至 40° 角)时往往显示高的逆反射亮度。因此, 路面标志制品的光学要求不同于逆反射片的光学要求。

光学元件层

多种光学元件适用于本发明。光学元件是外露的小透镜。本文所述的外露透镜是指光学元件的至少一部分在最初施加到承受交通的表面上时是敞开在空气中的。当用在承受交通的表面上之后, 外露透镜部分会变得被油、灰尘、路面碎渣等所覆盖。光学元件与间隔层接触的部分, 即非外露透镜部分; 是嵌埋的透镜部分。

然而, 光学元件的外露透镜表面上可存在多种表面处理物质。例如, 这些表面处理物质可以是用来增强光学元件对间隔层粘合力的残留涂层。此外, 低粘合性的顶胶(topsizer)物质可存在于外露透镜的表面, 使得有粘合剂的预成形路面标志带制品便于卷起和展开。对逆反射薄片或元件, 各种表面处理物质可以少量存在于外露透镜或嵌埋透镜元件的表面上, 以增强逆反射薄片或元件对粘合剂或路面粘合剂的粘

合力, 或者改进逆反射薄片或元件周围粘合剂或路面粘合剂的芯吸作用。在所有这些情况下, 外露透镜光学元件上的薄膜或表面处理物质会暂时影响标志表面上雨水的润湿作用。

一般来说, 为了得到最佳逆反射效果, 光学元件的折射率约为 1.5 至 2.0, 较好约为 1.5 至 1.8, 用以得到最佳干逆反射性。为了得到最佳湿逆反射性, 光学元件的折射率约为 1.7 至 2.4, 较好约为 1.9 至 2.4, 更好约为 1.9 至 2.1。

光学元件层可含有折射率相同或大致相同的光学元件。或者, 光学元件层可含有折射率是两种或多种的光学元件。一般来说, 折射率较高的光学元件在湿的时候性能更好, 而折射率较低的光学元件在干的时候性能更好。当使用不同折射率的光学元件的混合物时, 较高折射率的光学元件与较低折射率的光学元件的比例较好约为 1.05 至 1.4, 更好约为 1.08 至 1.3。

用于本发明的较佳光学元件的平均直径一般约为 50 至 1000 微米 (较好约为 50-500 微米, 更好约为 150-350 微米)。光学元件层可含有平均直径相同或大致相同的光学元件。或者, 光学元件层可含有平均直径是两种或多种的光学元件。一般来说, 平均直径较大的光学元件在湿的时候性能更好, 而平均直径较小的光学元件在干的时候性能更好。

可使用平均直径和折射率均不同的光学元件的混合物。一般来说, 平均直径较大、折射率较低的光学元件用来获得更好的干逆反射性, 而平均直径较小、折射率较高的光学元件用来获得更好的湿逆反射性。

如果需要, 光学元件可含有非晶相、晶相或者它们的组合。光学元件较好含有不易磨损的无机材料。合适的光学元件包括例如由玻璃(如硅酸钠钙玻璃)形成的微球。

美国专利 3,709,706、4,166,147、4,564,556、4,758,469 和 4,772,511 揭示的微晶陶瓷光学元件具有增强的耐用性。较佳的陶瓷光学元件揭示于美国专利 4,564,556、4,772,511 和 4,758,469 中。这些光学元件是耐划和耐削的, 比较硬(努氏硬度约为 700)。这些陶瓷光学元件可含有氧化锆、氧化铝、二氧化硅、氧化钛, 以及它们的混合物。

光学元件可被着色, 以便逆反射多种颜色。可用于此的制备着色的陶瓷光学元件的技术描述于美国专利 4,564,556。着色剂, 如硝酸铁(用于红色或橙色)的加入量约为所含金属氧化物总量的 1-5%(重量)。还可通过在一定的处理条件下使两种无色化合物互相作用来产生颜色 (如 TiO_2 和 ZrO_2 可互相作用产生黄色)。光学元件可以着色得使其能够在夜间逆反射例如无色、黄色、橙色或一些其它颜色的光线。

光学元件通常以六方密堆积的排布方式部分嵌埋在间隔层中。在一些产品的用途中,较好的是以低于密堆积的紧密程度来排布光学元件。

间隔层

5 本发明的路面标志制品含有间隔层,它起着呈碗状托住个个光学元件的作用。该间隔层具有两种主表面。第一主表面与光学元件的嵌埋透镜面接触。间隔层的第二主表面与反射层相邻,遵循着近似以光学元件中心为原点大于光学元件的曲率半径(较好是各该曲率半径是使得间隔层的各部位形成与个个光学元件同心的半球)。这就形成了“碗”。

10 可用多种技术将间隔层施加于光学元件,包括但不限于溶液涂布、幕涂、挤压、层压和粉末涂布。将间隔层处理成碗状的技术包括但不限于溶剂蒸发、间隔层在重力作用下流挂、间隔层由于流体作用力而移动、或者静电沉积。间隔层的固化可包括但不限于干燥、化学作用、临时离子键作用或骤冷。

间隔层通常含有树脂如聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、聚酯、丙烯酸类聚合物、酸
15 式烯烃共聚物如乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、用碱“离聚物”中和的酸式烯烃共聚物,聚氯乙烯及其共聚物,环氧化物,聚碳酸酯,以及它们的混合物。

在选择用于间隔层的聚合物体系时,一个要求通常是光学透明度。一般来说,间隔层较好是具有 70%或更高的可见光透明度,更好是 80%或更高,最好是 90%或
20 更高。

可向间隔层材料中加入多种添加剂如稳定剂、着色剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等,目的是影响加工性、耐候性或逆反射颜色。

间隔层的折射率通常约为 1.4 至 1.7,较好约为 1.4 至 1.6,更好约为 1.45 至 1.55。

间隔层的选用厚度随光学元件的折射率和尺寸而异。一般来说,假设光学元件
25 具有相同的折射率和相同的尺寸或平均直径,则间隔层越厚,路面标志制品潮湿时的光学性能越好。通常间隔层对于光学元件半径的相对厚度约为 0.05 至 1.4,较好约为 0.1 至 0.9,更好约为 0.2 至 0.9。

当光学元件的折射率约为 1.5-1.85,间隔层的折射率为 1.5 时,对于所要求的干逆反射性,相对于光学元件平均半径的最佳间隔层厚度由下式给出:

30 间隔层厚度/光学元件半径 = $\exp[-6.89 \times (\text{光学元件折射率}) + 10.2]$

间隔层相对厚度的较佳范围,对于低折射率的光学元件约为 ± 0.15 ,对于高折射率

的光学元件约为 ± 0.1 。

当光学元件的折射率约为 1.7-2.4，间隔层的折射率为 1.5 时，对于所要求的湿逆反射性，相对于光学元件平均半径的最佳间隔层厚度由下式给出：

$$\text{间隔层厚度/光学元件半径} = \exp[-3.99 \times (\text{光学元件折射率}) + 7.20]$$

- 5 间隔层相对厚度的较佳范围，对于低折射率的光学元件约为 ± 0.20 ，对于高折射率的光学元件约为 ± 0.1 。

若间隔层是其它的折射率时，则以上式子会有一些变化。间隔层的折射率较低会导致间隔层的合适厚度下降。间隔层的折射率较高会导致间隔层的合适厚度增加。间隔层较薄，逆反射制品的逆反射的斜度通常会减小。

- 10 间隔层在整个逆反射元件中具有相同或近乎相同的厚度。间隔层厚度也可以在材料的纵向和横向上有所不同。间隔层厚度还可沿纵向或横向呈正弦函数的变化。变化间隔层厚度的合适方法包括但不限于，以可变的拉伸速度进行挤压；用异形模头挤压；在纵向或横向上导电率不同的材料上进行粉末涂覆；和用多口型模头进行溶液涂覆。

15

反射层

反射层可以含有漫反射体或镜面反射体材料。

- 漫反射体材料通常是漫反射性颜料。有用的漫反射性颜料的例子包括但不限于：二氧化钛、氧化锌、硫化锌、锌钡白、硅酸锆、氧化锆、天然和合成的硫酸钡，以及它们的混合物。漫反射性颜料通常通过聚合物涂料施加在间隔层背面。聚合物涂料可用多种技术加以施涂，如刮刀涂覆、辊涂覆、挤压或粉末涂覆。
- 20

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，环氧化物，醇酸树脂，丙烯酸类聚合物，酸式烯烃共聚物如乙烯/甲基丙烯酸共聚物、聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物等。

- 25 镜面反射体材料可以是镜面反射颜料、金属化层或多层介电材料。

有用的镜面反射颜料的一个例子是珠光颜料。有用的珠光颜料包括但不限于：AFFLAIR™ 9103 和 9119 (得自 EM Industries, Inc., New York)、Mearlin Fine Pearl #139V 和 Bright Silver #139Z (得自 The Mearl Corporation, Briarcliff Manor, New York)。

- 30 反射层还可以是一层或多层金属薄膜。可通过如下技术施加这些金属薄膜：沉淀(如硝酸银沉淀)、在真空中热蒸发(如 Ag、Al 电阻加热、起爆线、激光蒸发等)、

溅射(如辉光放电)和化学方法(如电淀积、化学气相淀积)。铝的电阻加热是目前较佳的涂覆金属薄膜的方法。

另一种合适的反射层包括多层四分之一波长层的多种介电材料。高折射率和低折射率膜的奇数叠堆可获得接近 100%的反射度。可通过热蒸发和化学方法来施加这些多层薄膜。

不同组合的间隔层厚度、间隔层折射率、光学元件直径和光学元件折射率可用于本发明。例如, 平均直径近乎相同但折射率不同的两种光学元件可与厚度在横向上变化的间隔层组合使用。合适组合的另一个例子是一层光学元件层, 它包含两种平均直径不同、折射率也不同的光学元件, 连同纵向和横向上厚度近乎相同的间隔层。

预成形路面标志带

如果需要, 预成形的路面标志带还可含有另外一些层, 用来提高制成的路面标志带的性能。

标志带可含有顶层, 它是顶涂层或顶膜。顶层在反射层下面。顶层宜很好与反射层粘合。顶层可起粘合剂层的作用, 将逆反射制品粘合到预成形的路面标志带上。或者, 当存在粘合剂层时, 顶层位于粘合剂层下面。

适用的顶层是本领域技术人员已知的。合适的顶层例子包括热塑性和热固性聚合物材料。

合适的聚合物材料包括但不限于: 氨基甲酸酯, 环氧化物, 醇酸树脂, 丙烯酸类, 酸烯烃共聚物如乙烯/甲基丙烯酸、聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物等。

顶层材料可以含有着色用的颜料。普通的着色剂的说明性例子, 包括但不限于: 二氧化钛 CI 77891 颜料白(E.I. duPont de nemours, Wilmington, DE)、铬黄 CI 77603 颜料黄 34(Cookson, Pigments, Newark, NJ)、芳基黄 CI 11741 颜料黄 74(Hoechst Celanese, Charlotte, NC)、芳基黄 CI 11740 颜料黄 65(Hoechst Celanese, Charlotte, NC)、二芳基黄 HR CI 21108 颜料黄 83(Hoechst Celanese, Charlotte, NC)、萘酚红 CI 12475 颜料红 170(Hoechst Celanese, Charlotte, NC)、IRGAZINE™ 3RLTN PY 颜料黄(Ciba Specialty Chemical Corp., Tarrytown, NY)、苯并咪唑酮 H2G CI 颜料黄 120(Hoechst Celanese, Charlotte, NC)和异吲哚啉-1-酮 CI 颜料黄 139(Bayer Corp., Pittsburgh, PA)。

预成形路面标志带还可以含有一层基层(如顺应层)或粘合剂层。这些层位于顶层的下面。预成形路面标志带的这些层的许多有用例子是人们所知的, 本领域技术人员对本发明具体所用的基层材料不难进行合适的选择。合适的基层例子包括但不

限于：在美国专利 4,117,192; 4,490,432; 5,114,193; 5,316,406 和 5,643,655 中揭示的那些。合适的粘合剂包括但不限于：压敏粘合剂、橡胶树脂粘合剂、氯丁橡胶接触粘合剂等。

本发明的预成形路面标志带可为基本平坦的或其有突出物。

5 基本平坦的路面标志带的说明性例子，包括但不限于美国专利 4,117,192; 4,248,932; 5,077,177 和 5,643,655 中揭示的那些，可对其适当修改用于本发明。

具有突出物的路面标志带的说明性例子，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 中揭示的那些，可对其适当修改用于本发明。较好的具有突出物的路面标志带揭示于美国专利 10 5,670,227。

标志带还可以是能除去的，当只是短期使用时。

逆反射薄片

逆反射薄片可含有光学层、间隔层和反射层。逆反射薄片还可以包含粘合于反
15 射层的一个或多个底层。逆反射薄片一般是作为逆反射制品呈不连续的众多部分，固定在预成形路面标志带或承受交通的基材上。逆反射薄片一般粘合在具有突出物的预成形路面标志带上。薄片宜选择性地恰好粘合在突出物的垂直面上。

较好的粘合剂材料和道路粘合剂材料将在下面描述。

逆反射薄片较好的面积约为 $0.04\text{-}1(\text{毫米})^2$ ，约为 $0.04\text{-}0.25(\text{毫米})^2$ 更好。

20

道路粘合剂中的逆反射元件

本发明的另一个实施方案是固定在预成形路面标志带上或部分嵌埋在道路粘合剂中的逆反射元件。

逆反射元件含有光学层、间隔层、反射层和芯层。

25 合适的芯层材料包括聚合物材料，可以是热塑性材料、热固性材料和它们的混合物。本领域技术人员可容易地选择合适材料的具体例子。潜在的芯层材料可选自范围较宽的热塑性材料。例如，可使用非交联的弹性体前体材料(如腈橡胶制剂)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚酯、聚乙酸乙烯酯、聚氨酯、聚脲、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、乙烯-丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、30 物、聚乙烯醇缩丁醛等。芯层材料可含有一种或多种树脂材料。

用于芯层的热固性材料的说明性例子，包括氨基树脂、热固性丙烯酸类树脂、热固性甲基丙烯酸类树脂、聚酯树脂、干性油、醇酸树脂、环氧树脂和酚醛树脂、

以异氰酸酯为基的聚氨酯、以异氰酸酯为基的聚脲等。这些组成详细描述于 Zeno W. Wicks, Jr. Frank N. Jones 和 S. Peter Pappas 所编的“有机涂层：科学与技术，卷 I：成膜、组分和外观”中，出版商为 John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992。

逆反射元件较好的尺寸约为 1-2.5 毫米厚，约 0.5-1 厘米宽，长约 0.5-10 厘米。

- 5 逆反射元件可以是任何形状。然而，其形状一般是长方形或正方形。

逆反射制品固定在芯层的至少一面上，通常是固定在芯层的两面或更多面上。

逆反射元件可以固定到平坦的或有突起物的预成形带上。当预成形带有突起物时，逆反射元件宜仅粘合到突起物一般为直立或“垂直”的面上，就可提供最有效的逆反射。然而，逆反射元件可以固定到预成形带顶层的顶面。

- 10 可以使用粘合剂材料，将逆反射元件或逆反射薄片固定到带上。合适的粘合剂材料包括但不限于聚氨酯、聚脲、环氧树脂、聚酰胺、聚酯，以及它们的混合物，以及美国专利 4,248,932 和 5,077,117 中所揭示的那些，上述文献均参考结合于本发明中。

- 15 或者，在逆反射薄片或逆反射元件的反射层上施加一层磁性层。然后在磁场作用下，将逆反射薄片或逆反射元件施加到预成形路面标志带上，此时磁场的作用是帮助逆反射薄片或逆反射元件的取向。

- 本领域已知用于路面标志制品的道路粘合剂。合适的粘合剂包括但不限于：湿涂料、热固性材料或热的热塑性材料(如美国专利 3,849,351、3,891,451、3,935,158、2,043,414、2,440,584、4,203,878、5,478,596 中所述)。当路面粘合剂材料为液态时，
20 通常将逆反射元件或薄片和防滑颗粒撒落或以其它方式施加在路面粘合剂材料上面。趁路面粘合剂材料为液态时，将逆反射元件或薄片颗粒部分地嵌埋在其中。路面粘合剂材料随后变成固态，逆反射元件或薄片和颗粒就部分地嵌埋在其中。通常，涂料或者热固性或热塑性材料形成的基体能用来将路面标志制品保持在部分嵌埋和部分露出的取向状态。该基体可由耐用的双组分体系(如环氧化物或聚氨酯)、或者由
25 热塑性聚氨酯、醇酸树脂、丙烯酸类聚合物、聚酯等形成。用作基体并包括本文所述路面标志制品的其它涂料组合物也被认为在本发明的范围内。

防滑颗粒

- 30 逆反射的预成形路面标志带一般还含有防滑颗粒。特别有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 中所述的那些。防滑颗粒还可以嵌埋在逆反射元件中，或嵌埋在道路粘合剂中。

通常趁粘合剂材料为软化状态时,将防滑颗粒无规则地撒落在其上面并嵌埋在其中。防滑颗粒还可嵌埋在间隔层中。

制造路面标志制品的方法

- 5 通过首先制造外露透镜膜,然后采用嵌埋方法将该膜置于垂直取向,来制造本发明的逆反射路面标志制品。

先在诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、纸等材料的衬垫上涂覆一种成碗树脂(例如参见美国专利 4,505,967 (Bailey) 第 4 栏,第 63 行)来制造外露透镜逆反射膜。合适的成碗树脂包括在加工温度时其粘度显著低于间隔层的粘度且对间隔层的粘合力
10 低的树脂(如 VITEL™ 3300 树脂,得自 Bostik, Middleton, MA)。可通过刮条涂覆然后强制空气干燥、挤压或热熔涂覆等法将成碗树脂(厚度通常约为 0.05-0.25 毫米)置于衬垫(厚度通常约为 0.01-0.1 毫米)上。干燥之后,成碗膜可卷起。

接着,在成碗膜的顶部施涂上(如挤压涂覆或粉末涂覆)间隔层(通常为大致透明的膜),形成复合间隔层。该间隔层可含有例如 PRIMACOR™ 3440 树脂(一种挤压
15 级的热塑性高分子量共聚物,据信含有大部分的乙烯单体和少部分的丙烯酸单体,得自 Dow Chemical Co. Midland, MI, 熔体流动指数约为 10)、耐候稳定体系和抗氧化剂。该复合间隔层可卷起。

多种聚合物加工技术可用来将间隔层施涂在光学元件上。当光学元件的平均直径小于约 100 微米时,将聚合物溶液刮涂在光学元件膜的顶部会得到成碗充分的间
20 隔层。

对于较大的逆反射制品,粉末涂覆能在光学元件上产生均匀厚度的间隔层。在粉末涂覆的一个例子中,将聚合物制成或磨成约 30 微米的平均粒度。将粉末流化,用压缩空气输送至静电喷涂枪中,在其中粉末通过电晕放电或摩擦带电方法带电。然后,向放在保持电接地的导电底材或基板上的光学元件膜喷涂粉末。当带电粉末
25 靠近接地的光学元件膜时,粉末颗粒由于静电吸引而粘附。静电吸引的动力学使得粉末易于在三维的光学元件膜上积聚成均匀的厚度。然后将经粉末涂覆的光学元件膜通过烘箱而熔融底材上的粉末。还可在粉末熔融操作之前使用多种流化床粉末涂覆技术,在含膜的光学元件上施加均匀厚度的粉末。然后可进行以下处理。

将聚烯烃(如聚乙烯)挤压在诸如 PET、纸等的衬垫上,制得第二种膜(通常用作
30 光学元件的载体)。聚烯烃的厚度与光学元件平均半径相当。将该第二种膜加热至膜熔融温度附近的温度(如对于聚烯烃薄膜,在 135℃ 以上)。然后,光学元件从给料器

中落下，部分嵌埋(嵌埋深度较好是其平均直径的约 30%或更多)在软化的第二种膜上，形成一单层光学元件。然后可卷起该光学元件膜复合物。

光学元件也可涂覆以表面处理层(如硅烷)，有助于光学元件粘合在间隔层上。该表面处理层的施加例如用逆辊涂布法施加 A1100 硅烷(得自 Union Carbide, Danbury, CT)在去离子水中的溶液，再干燥之。

然后，将此光学元件膜复合物层压在复合间隔层上，将光学元件部分嵌埋在间隔层中。这可通过加热复合间隔层(例如在热的圆筒上通过或经过烘箱)，然后用夹辊将两种复合物层压在一起形成“层压物”来进行。

在层压步骤中，成碗膜具有低于间隔层的粘度。这有助于间隔层包绕着光学元件形成更均匀的碗形。间隔层呈碗形包覆光学元件的程度对逆反射制品的逆反射斜度产生影响。

接着，从现已粘附于光学元件的复合间隔层上剥去成碗膜。该间隔层变成外露的，如果需要可固化(例如用紫外线辐照、电子束)。在间隔层的露出部分上形成反射层(如蒸汽涂覆一层铝金属层)。从层压物上剥除光学元件载体，露出光学元件。然后可卷起所得制品。所得逆反射制品包括光学元件、位于光学元件后面的间隔层和位于间隔层背面的反射层。

在除去光学元件载体之前或之后，将顶层叠加到反射层上。例如，含颜料的热塑性树脂(如 EMAA 膜)可叠加到反射层背对着光学元件的底面上。该顶层可起粘合剂层作用，也可以使用粘合剂层将逆反射制品(此处为膜)固定到预成形的路面标志带上。

然后，通过将该逆反射膜送入压花钳口中，将其置于预成形路面标志带的顶面上。或者，该膜首先涂覆以粘合剂材料，然后叠加到有突起物的预成形路面标志带上。

通过转位，该膜可选择性地置于预成形的路面标志带上。可以将该膜处于适当隔开的位置，使其施加到预成形带上时，膜仅位于垂直面上，仅位于带的图案上，仅位于突出物上，或仅在带的纵向或横向上。较好的是，预成形路面标志带顶面积的至少 5%被逆反射膜所覆盖。

安置方法

使用任何一种设备如可人工推动的分配机、“卡车后部”型的分配机和“装在卡车上”型的分配机，本发明的预成形路面标志带可安置在公路或其它部位上。美国

专利 4,030,958(Stenemann)揭示了卡车后部型分配机，用于将本发明的制品以背衬粘合带的形式施加到表面上。

可以采用其它方法来安置本发明的路面标志带，例如采用简单的人工装置，或采用前面提到的机械固定装置。

5

实施例

下面的一些实施例进一步说明本发明的具体特征、优点和其它细节。这些实施例中列举的具体物质和量，以及其它条件和细节不构成对本发明范围的限制。除非特别指出，百分数为重量百分数。

10 按照下面所述制造路面标志制品 5-66 和 76-102。用牙膏和牙刷摩擦外露透镜光学元件的顶面。这样的摩擦可除去光学元件顶面的任何低表面能的污垢，有利于雨水润湿光学元件。使用压敏粘合剂，将外露透镜光学元件膜的反射层面叠加到长 10 厘米，宽 0.64 厘米，厚 3.0 毫米的 LEXAN™ 片上。外露透镜膜固定在 3.0 毫米×10 厘米的面上。然后将外露透镜光学元件膜修切成 3.0 毫米×10 厘米的尺寸，制得逆
15 反射元件。然后将逆反射元件逐个相隔大约 5.8 厘米放置在一块厚 1.5 毫米，宽 10 厘米，长 1.5 米的长铝板上，制得路面标志制品。

光学元件

折射率	类型	平均直径	分布范围	描述
1.5	玻璃	165 微米	150-180 微米	Potters Industries, Inc. Hasbrouch Heights, NJ
1.5	玻璃	200 微米	180-210 微米	Potters Industries, Inc.
1.5	玻璃	1350 微米	1000-1700 微米	Potters Industries, Inc.
1.75	陶瓷	200 微米	180-210 微米	美国专利 4,564,556 的实施例 4
1.75	陶瓷	220 微米	180-250 微米	美国专利 4,564,556 的实施例 4
1.75	陶瓷	250 微米	210-300 微米	美国专利 4,564,556 的实施例 4
1.75	陶瓷	350 微米	300-420 微米	美国专利 4,564,556 的实施例 4
1.91	陶瓷	165 微米	150-180 微米	美国专利 4,772,511 的实施例 1
1.91	玻璃	275 微米	250-300 微米	Potters Industries, Inc.
1.91	玻璃	460 微米	420-500 微米	Potters Industries, Inc.
1.93	玻璃	65 微米	53-74 微米	Noppon Electric Glass, Osaka, Japan Flex-O-Lite, St. Louis, MO
2.26	玻璃	65 微米	53-74 微米	Noppon Electric Glass; Flex-O-Lite

制造 1.75 陶瓷光学元件有各种方法,例如在美国专利 4,564,556 的实施例 4 中所述的方法。在此实施例中,以约 100 克溶胶对 15 克树脂的比例,将约含 20%(重量) ZrO_2 和每摩尔约 0.83M 的 NO_3 的硝酸盐稳定的氧化锆溶胶(可从 Nyacol Products Company 获得)与离子交换树脂(Amberlyst A-21 树脂,由 Rohm and Haas Company 制造)混合,制得稳定的离子交换氧化锆溶胶。在搅拌条件下,在约 21 克制得的稳定氧化锆溶胶中加入约 7 克二氧化硅溶胶(Ludox LS),然后再加入约 2.5 克的 50% 乙酸铵水溶液。将获得的混合物($\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2$ 摩尔比约为 1:1)立刻加到在 600 毫升烧杯中处于搅拌的 500 毫升 2-乙基己醇中。搅拌约 5 分钟后,过滤该混合物,从醇中分离出凝胶颗粒。回收非常透明的硬质小球,这些小球的直径最大超过 1 毫米。这些颗粒干燥,随后在 1000°C 焙烧。获得完整的透明至半透明的小球,小球最大直径超过 500 微米。

制造 1.91 陶瓷光学元件有各种方法,例如在美国专利 4,772,511 的实施例 1 中所述的方法。在该实施例中,加入 0.75 毫升浓硝酸,酸化 90.0 克二氧化硅水溶胶,同时剧烈搅拌。此酸化的胶态二氧化硅加到迅速搅拌的 320.0 克乙酸氧锆溶液中。在 300 毫升去离子水中混合 52.05 克 Niacet aluminum formoacetate(33.4%焙烧的固体),加热至 80°C 溶解。冷却后,该溶液与前面所述的乙酸氧锆-二氧化硅混合物混合。制得的溶液通过旋转蒸发浓缩至 35%焙烧固体。将经浓缩的光学元件前体溶液滴加到搅拌下的热($88-90^\circ\text{C}$)花生油中。通过搅拌花生油,使前体液滴尺寸减小,并胶凝。

继续搅拌,使大部分胶凝的液滴悬浮在油中。约 1 小时后,停止搅拌,过滤分离出的胶凝微球。将回收的胶凝微球在约 78°C 的烘箱中干燥约 5 小时,然后进行焙烧。在空气中的焙烧具体是将经干燥的微球放在石英皿中,经 10 小时将炉温缓慢升至约 900°C ,在 900°C 保持 1 小时。之后,将微球随炉冷却。所有样品的最初焙烧在一个箱式炉内进行,此时炉门略开。所得光学元件的组成按 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 摩尔比计为 3.00:1.00:0.81。

按照 ASTM Standard E 809-94a,在 -4.0° 入射角和 2.0° 观察角,测定逆反射系数(R_A),以 cd/Lux/m^2 计。在 U.S. Defensive Publication No. T987,003 中描述了用于这种测定的光度计。

在模拟机动车距样品 30 米的几何条件下,测定各路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。将路面标志制品放在暗室中的一个台子上。在路面标志制品上方有一个自来水管系统,能以约 3.3 厘米/小时的速度提供均匀的人工降雨。用投影灯照射路面标志制品。与样品的名义入射角为 88.8° 。使用光度计(IL1700 研究放射计/光度计,

International Light, Inc.; Newburyport, Mass 制造)测定样品上的照度。原型的照度一般约 70Lux。在距样品约 30 米,在相应于 1.05° 观察角的高度,放置远距离光度计(Digital Luminance Meter Series L 1000, 由 LMT; Berlin, Germany 制造)。使用远距离光度计测定各样品的亮度,单位为 cd/m^2 。用样品的亮度除以照度计算 R_L 。

- 5 有两种方式测定降雨。第一种是快速排水试验。在路面标志制品上降雨。让雨水从其上固定有路面标志制品的铝板上迅速排出。当达到稳定态的雨水亮度时,降雨停止。使亮度恢复,再次测定恢复到稳定态的亮度。降雨开始或停止后,亮度恢复到稳定态一般需时约 3 分钟。在第二种试验中,将路面标志制品置于水槽内。这种水槽标称宽 15 厘米,长约 1.5 米,深约 1.5 毫米。将此路面标志制品抬高到 1.5 毫米高度,放在约 1.5 毫米深的水槽中。这种水槽试验就导致从路面标志制品上明显缓慢的排水,代表较大的降雨速度。在降雨过程中和恢复后测定恢复到稳定态的亮度。

比较例 1

- 15 在交通流量较小的公路上安装一片 3M STAMARK™ 高性能路面标志带系列 380(可从 Minnesota Mining and Manufacturing Co.("3M"), St. Paul, MN 购得),为时数月以便从该产品的表面除去低粘合力的顶胶。然后从公路上除去该标志带,如果存在顶胶,该顶胶会有助于从路面标志上流去雨水,结果给出总体湿逆反射性能的错误结果。

20

比较例 2

该样品为一片新的 3M STAMARK™ 高性能路面标志带系列 380。

比较例 3

- 25 该样品为一片 3M SCOTCHLANE™ 可除去带系列 750(从 3M 购得),是主要用于建筑区的潮湿逆反射产品。

比较例 4

- 30 此样品是一种预成形的平坦型路面标志带,其中有折射率为 1.5,平均直径为 1350 微米的玻璃光学元件。光学元件涂布在聚氨酯上(730 克/米^2)。该聚氨酯含有 27%(重量)的二氧化钛颜料。用下列组分混合成聚氨酯溶液:

- 27.0%金红石型二氧化钛(TIPURE™ R-960，从 E.I.duPont de Nemours, New Johnsonville, TN 购得)
- 25.1% TONE™ 0301 聚酯多元醇(从 Union Carbide Corp., Danbury, CT 购得)
- 47.9% DESMODUR™ N-100 脂族聚异氰酸酯(从 Bayer Corp., Pittsburgh, PA 购得)

调节聚氨酯溶液的稠度和粘度，以便能提供标称 50% 的光学元件嵌入。聚氨酯在约 120℃烘箱中固化约 15 分钟。

将比较例 1-4 的样品安装在铝板(厚 1.5 毫米，宽 10 厘米，长 1.5 米)上，测定各样品的 R_L 。

比较例	光学元件折射率	平均尺寸(微米)	产品	反射层
1	1.75	220	经气候适应处理的 STMARK™ 系列 380 带	TiO ₂
2	1.75	220	新的 STMARK™ 系列 380 带	TiO ₂
3	2.26	65	SCOTCHLANE™ 系列 750 带	包封透镜 逆反射片
4	1.5	1350	平坦型带	TiO ₂

5

比较例	计算的逆反射亮度系数 R_L (mCd/m ² /Lx)					
	快速排水			慢速排水		
	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
1	980	32	48			
2	600	250	330	500	9	7
3	655	638	655	720	600	590
4	450	70	160	230	50	67

如慢速降雨试验中所见，小于约 150mCd/m²/Lx 的 R_L 值提供较差的对比，对路面标志制品是不合适的。 R_L 值约为 300 mCd/m²/Lx，提供足够的对比以及合格的路面标志制品轮廓。在 R_L 值约为 600 mCd/m²/Lx，获得优良的对比和路面标志轮廓。 R_L 值大于 1000 mCd/m²/Lx，对路面标志制品非常合适。

比较例 5-8

使用一有切口的棒，将比较例 4 的聚氨酯溶液涂布在纸基剥离衬料上。然后在聚氨酯表面上溢流涂布具有不同折射率的光学元件(如下表中所列)，在约 120℃烘箱中固化约 15 分钟。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

比较例	光学元件 折射率	光学元件类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
5	1.75	陶瓷	220	无	TiO ₂
6	1.91	陶瓷	165	无	TiO ₂
7	2.26	玻璃	65	无	TiO ₂
8	1.5	玻璃	200	无	TiO ₂

比较例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R_L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
5	8.5	0.8	2400	480	250	950	140	100
6	15.4	0.9	1500	300	390	1400	190	190
7	1.4	4.2	520	550	800	570	590	590
8	1.3	0.4	300	68	91	220	50	67

这些例子表明，即使在有最小夜间阴影的有花纹的路面标志中，填有二氧化钛的系统不具备足够的湿对比，除非使用高折射率(2.26)的光学元件。这些高折射率的光学元件一般是玻璃，而玻璃的抗磨性能一般较差。

10

比较例 9-11

用下列组分混合成聚氨酯溶液：

- 35.0%珠光颜料(AFFLAIR™ 9119, 从 EM Industries, Inc., Hawthorne, NY 购得)
- 22.3%TONE™ 0301 聚酯
- 42.7%DESMODUR™ N-100 脂族聚异氰酸酯

使用一有切口的棒，将该聚氨酯溶液涂布在纸基剥离衬料上。然后在聚氨酯表面上溢流涂布具有不同折射率的光学元件(如下表中所列)，在约 120℃烘箱中固化约 15 分钟。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反

15

射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

比较例	光学元件 折射率	光学元件类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
9	1.75	陶瓷	220	无	珍珠
10	1.91	陶瓷	165	无	珍珠
11	2.26	玻璃	65	无	珍珠

比较例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R_L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
9	18.9	0.7	4300	1300	1900	3400	220	220
10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320
11	1.1	14.9	390	1200	1700	400	1100	1100

这些例子表明，雨水(慢速排水)在有镜面反射颜料和有高折射率光学元件(如折射率为 1.91)的高效有花纹的路面标志制品的影响程度。很高折射率的光学元件(如 2.26)提供雨水中的优良对比。这些高折射率的光学元件一般是抗磨性能较差的玻璃。

实施例 12-17

在涂布有聚氨酯的纸上嵌埋以折射率为 1.9，平均直径为 65 微米的玻璃光学元件，嵌埋深度约为其平均直径的 40%。具体是将涂布聚氨酯的纸加热到约 135℃，溢流涂布预热至 135℃的玻璃光学元件。涂布了光学元件的这种材料在约 135℃再保持约 3 分钟，使得玻璃光学元件嵌埋到其平均直径的 40%。使用一有切口的棒，在光学元件顶部涂布间隔层溶液。切口棒的切口间隙约为 0-250 微米。间隔层溶液由下列组分组成：

23%	DOWANOL™ EB 乙二醇单丁基醚溶液(Dow Chemical USA; Midland, MI)
48%	CYCLO-SOL™ 53#100 溶剂 (Shell Chemical Company; Baytown, TX)
4%	AROPLAZ™ 1351(Reichhold Chemicals Inc.; Newark, NJ)
18%	BUTVAR™ B76(Solutia Inc.; Trenton, MI)
7%	Beckamine P 138(Reichhold Chemicals Inc.; Newark, NJ)
0.5%	三乙胺(Air Products & Chemicals, Inc.; Shakopee, MN)

涂有间隔层溶液的上述复合物在顺序物约 65°C、约 77°C、约 150°C、约 170°C 的几个烘箱中各 1 分钟进行干燥和固化。实施例 12 的光学元件上未施加间隔层。

按照下面所述，在间隔层的露出部分蒸气涂布铝：使用的真空蒸发器是 Norton Company, Vacuum Equipment Division, Palo Alto, California 销售的 NRC 3115。将测尺寸约 15 厘米×15 厘米的样品放在一钟罩内的真空室上方，使间隔层背面直接对准铝源。铝源是置于丝状电极之间的铝线。封闭真空室，然后将压力抽真空下降到约 10^{-6} 托(1.3×10^{-3} 达因/厘米²)。启动蒸发丝能源，功率增加到能够蒸发铝线，使用石英晶体振荡器，监测铝的沉积。沉积约 900Å 铝后，关闭铝源上的遮板。然后取下逆反射制品。

10 测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
12	1.93	玻璃	65	无	Al 蒸气涂层
13	1.93	玻璃	65	50 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
14	1.93	玻璃	65	100 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
15	1.93	玻璃	65	150 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
16	1.93	玻璃	65	200 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
17	1.93	玻璃	65	250 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层

实施例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R_L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
12	536	0.8	8400	150	190	9000	120	120
13	49.0	30.9	4100	650	1200	3300	780	810
14	13.1	35.6	1700	1700	2700	1400	1700	1600
15	11.6	115	870	2200	4100	900	2200	2600
16	11.1	133	710	2000	4000	860	2100	2400
17	10.5	46.0	600	940	1500	670	1000	1000
比较例 6	15.4	0.9	1500	300	390	1400	190	190
比较例 10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320
比较例 11	1.1	14.9	390	1200	1700	400	1100	1100

这些例子表明, 使用间隔层在雨水(慢速排水)中可获得要求的 R_L 。有间隔层的这些制品与有很高折射率的光学元件的镜面反射颜料系统相比, 其干燥时的 R_L 大得多。

5 实施例 18-23

按照实施例 12-17 中所述, 用平均直径 165 微米的陶瓷光学元件代替, 制造样品。另外, 涂布间隔层时的棒隙改变为 0-约 250 微米。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L (在稍后的一个日子收集慢速排水的数据)。

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
18	1.91	陶瓷	165	无	Al 蒸气涂层
19	1.91	陶瓷	165	50 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
20	1.91	陶瓷	165	100 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
21	1.91	陶瓷	165	150 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
22	1.91	陶瓷	165	200 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层
23	1.91	陶瓷	165	250 微米棒隙溶剂涂布	Al 蒸气涂层

10

实施例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R_L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
18	100	0.6	4500	270	380	4500	160	260
19	290	0.9	2700	280	310	5100	280	290
20	46.7	2.9	2200	270	300	4100	330	330
21	33.6	3.9	2000	300	340	3700	330	350
22	9.1	10.5	1400	570	600	2200	740	780
23	7.0	12.6	960	830	970	1500	970	970
比较例 6	15.4	0.9	1500	300	390	1400	190	190
比较例 10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320
比较例 11	1.1	14.9	390	1200	1700	400	1100	1100

这些例子表明, 使用间隔层在雨水(慢速排水)中可获得优良的对比。有间隔层的这些制品与有很高折射率的光学元件的镜面反射颜料系统(比较例 11)相比, 其干

燥时的 R_L 大得多。

实施例 24-66

将 PRIMACOR™ 3440 树脂(从 Dow Chemical USA, Midland, MI 获得)挤压到聚
 5 酯薄膜上。挤压机条件和材料速度改变, 制得以 12.5 微米为增量, 约 50-150 微米厚
 度的一些薄膜, 将原挤压的薄膜在约 120℃ 层叠在一起, 获得约 175-300 微米的厚度。
 按照下面所述, 在光学元件上涂布间隔层。将挤压的薄膜放在约 205℃ 的热板上,
 其聚酯面朝下。将不同尺寸的光学元件预热至相同温度, 然后在挤压薄膜的表面上
 10 溢流, 使光学元件本身部分嵌埋于挤压薄膜中约 30 秒。然后取下涂布了光学元件的
 薄膜, 冷却。除去聚酯衬料。然后, 将涂布了光学元件的薄膜放在约 205℃ 的热板
 上约 5 分钟, 其光学元件面向下。这些条件可以使挤压薄膜沿光学元件下垂, 呈碗
 形, 形成一同心的间隔层。然后取下涂布了间隔层的光学元件(或间隔层复合物), 在
 室温的水中骤冷。

15 实施例 24-33

在 0-约 150 微米厚的挤压间隔层中嵌埋平均直径为 165 微米的陶瓷光学元件。
 使间隔层成杯形后, 按照实施例 12-17 中所述, 涂布上约 900Å 的铝膜。测定逆反射
 系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志
 制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
24	1.91	陶瓷	165	无	Al 蒸气涂层
25	1.91	陶瓷	165	50 微米挤压	Al 蒸气涂层
26	1.91	陶瓷	165	63 微米挤压	Al 蒸气涂层
27	1.91	陶瓷	165	75 微米挤压	Al 蒸气涂层
28	1.91	陶瓷	165	88 微米挤压	Al 蒸气涂层
29	1.91	陶瓷	165	100 微米挤压	Al 蒸气涂层
30	1.91	陶瓷	165	113 微米挤压	Al 蒸气涂层
31	1.91	陶瓷	165	125 微米挤压	Al 蒸气涂层
32	1.91	陶瓷	165	138 微米挤压	Al 蒸气涂层
33	1.91	陶瓷	165	150 微米挤压	Al 蒸气涂层

实施例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R _L (mCd/m ² /L _X)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
24	100	0.6	4500	270	380	4500	160	260
25	19.0	1.0	2300	410	570	2300	300	370
26	18.0	3.0	1800	400	610	1600	330	460
27	15.0	7.0	980	540	860	910	520	690
28	9.0	22.0	570	1100	1700	570	1100	1400
29	8.0	57.0	520	1400	2200	500	1100	1200
30	8.0	78.0	470	950	1700	480	860	1600
31	7.0	38.0	430	380	820	420	270	370
32	7.0	41.0	470	470	980	470	440	660
33	5.0	9.0	520	300	590	510	180	240
比较例 6	15.4	0.9	1500	300	390	1400	190	190
比较例 10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320
比较例 11	1.1	14.9	390	1200	1700	400	1100	1100

这些例子表明,在较大光学元件(165 微米)上的挤压间隔层与实施例 12-23 中溶剂涂布的间隔层相比,提高了雨水中(慢速排水)的 R_L 值。这些例子还表明,有间隔层的制品比镜面反射颜料体系(比较例 10 和 11)具有更好的干燥的 R_L 值和降雨时的 R_L 值。

5

实施例 34-39

按照实施例 24-33 中所述,用在间隔层背面的漫反射层代替铝蒸发层,制造样品。按照比较例 4 中所述,漫反射层由填有 27%(重量)二氧化钛的聚氨酯组成。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L。

10

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
34	1.91	陶瓷	165	50 微米挤压	TiO ₂
35	1.91	陶瓷	165	63 微米挤压	TiO ₂
36	1.91	陶瓷	165	75 微米挤压	TiO ₂
37	1.91	陶瓷	165	88 微米挤压	TiO ₂
38	1.91	陶瓷	165	100 微米挤压	TiO ₂
39	1.91	陶瓷	165	113 微米挤压	TiO ₂
比较例 6	1.91	陶瓷	165	113 微米挤压	TiO ₂

实施例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R _L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
34	8.9	1.6	1000	290	370	770	200	230
35	7.6	2.1	650	430	600	480	300	330
36	7.0	3.0	490	480	670	380	370	530
37	6.4	3.8	430	510	680	330	380	480
38	6.7	4.5	400	490	620	320	400	550
39	6.9	4.7	330	320	440	270	250	370
比较例 6	15.4	0.9	1500	300	390	1400	140	190

这些例子表明, 在光学元件层和反射层之间使用间隔层, 具有二氧化钛反射层(比较例 6)的高效有花纹路面标志制品是如何获得改进的。获得优良的降雨(慢速排水)中的对比, 同时其干性能比大多数新漆的线好。

实施例 40-45

按照实施例 34-39 中所述制造样品。在间隔层背面涂布含珠光颜料的聚氨酯层(按照比较例 9-11 中所述, 填有 35%(重量)珠光颜料的聚氨酯), 代替铝蒸发层。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L。

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
40	1.91	陶瓷	165	50 微米挤压	珍珠
41	1.91	陶瓷	165	63 微米挤压	珍珠
42	1.91	陶瓷	165	75 微米挤压	珍珠
43	1.91	陶瓷	165	88 微米挤压	珍珠
44	1.91	陶瓷	165	100 微米挤压	珍珠
45	1.91	陶瓷	165	113 微米挤压	珍珠
比较例 10	1.91	陶瓷	165	无	珍珠

实施例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R _L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
40	13.3	1.4	1400	330	430	1200	250	250
41	11.0	2.0	940	410	560	800	370	420
42	8.6	5.2	510	560	780	470	520	670
43	7.4	10.9	440	700	980	330	470	580
44	6.9	30.3	330	320	460	270	320	480
45	6.2	8.8	330	300	410	270	180	220
比较例 10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320

这些例子表明，在光学元件层和反射层之间使用间隔层，具有镜面反射层(比较例 10)的高效有花纹路面标志制品是如何改进的。获得优良的降雨(慢速排水)中的对比，同时其干性能比大多数新漆的线好。

5

实施例 46-55

按照实施例 24-33 中所述制造样品。用平均直径 275 微米的玻璃光学元件代替实施例 24-33 中的陶瓷光学元件。间隔层厚度约为 62.5-225 微米。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前所述由逆反射元件制造路面标志制品。

10 测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L。

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
46	1.91	玻璃	275	63 微米挤压	铝蒸发涂层
47	1.91	玻璃	275	88 微米挤压	铝蒸发涂层
48	1.91	玻璃	275	100 微米挤压	铝蒸发涂层
49	1.91	玻璃	275	113 微米挤压	铝蒸发涂层
50	1.91	玻璃	275	125 微米挤压	铝蒸发涂层
51	1.91	玻璃	275	138 微米挤压	铝蒸发涂层
52	1.91	玻璃	275	150 微米挤压	铝蒸发涂层
53	1.91	玻璃	275	175 微米挤压	铝蒸发涂层
54	1.91	玻璃	275	200 微米挤压	铝蒸发涂层
55	1.91	玻璃	275	250 微米挤压	铝蒸发涂层
比较例 10	1.91	陶瓷	165	无	珍珠

实施例	逆反射系数(Cd/LX/M ²)		计算的逆反射亮度系数 R _L (mCd/m ² /Lx)					
	干燥	潮润	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
40	52.0	1.0	3400	410	720	3900	250	360
47	36.0	1.0	2700	420	750	3000	340	450
48	9.2	5.0	1400	570	990	1500	580	870
49	6.9	8.0	990	1200	1700	1100	1100	1500
50	4.8	15.0	830	1400	1800	920	1400	2200
51	4.2	24.0	630	1800	2100	680	1700	2700
52	3.4	54.0	610	1800	2400	610	1700	2700
53	3.0	69.0	510	1300	2100	590	1100	1300
54	2.9	17.6	500	580	850	590	390	710
55	2.8	5.1	480	300	470	630	250	280
比较例 10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320

这些例子表明, 较大(275 微米)的光学元件能够有通过挤压成功施涂的间隔层。
可获得很需要的干的 R_L 值和降雨时的 R_L 值。

实施例 56-66

按照实施例 24-33 中所述制造样品。用平均直径 460 微米的玻璃光学元件代替实施例 24-33 中的陶瓷光学元件。间隔层厚度约为 100-300 微米。测定逆反射系数 (R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再如前述由逆反射元件制造路面标志制品。

5 测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
56	1.91	玻璃	460	100 微米挤压	铝蒸发涂层
57	1.91	玻璃	460	113 微米挤压	铝蒸发涂层
58	1.91	玻璃	460	125 微米挤压	铝蒸发涂层
59	1.91	玻璃	460	138 微米挤压	铝蒸发涂层
60	1.91	玻璃	460	150 微米挤压	铝蒸发涂层
61	1.91	玻璃	460	175 微米挤压	铝蒸发涂层
62	1.91	玻璃	460	200 微米挤压	铝蒸发涂层
63	1.91	玻璃	460	225 微米挤压	铝蒸发涂层
64	1.91	玻璃	460	250 微米挤压	铝蒸发涂层
65	1.91	玻璃	460	275 微米挤压	铝蒸发涂层
66	1.91	玻璃	460	300 微米挤压	铝蒸发涂层
比较例 10	1.91	陶瓷	165	无	珍珠

实施例	逆反射系数($Cd/Lx/M^2$)		计算的逆反射亮度系数 $R_L(mCd/m^2/Lx)$					
	干燥	潮湿	快速排水			慢速排水		
	-4/0.2	-4/0.2	干燥	降雨	恢复	干燥	降雨	恢复
56	27.9	2.0	2700	650	760	3200	430	670
57	17.0	3.0	2100	650	750	2100	540	750
58	18.0	3.0	1900	660	700	2300	500	740
59	11.0	4.0	1500	690	840	1700	510	850
60	10.0	5.0	1200	740	870	1300	710	940
61	5.0	8.4	910	860	1300	1100	1000	1400
62	3.8	20.3	630	1300	1600	730	1200	1700
63	3.4	36.1	590	1500	2100	690	1200	2100
64	3.2	71.2	540	1100	2000	570	1100	1800
65	3.2	80.7	590	1600	2400	600	1000	2000
66	3.0	41.6	550	670	1000	570	460	800
比较例 10	61.3	1.0	2400	620	870	2100	370	320

这些例子表明, 很大(275 微米)的光学元件能够有通过挤压成功施涂的间隔层。可获得很需要的干的 R_L 值和降雨时的 R_L 值。

实施例 67-74

- 5 通过溢流涂布, 在 135℃烘箱内, 使平均直径约为 165 微米的陶瓷光学元件(折射率为 1.91)部分嵌埋在涂布了聚乙烯的聚酯薄膜中, 嵌埋深度约为光学元件平均直径的30%。用0.15%的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷稀溶液(可从 Union Carbide Corporation; Danbury, CT 购得)润湿光学元件, 然后在约 120℃烘箱内干燥。使用手压滚子, 用压敏粘合剂将上述光学元件复合物层叠在铝板上。在粉末涂布操作中, 该铝板用于提
- 10 供基材电接地。约为 15.2 厘米×30.5 厘米的该铝板, 大约相当于一个标准的牌照。然后, 使用由 Elvacite™ 2013(一种丙烯酸共聚物, 可从 ICI Acrylics Inc., Cordova, TN 购得)制成的约 30 微米粒度的粉末, 静电粉末涂布到该光学元件薄膜上。在电接地的辊子上方约 40 厘米处安装 Nordson 静电粉末喷枪, 该枪以+80 千瓦操作。将层叠有光学元件薄膜的铝板放在电接地的辊子上。以不同速度驱动接地辊子, 改变粉末
- 15 涂布量。对约 15 厘米×30 厘米的铝板, 粉末涂布重量范围约为 3.4-6.6 克。

假设光学元件平均直径为 165 微米, 光学元件充分地填充在光学元件载体中, 理论上最佳间隔层厚度为半径的 71%, 并且 Elvacite™2013 粉末的比重为 1.15, 则计算出的 Elvacite™2013 粉末理论量为每个牌照上 5.5 克。

- 喷涂后, 将粉末涂层立刻熔合在光学元件上, 传送通过一组烘箱, 这些烘箱的
- 20 加热温度分别约为 245℃、255℃和 320℃, 总时间约为 3 分钟。材料温度约为 120-150℃。按照实施例 12-17 中所述, 用铝蒸气涂布间隔层达到 900Å 厚。然后用环氧乙烷涂布其蒸气涂层面, 至刚性铝片上。环氧乙烷固化后, 剥离光学元件上的涂布有聚乙烯的聚酯光学元件载体。在干燥条件和降雨条件下, 在-4.0/0.2 测定逆反射系数 R_A 。结果列于下表:

实施例	每 15×30 厘米上 粉末涂层重量(克)	逆反射系数 R_A , cd/lx/m ²	
		-4.0/0.2(干燥)	-4.0/0.2(降雨)
67	6.6	6.9	7.2
68	6.1	6.8	18
69	5.5	4.9	27
70	5.0	8.4	44
71	4.3	15	34
72	4.0	8.3	11
73	3.4	23	3.2
74	3.0	19	4.8

这些实施例表明采用粉末涂布, 可以将间隔层施涂在中等大小的光学元件(165微米)上。

实施例 75

- 5 为形成白色基层材料, 在 Banbury 内混机中混合下表所列的组分, 其内部温度达到约 150℃。将该材料在一橡胶磨机中冷却, 然后压延成约 1.4 毫米厚的片材。

组分	份
丙烯腈-丁二烯非交联弹性体前体(NIPOL™1022, Zeon Chemicals, Inc.; Louisville, KY)	100
滑石片填料颗粒, 平均粒度为 2 微米(MISTRON SUPERFROST™, Luzenac America, Inc.; Englewood, CO)	100
3 旦聚酯丝, 长 6 毫米(SHORT STUFF™6-3025, Mini Fibers, Inc.; Johnson City, TN)	10
分子量为 30,000-150,000 的高密度聚乙烯纤维(SHORT STUFF™13038F, Mini Fibers, Inc)	20
酚类抗氧化剂(SANTO WHITE™ crystals, Monsanto Co.; Nitro, WV)	2
氯化石蜡(CHLOREZ™700S, Dover Chemical Corp.; Dover, OH)	70
氯化石蜡(PAROIL™140LV, Dover Chemical Corp.; Lake Charles, LA)	5
球形二氧化硅增强填料(HISIL™233, PPG Industries, Inc.; Lake Charles, LA)	20
硬脂酸加工助剂(Hamko Chemical; Memphis, TN)	1.0
螯合剂(VANSTAY™ SC, r.t. Vanderbilt Company, Inc.; Norwalk, CT)	0.5
群青 5016(Whittacker, Clark & Daniels, Inc.; South Plainfield, NJ)	0.5
金红石型二氧化钛颜料(TLPURE™R-960, E.I. duPont de Nemours; New Johnsonville, TN)	130
平均直径约 100 微米, 折射率为 1.5 的透明玻璃微球(Flex-O-Lite, Inc.; Muscatine, IA)	280
总量	739

- 10 通过挤压掺混有热塑性塑料的颜料浓缩物, 制备热塑性顶涂料。该颜料浓缩物包括 50% 金红石二氧化钛以及混合的 50% 乙烯甲基丙烯酸共聚物(NUCREL™699, E.I. duPont de Nemours, Wilmington, Del.)。该颜料浓缩物由 M.A.Hanna Color, Elk Grove Village, IL 提供。40% 的颜料浓缩物与 60% 另外的 NURCREL™699 混合, 挤压成约 1.1 毫米厚度。将该挤压物修切成约 15 厘米宽。

将实施例 15 中涂布了间隔层和经蒸气涂布的光学元件切割成宽约 1 厘米, 长约 15 厘米的带。将此薄膜的蒸气涂层层面横向层压在上述挤压的热塑性顶涂层上。涂布有间隔层的带互相相隔约 6 厘米。热塑性顶涂层加热至约 100℃。在此温度下,

蒸气涂层牢固地粘合在顶涂层上。

将一条 15 厘米宽的白色基层材料在一热辊上通过，加热到约 140℃。然后该基层通过一压花辊钳口。压花辊上的图案与制造 3M STAMARK™ 高性能路面标志带系列 380(从 3M 购得)中使用的相同，压花辊温度保持在约 40℃。支撑辊温度保持在约 25℃。在约 8000 牛顿/厘米压力下对该基层进行压花。将层叠有间隔层的热塑性顶涂层送入压花辊上的压花钳口。顶涂层的间隔层面顶住压花辊。将热塑性顶涂层压花到基层上后，此路面标志产品立刻冷却到室温。用闪光灯观察时，涂布了间隔层的光学元件具有优良的干逆反射性。然后将该路面标志浸在水中。用闪光灯观察时，涂布了间隔层的光学元件，其逆反射性有所提高。

10

实施例 76-84

将折射率约 1.5 的玻璃光学元件嵌埋在实施例 24-66 的挤压间隔层中。间隔层厚度改变为约 50-150 微米。按照与实施例 24-66 相同的方式，将玻璃光学元件嵌埋在挤压间隔层中并使后者成碗形，不同之处是温度约为 175℃。该间隔层成碗形后，在该薄膜上蒸气涂布约 900Å 的铝。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

15

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
76	1.5	玻璃	200	50 微米挤压	铝蒸发涂层
77	1.5	玻璃	200	63 微米挤压	铝蒸发涂层
78	1.5	玻璃	200	75 微米挤压	铝蒸发涂层
79	1.5	玻璃	200	88 微米挤压	铝蒸发涂层
80	1.5	玻璃	200	100 微米挤压	铝蒸发涂层
81	1.5	玻璃	200	113 微米挤压	铝蒸发涂层
82	1.5	玻璃	200	125 微米挤压	铝蒸发涂层
83	1.5	玻璃	200	138 微米挤压	铝蒸发涂层
84	1.5	玻璃	200	150 微米挤压	铝蒸发涂层

实施例	逆反射系数 cd/LX/m ²		计算的逆反射亮度系数 R _L (mCd/m ² /Lx)		
	干燥	降雨	慢速排水		
	-4.0/0.2	-4.0/0.2	干燥	降雨	恢复
76	5.3	0.5			
77	9.5	0.8			
78	11	1.0			
79	22	1.3			
80	37	1.6			
81	63	2.0			
82	150	2.5	1500	120	180
83	110	2.7			
84	51	3.1			
比较例 8	1.3	0.4	220	50	67

这些例子表明，在折射率为 1.5 的光学元件层和反射层之间插入间隔层，可获得干燥 R_L 的较大提高。使用普通的玻璃光学元件(为工业标准)时，若有了间隔层可明显提高干逆反射性。

5

实施例 85-92

将折射率约 1.75 的陶瓷光学元件嵌埋在实施例 24-66 的挤压间隔层中。间隔层厚度改变为约 50-88 微米。按照与实施例 24-66 相同的方式，将玻璃光学元件嵌埋在挤压间隔层中并使后者成碗形，不同之处是温度约为 175℃。该间隔层成碗形后，按照实施例 12-17 中所述，在该薄膜上蒸气涂布约 900Å 的铝。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L。

10

实施例	光学元件 折射率	光学元件 类型	平均尺寸 (微米)	间隔层	反射层
85	1.75	陶瓷	200	50 微米挤压	铝蒸发涂层
86	1.75	陶瓷	200	63 微米挤压	铝蒸发涂层
87	1.75	陶瓷	200	75 微米挤压	铝蒸发涂层
88	1.75	陶瓷	200	88 微米挤压	铝蒸发涂层
89	1.75	陶瓷	250	50 微米挤压	铝蒸发涂层
90	1.75	陶瓷	250	63 微米挤压	铝蒸发涂层
91	1.75	陶瓷	250	75 微米挤压	铝蒸发涂层
92	1.75	陶瓷	250	88 微米挤压	铝蒸发涂层

实施例	逆反射系数 cd/LX/m ²		计算的逆反射亮度系数 R _L (mCd/m ² /Lx)		
	干燥	降雨	慢速排水		
	-4.0/0.2	-4.0/0.2	干燥	降雨	恢复
87	180	1.7	1700	130	130
88	60	2.3			
89	56	1.2			
90	12	5.0			
91	80	0.7			
92	130	1.0			
93	60	2.0			
94	60	2.5			
比较例 5	8.5	0.8	950	140	100

这些例子表明，在折射率为 1.75 的光学元件层和反射层之间插入间隔层，可获得干燥 R_L 的较大提高。

5

实施例 93-97

将折射率约为 1.91 的陶瓷光学元件过筛获得平均粒度约为 165 微米。将折射率约为 1.5 的玻璃光学元件过筛获得平均粒度约为 165 微米。将这两种光学元件的混合物 embed 在实施例 24-66 的挤压间隔层中。间隔层厚度约为 113 微米。按照与实施例 24-66 相同的方式，将玻璃光学元件 embed 在挤压间隔层中并使后者成碗形。该间

10

隔层成碗形后,按照实施例 12-17 中所述,该薄膜上蒸气涂布约 900Å 的铝。测定逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再由逆反射元件制造路面标志制品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

实施例	N _D 1.91 陶瓷的%(重量)	N _D 1.5 玻璃的%(重量)	N _D 1.91 陶瓷的%(面积)	平均粒度(微米)	间隔层	反射层
93	0	100	0	165	113 微米挤压	铝蒸发涂层
94	34.8	65.2	25	165	113 微米挤压	铝蒸发涂层
95	61.5	38.5	50	165	113 微米挤压	铝蒸发涂层
96	82.8	17.2	75	165	113 微米挤压	铝蒸发涂层
97	100	0	100	165	113 微米挤压	铝蒸发涂层

实施例	逆反射系数 cd/LX/m ²		计算的逆反射亮度系数 R_L (mCd/m ² /Lx)		
	干燥	降雨	慢速排水		
	-4.0/0.2	-4.0/0.2	干燥	降雨	恢复
93	49	1.8			
94	31	8.6			
95	34	19			
96	17	35	530	200	280
97	3.0	57			
比较例 5	8.5	0.8	950	140	100
比较例 8	1.3	0.4	220	50	67

- 5 这些例子表明,在低折射率(1.5)和高折射率(1.75)的光学元件混合物与反射层之间插入间隔层,对具有低折射率光学元件的漫反射光学系统(比较例 8),可明显提高其干燥时和降雨时的 R_L 。

实施例 98-102

- 10 将折射率约为 1.91 的陶瓷光学元件过筛获得平均粒度约为 165 微米。将折射率约为 1.75 的陶瓷光学元件过筛获得平均粒度约为 350 微米。将该两种光学元件的混合物 embed 在实施例 24-66 的挤压间隔层中。间隔层厚度约为 100 微米。按照与实施例 24-66 相同的方式,将玻璃光学元件 embed 在挤压间隔层中并使后者成碗形。该间隔层成碗形后,按照实施例 12-17 中所述,在该薄膜上蒸气涂布约 900Å 的铝。测定
- 15 逆反射系数(R_A)。然后如前所述制造逆反射元件。再由逆反射元件制造路面标志制

品。测定路面标志制品的逆反射亮度系数 R_L 。

实施例	$N_D 1.91$ 陶瓷的 %(重量),平均 粒度 165 微米	$N_D 1.75$ 陶瓷的 %(重量),平均 粒度 350 微米	$N_D 1.91$ 陶瓷的 %(面积),平均 粒度 165 微米	间隔层	反射层
98	0	100	0	100 微米挤压	铝蒸发涂层
99	13.5	86.5	25	100 微米挤压	铝蒸发涂层
100	31.8	68.2	50	100 微米挤压	铝蒸发涂层
101	58.4	41.6	75	100 微米挤压	铝蒸发涂层
102	100	0	100	100 微米挤压	铝蒸发涂层

实施例	逆反射系数 $cd/LX/m^2$		计算的逆反射亮度系数 $R_L (mCd/m^2/Lx)$		
	干燥	降雨	慢速排水		
	-4.0/0.2	-4.0/0.2	干燥	降雨	恢复
98	140	0.90			
99	110	14			
100	85	27			
101	46	47	730	480	600
102	7.4	51			
比较例 5	8.5	0.8	950	140	100
比较例 6	15.4	0.9	1400	190	190

5 这些例子表明, 使用高折射率的较小光学元件(165 微米, 折射率为 1.91)和较大中等折射率的较大光学元件(350 微米, 折射率为 1.75)的混合物, 可获得优良的对比 (干燥和降雨时)。漫反射的中等折射率和高折射率的光学元件(比较例 5 和比较例 6)不能获得这样的湿的 R_L 性能。

本领域的技术人员应当理解, 在不偏离本发明的精神和范围条件下, 可以对本发明进行各种修改和变动, 而且本发明不受本文提出的说明性实施方案的限制。

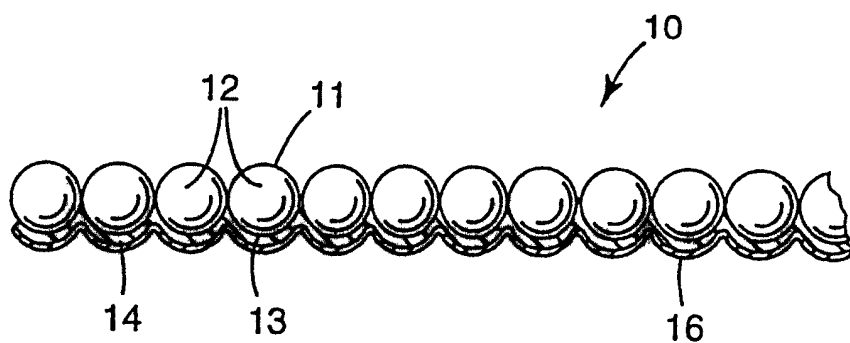


图 1

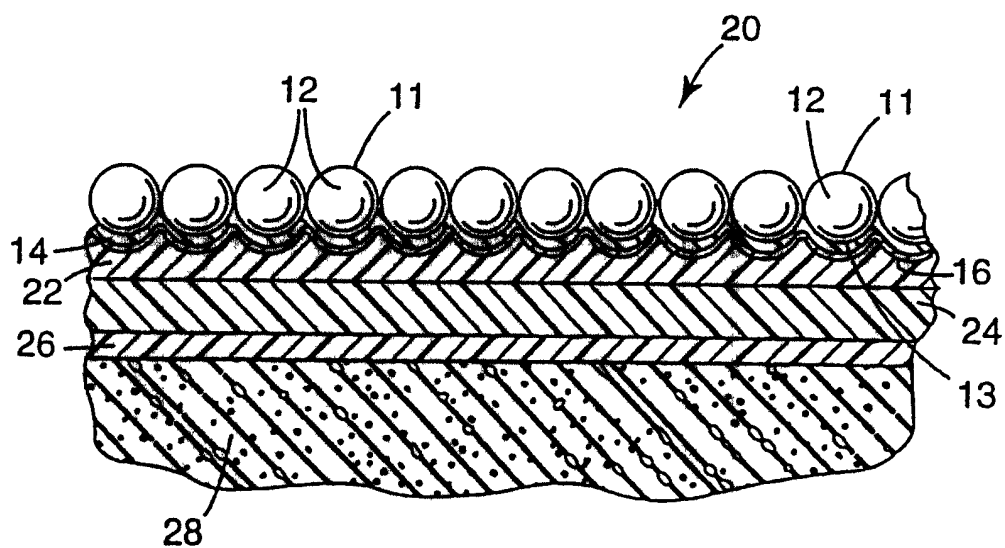


图 2

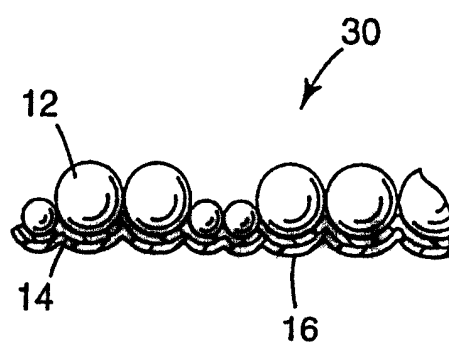


图 3

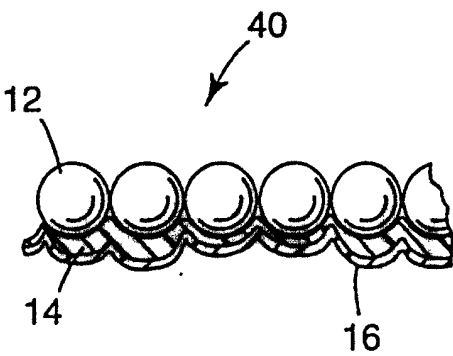


图 4

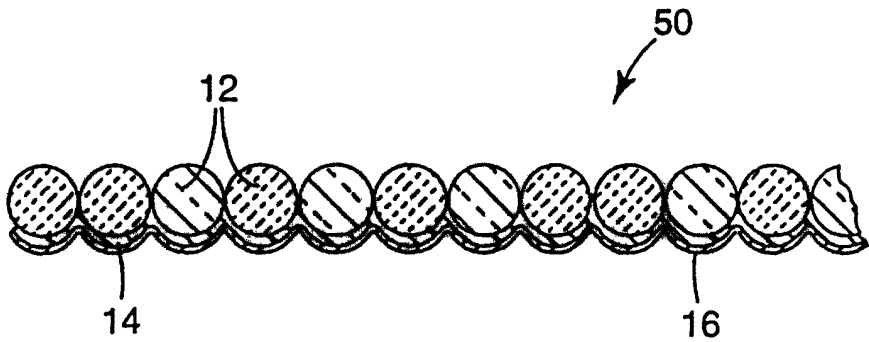


图 5

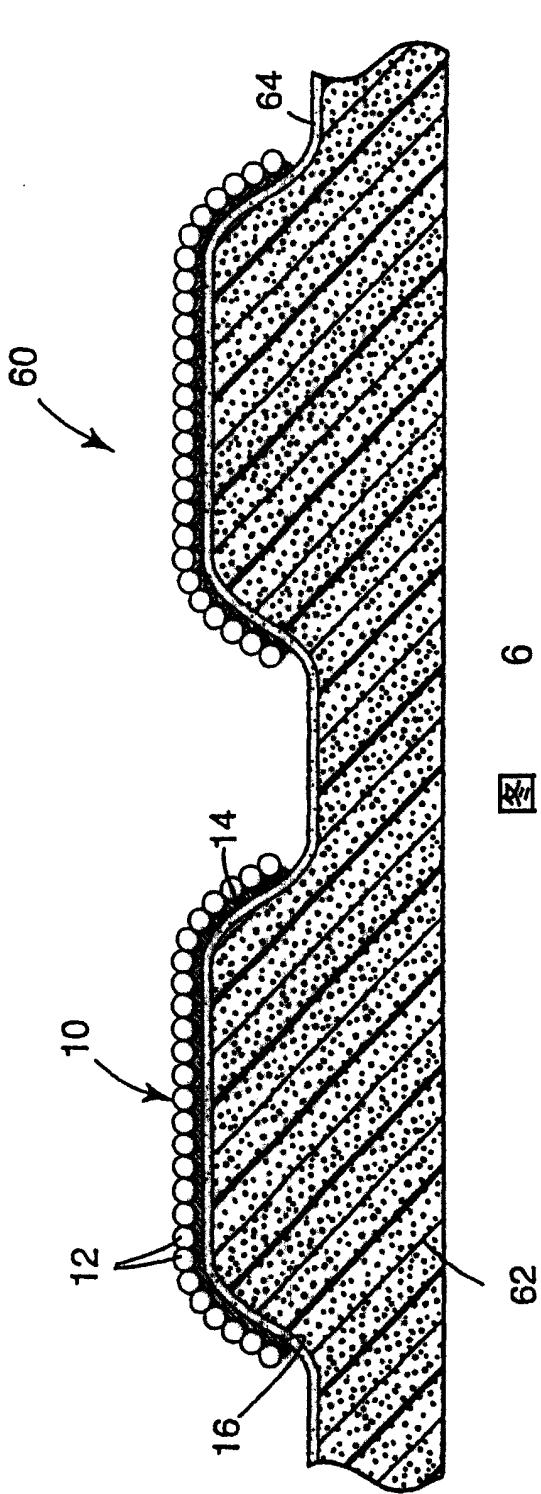


图 6

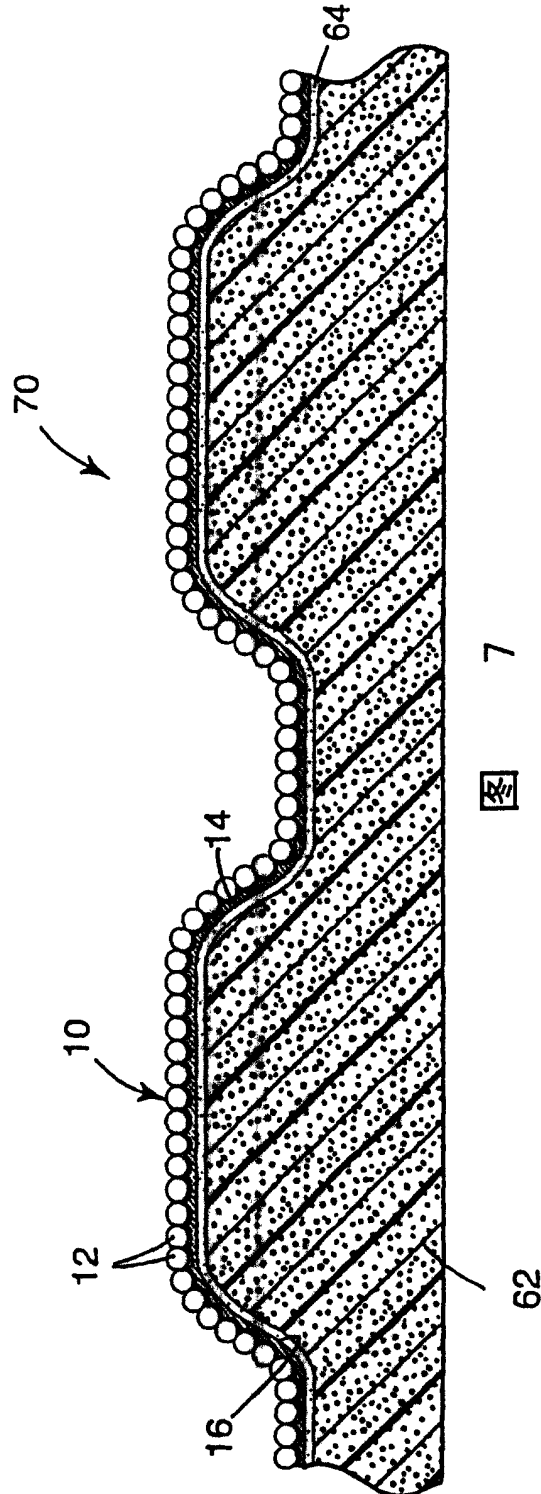


图 7

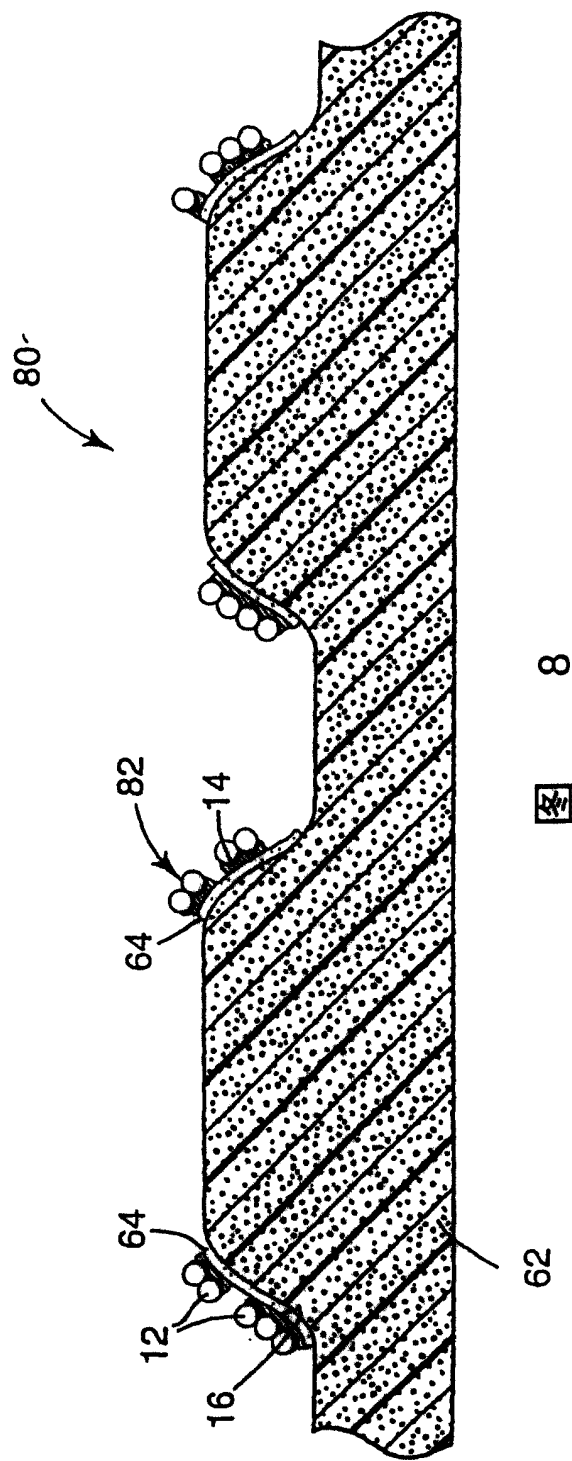


图 8