



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101946043 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 07

(21) 申请号 200880126659. 4
 (22) 申请日 2008. 12. 04
 (30) 优先权数据
 61/016, 191 2007. 12. 21 US
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2010. 08. 12
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/US2008/085462 2008. 12. 04
 (87) PCT申请的公布数据
 W02009/085550 EN 2009. 07. 09
 (73) 专利权人 3M 创新有限公司
 地址 美国明尼苏达州
 (72) 发明人 肯顿·D·巴德 马修·H·弗雷
 克里斯托弗·K·哈斯
 维维克·克里斯南
 (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
 责任公司 11219
 代理人 张爽 樊卫民

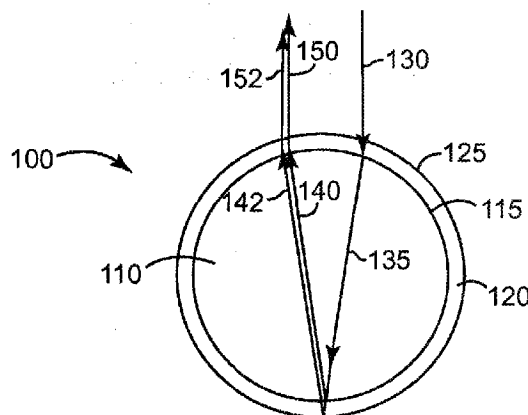
(51) Int. Cl.
G02B 5/128 (2006. 01)
E01F 9/04 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 GB 1477175 A, 1977. 06. 22,
 GB 1477175 A, 1977. 06. 22,
 US 5670227 A, 1997. 09. 23,
 CN 1829843 A, 2006. 09. 06,
 WO 2004106636 A1, 2004. 12. 09,
 审查员 刘鹤

权利要求书2页 说明书30页 附图4页

(54) 发明名称
 回射道路标记

(57) 摘要

本发明描述了道路标记, 该道路标记具有: 基底, 其具有第一主表面和第二主表面; 以及多个回射元件 (100), 其沿着基底的第一主表面设置并且各具有实心球芯 (110) 和覆盖在芯上的至少第一完整同心光学干涉层 (120)。在一些实施例中, 该道路标记的回射元件还包括: 第二完整同心光学干涉层, 其覆盖在该第一完整同心光学干涉层上。在另外其它实施例中, 该道路标记的回射元件还包括: 第三完整同心光学干涉层, 其覆盖在该第二完整同心光学干涉层上。



1. 一种道路标记,其包括:
基底,其具有第一主表面和第二主表面;和
多个回射元件,其沿着所述基底的第一主表面设置,所述回射元件各自包括:
实心球芯,其包括外芯表面,所述外芯表面提供第一界面;
至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面覆盖在所述外芯表面上,所述第一完整同心光学干涉层的外表面提供第二界面,所述光学干涉层具有最高至 1500nm 的光学厚度,所述道路标记为回射性的。
2. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其具有回射颜色,该回射颜色的色度坐标在 1931 年版 CIE 色度图上限定如下点,所述点位于描述 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射的线的 0.01 内。
3. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其中所述回射元件各自还包括:
第二完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面覆盖在所述第一完整同心光学干涉层的外表面上,所述第二完整同心光学干涉层的外表面提供第三界面。
4. 根据权利要求 3 所述的道路标记,其中所述第一完整同心光学干涉层和所述第二完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及上述两种或更多种的组合。
5. 根据权利要求 4 所述的道路标记,其中所述回射元件各还包括:
第三完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,所述内表面覆盖在所述第二完整同心光学干涉层的外表面上,所述第三完整同心光学干涉层的外表面提供第四界面。
6. 根据权利要求 5 所述的道路标记,其中所述第二完整同心光学干涉层和所述第三完整同心光学干涉层包含不同的材料,所述材料各自选自 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 ZnSe 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 以及上述两种或更多种的组合。
7. 根据权利要求 1 所述的道路标记,所述道路标记还包括设置在所述基底的第一主表面上的粘结剂,所述回射元件以对应于所述回射元件直径的 10% 和 90% 之间的深度嵌入所述粘结剂中。
8. 根据权利要求 7 所述的道路标记,其中所述粘结剂还包括填料粒子,该填料粒子选自珍珠颜料、珠光颜料、镜面颜料以及上述两种或更多种的组合。
9. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其中所述实心球芯的折射率为在 1.5 至 2.1 的范围内。
10. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其中所述实心球芯的折射率为在 2.0 至 2.6 的范围内。
11. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其中所述基底包括聚合物片材,所述聚合物片材包括基部和多个从所述基部延伸的突起,所述突起包括从所述基部延伸的侧表面和圆形的顶部表面,所述回射元件固定到所述基部上并且固定到所述突起的侧表面和顶部表面上。
12. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其中所述回射元件还包括其一部分,所述一部分由第二完整同心光学干涉层构成,所述第二完整同心光学干涉层具有内表面和外表面,所述内表面覆盖在所述第一完整同心光学干涉层的外表面上,所述第二完整同心光学干涉层

的外表面提供第三界面。

13. 根据权利要求 12 所述的道路标记,其中所述第一完整同心光学干涉层和所述第二完整同心光学干涉层包括选自二氧化硅和二氧化钛的不同材料。

14. 根据权利要求 12 所述的道路标记,其中所述回射元件包括其另一部分,所述另一部分具有所述第一完整同心光学干涉层和所述第二完整同心光学干涉层,并且还包括第三完整同心光学干涉层,所述第三完整同心光学干涉层具有内表面和外表面,所述内表面覆盖在所述第二完整同心光学干涉层的外表面上,所述第三完整同心光学干涉层的外表面提供第四界面。

15. 根据权利要求 14 所述的道路标记,其中所述第一完整同心光学干涉层、所述第二完整同心光学干涉层和所述第三完整同心光学干涉层包括二氧化硅和二氧化钛的交替层。

16. 根据权利要求 1、12 和 14 中任一项所述的道路标记,其中所述道路标记显示出增强的回射亮度。

17. 根据权利要求 16 所述的道路标记,其中所述道路标记显示出干涉增强的回射亮度,其中所述道路标记具有大于其它类似道路标记至少 1.3 倍的回射值系数,所述其它类似道路标记包括由其上具有没有完整同心光学干涉层的实心球芯组成的回射元件。

18. 根据权利要求 1、12 和 14 中任一项所述的道路标记,其中所述道路标记显示出回射颜色。

19. 根据权利要求 1 所述的道路标记,其中所述基底的第二主表面还包括适于将所述道路标记固定到道路上的粘合剂。

回射道路标记

[0001] 本发明涉及由回射元件构成的道路标记,该回射元件具有至少一个设置在实心球芯上的完整同心光学干涉层。

背景技术

[0002] “回射性”是指制品受到光束照射时以光源方向将该光线基本上反射回去的能力。回射道路标记是已知的,并用来标记路面及其它表面,以指示中心线和边缘线、人行横道、施工区等等。包括镶珠道路标记的镶珠回射制品一般包括固定到基底的至少一个主表面的多个透明的球形珠或回射元件。除了作为涂料或液体施加的制品外,镶珠道路标记还包括作为片材或带材施加的制品。在镶珠回射构造中,大体上准直光束(如来自汽车前灯的光束)进入珠的前表面、被折射并照射在珠背表面上或附近的反射器。可修整珠和反射器的光学特性,从而大量光束与入射光逆平行或几乎逆平行地返回。

[0003] 道路标记通常包括衍生自颜料的反射器。通过将颜料分散在粘结剂中,并将着色的粘结剂涂覆到包括多个回射元件层的背表面上,或通过直接将回射元件层部分嵌入着色的粘结剂中,可将颜料用作反射器。例如,反射颜料包括二氧化钛粒子、云母薄片、其它粉末等等。共形反射涂层也用于回射制品中,并且通常涂敷到平面构造的回射元件的背侧(如在回射元件和基底之间)。共形反射涂层包括金属薄膜,例如铝和银;以及电介质涂层,例如金属氟化物和硫化锌。由于高成本、金属着色性及其它因素,共形反射涂层用于道路标记常常视为不太理想。道路标记一般设计成看起来为均一的白色或单种均一的颜色,例如黄色。

[0004] 已知的是,具有被涂覆在实心球芯上的单个完整同心光学干涉层的回射元件用来产生隐蔽干扰色和逆向着色异常图案。术语“逆向着色异常(retrochromic)”是指当以回射模式观察时制品或其区域显示出反射颜色的能力,该反射颜色不同于当物体或区域在漫射光照中观察时所显示出的颜色。本技术领域也注意到单个完整同心光学干涉层的折射率对逆向着色异常颜色的饱和度和强度的影响。已有人提出,光学干涉层后的介质(如回射元件与基底或背衬之间)可在涂层与介质之间提供高的折射率对比界面。本技术领域提出,涂敷到已包括完整同心光学干涉层的回射元件的较厚涂层可用来通过固定界面的折射率差来调节干涉效果。本技术领域也注意到,所得的逆向着色异常图案可用于安全制品、装饰制品等等。

[0005] 虽然回射道路标记已经市售了一段时间并且已经普遍提高了技术发展水平,但对此类制品的回射性能的改进代表了长期未能满足的需求。

发明内容

[0006] 本发明通过为道路标记提供增强的回射性能和回射颜色而解决了本领域长期未能满足的需求。

[0007] 在一个方面,本发明提供道路标记,该道路标记包括:

[0008] 基底,其具有第一主表面和第二主表面;和

- [0009] 多个回射元件,其沿着该基底的第一主表面设置,该回射元件各自包括:
- [0010] 实心球芯,其包括外芯表面,该外芯表面提供第一界面;
- [0011] 至少第一完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,该内表面覆盖在外芯表面上,该第一完整同心光学干涉层的外表面提供第二界面。
- [0012] 在另一方面,该回射元件还包括:
- [0013] 第二完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,该内表面覆盖在第一完整同心光学干涉层的外表面上,该第二完整同心光学干涉层的外表面提供第三界面。
- [0014] 在又一方面,该回射元件还包括:
- [0015] 第三完整同心光学干涉层,其具有内表面和外表面,该内表面覆盖在第二完整同心光学干涉层的外表面上,该第三完整同心光学干涉层的外表面提供第四界面。
- [0016] 除非另外指明,否则用来描述本发明实施例的术语将以符合本领域的技术人员理解的方式来解释。为清楚起见,应将以下术语理解为具有本文示出的含义:
- [0017] “光”是指电磁辐射,其具有一种或多种在电磁光谱的可见光(即从约 380nm 至约 780nm)、紫外光(即从约 200nm 至约 380nm)和/或红外光(即从约 780nm 至约 100 微米)区域中的波长。
- [0018] 除非另外指明,否则“折射率”是指与钠黄 d 线相对应的 589.3nm 的波长以及 20°C 的温度下的折射率。术语“折射率”及其缩写“RI”在本文中可互换使用。
- [0019] “回射模式”是指照明和观察的特定几何学,其包括使制品受到光束的照射,并从基本上相同的方向(例如照明方向的 5 度、4 度、3 度、2 度或 1 度内)观察被照明的制品。回射模式可描述其中人们观察制品的几何形状或其中仪器测量制品反射率的几何形状。
- [0020] “回射亮度”是指物体或全体物体(例如回射元件或全体元件、或例如包括一种或多种回射元件的制品)以(或几乎以)其射来的方向返回入射光的效率。回射亮度涉及与入射在物体上的光强相对的从物体回射的光强。
- [0021] “回射系数”(Ra)是物体的回射亮度的标准测量,并可以坎德拉每平方米每勒克斯或 Cd/lux/m² 或 Cp1 的单位表示。这些以此类单位记录回射系数的单元和测量仪器采用光度函数加权回射亮度。光度函数描述人眼灵敏度与对光的波长的相关性,并且对于在大约 380 纳米和 780 纳米之间的波长为非零,因此限定电磁光谱的可见区域。
- [0022] “完整同心光学干涉层”或“光学干涉层”是指半透明或透明的涂层,其围绕并直接邻近珠芯的大致整个表面(即不仅表面的选择部分,例如仅背表面),或围绕并直接邻近另一内部完整同心光学干涉层的外表面,完整同心光学干涉层具有基本均一的厚度。
- [0023] “反射器”是指镜面材料或漫反射材料,其置于在回射制品中位于回射制品中回射元件的后面的焦点位置处或其附近。反射材料可为漫射光散射材料或金属材料,或产生一个或多个反射界面的一层或多层透明材料组分。
- [0024] 为清楚起见,在不止一个反射器存在于在回射制品中球形珠芯之后的焦点位置处或在其附近的实施例中,接触或最靠近珠外表面的材料被指定为“主反射器”。远离珠背表面的额外的反射器被指定为“辅助性反射器”。为了指定主反射器和辅助性反射器,直接相邻的电介质层叠堆被视为单个“反射器”。例如,包括珠的制品具有作为主反射器的完整同心光学干涉层,以及作为辅助性反射器的着色的粘结剂,该珠具有两层或多层完整同心光学干涉层且背表面嵌入着色的粘结剂中。

[0025] “区域”是指制品的连续部分。区域通常具有边界或在一般情况下是观察者可识别的。

[0026] 在考虑包括具体实施方式、附图和所附权利要求书的本公开的其余时，本领域的技术人员将更充分地理解本发明的范围。

附图说明

[0027] 本文的多张图未按比例绘制，但作为有助于实施例的说明而提供。在描述本发明的实施例时，参照了附图，在附图中，实施例的特征物用附图标记指示，且相同的附图标记指示相同的特征物，并且其中：

[0028] 图 1 为用于本发明的制品的回射元件的实施例的剖视图。

[0029] 图 2 为用于本发明的制品的回射元件的另一个实施例的剖视图。

[0030] 图 3 为用于本发明的制品的回射元件的又一个实施例的剖视图。

[0031] 图 4 为用于制备可用于本发明的制品的回射元件的示例性方法的流程图。

[0032] 图 5 为根据本发明的实施例的道路标记的剖视图，该道路标记具有其上带有隆起并且多个回射元件附连到其上的基片；和

[0033] 图 6 为图 5 中的道路标记的平面图。

具体实施方式

[0034] 本发明的制品包括道路标记，该道路标记包括具有一层或多层覆盖在实心球芯上的完整同心光学干涉层。包括一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件提供优于现有道路标记的若干优点，包括：增强的回射亮度；改善的日光外观；所需的具有无掺杂、无着色回射元件的黄色着色；以及改善的亮度保持。已经发现的是，回射元件与一层或多层完整同心光学干涉层一起使用提供了一种方便、低成本、有效的提供反射道路标记的手段，该反射道路标记显示出显著增强的回射亮度。

[0035] 本发明的制品包括道路标记，该道路标记包括回射元件。在一些实施例中，因为当以回射模式观察时，回射元件显示出某些颜色（如“隐蔽色”），所以本文所述的回射元件可以提供回射颜色。在一些实施例中，在没有产生颜色变化的情况下，本文所述的回射元件显示出增强的回射亮度。

[0036] 可测量针对入射光和反射光之间的各种角度（观察角度）的回射亮度，但不限于特定的角度范围。对于一些应用而言，在零度的返回角（与入射光逆平行）处需要有效的回射性。对于其它应用而言，在返回角的整个范围（例如从 0.1 度至 1.5 度）内需要有效的回射性。凡是可见光为用来照明物体的，通常利用回射系数 (Ra) 来描述回射亮度。

[0037] 可用于本发明的制品的回射元件各自包括具有涂敷到芯的一层或多层涂层的实心球芯，该一层或多层涂层各自形成围绕该芯的完整同心光学干涉层。第一光学干涉层或最内光学干涉层覆盖球芯的外表面。在一些实施例中，第二完整同心光学干涉层覆盖并邻近该第一完整同心光学干涉层或最内完整同心光学干涉层的外表面。在其它实施例中，第三完整同心光学干涉层覆盖并邻近该第二完整同心光学干涉层的外表面。尽管完整同心光学干涉层通常覆盖球芯的整个表面，但光学干涉层可以包括在不损害回射元件的光学性质的情况下穿透该层的小针孔或小碎片缺陷。

[0038] 在一些实施例中,回射元件可以包括额外的完整同心光学干涉层,各连续的光学层覆盖此前沉积的层(如第四同心的光学干涉层覆盖第三同心的光学干涉层;第五层覆盖第四层等)。“同心”意指覆盖在给定球芯上的每一个此类光学干涉层是其中心与芯的中心共享的球形外壳。

[0039] 将多种回射元件作为回射制品的组件包括在内就在本发明的范围内。如本文所述,并入此类制品的回射元件中的某些将包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件。其它回射元件可以包括在此类制品中,例如没有光学干涉层的回射元件。在一些实施例中,制品包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件的混合,其中一个回射元件与另一个回射元件或一组回射元件与另一组回射元件的构造、厚度和/或材料不相同。例如,对于一个回射元件与另一个回射元件,第一光学干涉层或最内光学干涉层的厚度的变化可以不止 25%。回射元件在一些实施例中可以包括一层同心的光学干涉层,在一些实施例中可以包括两层光学干涉层,在一些实施例中可以包括三层光学干涉层,在一些实施例中可以包括不止三层光学干涉层,以及在一些实施例中可以包括具有一层、二层、三层或更多层光学干涉层的回射元件的组合。在一些实施例中,上述的回射元件可以在制品中结合,回射元件没有光学干涉层和/或辅助性反射器等等。

[0040] 完整同心光学干涉层被涂敷到球芯,从而得到能够提供增强的回射亮度的回射元件。当置于制品中时,回射元件提供回射亮度,该回射亮度高于包括其它形式的回射元件等的相同制品的回射亮度。在一些实施例中,回射光的颜色与入射光的颜色相同或相似。例如,回射光显示出很少的或没有来自白色入射光的颜色改变。在另外其它实施例中,光学干涉层被涂敷到芯,从而当置于制品中时,回射元件提供回射颜色。在一些实施例中,回射元件设置在制品中,从而在制品或基底的表面上得到可分辨的图案,其中该图案在漫射光照下是不可见的,但当在回射模式下观察时则成为可见的。在一些实施例中,回射元件也可以用来增强制品的颜色,例如,其中回射元件提供回射颜色,该回射颜色匹配并可能加强制品在漫射光照下通常显现的颜色。

[0041] 当置于制品内时,在实心球芯上具有完整同心光学干涉层的回射元件在回射元件背面处生成两个光反射界面。涂层的厚度提供光学厚度,该光学厚度导致针对一种或多种波长的相长干涉或相消干涉条件,该一种或多种波长落在对应于可见光(大约 380 纳米至大约 780 纳米)的波长范围内。“光学厚度”是指涂层的物理厚度乘以其折射率。此类相长干涉或相消干涉条件是周期性地将光学干涉涂层的光学厚度增大至照明的相干长度。随着涂层厚度增加,当伴随着由在任一界面处或两个界面处均有的折射率变化的迹象引起的任何相转化,穿过涂层并再次返回的光程导致从这两个界面反射的光的两个分量的 2π 弧度的相位差时,首先将出现针对给定波长的相长干涉。随着厚度进一步增加,当相位差等于 4π 弧度时,将再次达到相同的相长干涉条件。为了进一步增加厚度,将会出现类似的行为。

[0042] 分隔相长干涉条件连续出现的厚度周期(即涂层厚度的增加,其导致从涂层两个表面反射的光束的给定波长(真空下)的标称地相同的干涉条件的重复)由真空下的波长的一半除以涂层的折射率来表明。随着涂层厚度从零纳米开始增加,给定干涉条件的每一次出现可被分配周期数(如 $n = 1, 2, 3, \dots$)。当用宽带光(包括许多波长的光,例如白光)照亮包括光学干涉层的回射元件时,一系列干涉效应表征不同波长的回射行为。当不止一层光学干涉层被涂敷到球芯时,这些光学现象变得更加复杂。

[0043] 已经发现的是,回射制品的回射颜色和亮度显示出周期性行为以及与增加的涂层厚度的互相依赖性,该回射制品包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件。随着干涉层中的一层或多层厚度增加,由一层或多层完整同心光学干涉层制成的回射元件或包括此类回射元件的制品显示出回射系数(Ra)的幅值振荡(如峰值和谷值)。在一些实施例中,在回射光没有产生颜色的情况下,白光照明实现高回射系数。在其它实施例中,随着产生有色的回射光,白光照明产生高回射系数。在一些实施例中,制品可包括回射元件区域,当在回射观察模式下观察时,所述回射元件区域提供在漫射照明下具有明显不同的外观和/或颜色以及在白光照明下以高回射系数具有回射颜色或不含回射颜色的多种显示和设计中的任一者。

[0044] 非激光灯(例如由白炽灯、气体放电灯或发光二极管产生的光)的相干长度限制了观察到强干涉效应的 n 的数值(并因此限制了总涂层厚度)。对于非激光灯而言,对与 $n = 10$ 或更大相对应的厚度而言,干涉效应往往会消失,并且在该厚度的大约一半处,干涉效应大大减小。对于局部嵌入具有大约1.55的折射率的粘合剂中,其空气暴露侧被照明并包括折射率约为2.4的单个完整同心光学干涉涂层的回射元件而言,在以适光方式加权的回射亮度中的五个峰值通过厚度范围从零纳米至高达大约600纳米的干涉涂层而确定。这些物理厚度值对应高达约1500nm的光学厚度。对于包括具有折射率为约1.4的单个完整同心光学干涉涂层的回射元件的制品而言,在以适光方式加权的回射亮度中的五个峰值通过与小于1700nm的光学厚度相对应的、范围从零纳米至高达大约1200纳米厚度的干涉涂层而确定。在一些实施例中,可见光干涉层包括光学厚度小于约1500nm的涂层。

[0045] 回射元件可以包括在制品(例如本文所述的回射道路标记)中的任何者的构造中。在此类制品的构造内,具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件可以与其它反射和/或回射材料(包括例如具有高折射率的未涂布的回射玻璃珠)结合。根据本发明的回射制品可以任选地包括一个或多个辅助性反射器,其中回射元件和辅助性反射器共同用来将入射光的部分以光源方向返回。在一些实施例中,合适的辅助性反射器是回射元件部分嵌入其中的漫射光散射着色的粘结剂。与简单地完成选择颜料和装填料来着色珠粘结剂时相对,当选择颜料种类和填充量来制备漫散射材料(例如大于75%的漫反射)时,着色的粘结剂是辅助性反射器。导致漫散射的颜料的实例包括二氧化钛粒子和碳酸钙粒子。

[0046] 在其它实施例中,合适的辅助性反射器包括回射元件被部分嵌入其中的镜面着色的粘结剂。镜面颜料的实例包括云母薄片、钛酸云母薄片、珠光颜料及珍珠颜料。

[0047] 在另外其它实施例中,合适的辅助性反射器是金属薄膜,其选择性地置于回射制品中的回射元件的后面。

[0048] 在又一个实施例中,合适的辅助性反射器是薄膜的电介质叠堆,其选择性地置于回射制品中的回射元件的后面。

[0049] 就回射制品(如道路标记)而言,其中回射元件的折射率在1.5和2.1之间,并且回射元件的前表面暴露于空气中,辅助性反射器可与回射元件的背侧相邻地放置。就回射制品而言,其中回射元件被接触其前表面的透明材料在其前表面上封闭,或在使用时被水在其前表面上覆盖,辅助性反射器可以在该回射元件的背表面的后面被间隔。

[0050] 在一些实施例中,本发明提供回射制品,为此,对辅助性反射器的需要是任选的。因此,使用具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件可提供增强的回射亮度,以及

与需要辅助性反射器或替代的主反射器的类似制品的制备成本相比,提供了降低的制备成本。此外,消除替代反射器或辅助性反射器可提高采用具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件制成的回射制品的环境光照外观和耐久性。

[0051] 不带辅助性反射器的回射制品通常包括部分嵌入透明(有色或无色)、非光散射、非反射的粘结剂(例如透明、无色的聚合物粘结剂)的多个回射元件,并且其中回射元件上入射的光的焦点位置在粘结剂内或在回射元件与粘结剂之间的界面处。在一些构造中,回射元件包括折射率为约 1.9 的微球体形式的球芯。回射元件部分嵌入透明、无色的粘结剂中,并且其前表面暴露于空气中,从而在回射元件背侧与粘结剂之间的界面附近提供焦点位置。已经注意到的是,一层或多层完整同心光学干涉层会增加回射系数(Ra)。

[0052] 包括折射率为约 1.9、但没有同心的光学干涉层、被嵌入透明丙烯酸酯粘合剂中的固体微球的制品通常在 -4 度的入射角和 0.2 度的观察角显示出大约 $8\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 的 Ra。低折射率(例如 1.4)或高折射率(如 2.2)的单个完整同心光学干涉层应用到微球分别将 Ra 增加到高达 $18\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 和高达 $30\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 。当如上所述置于制品中时,在微球芯上使用两层完整同心光学干涉层将 Ra 增加到大于约 $50\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 并高达约 $59\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 。当制备包括具有三层完整同心光学干涉层的微球的制品时,Ra 已增加到大于 $100\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 并高达 $113\text{Cd}/\text{lux}/\text{m}^2$ 。因此,本发明的回射元件以及用此类回射元件制备的制品在不存在辅助性反射器的情况下显示出可用水平的回射。

[0053] 参见附图,图 1 示出可用于本发明的回射元件 100 的第一实施例的剖视图。回射元件 100 包括透明、大致球形的固体芯 110,其具有提供第一界面的外表面 115。第一同心的光学干涉层 120 包括内表面,该内表面覆盖芯 110 的表面 115。同心的光学干涉层 120 在球芯 110 的整个表面 115 上形成基本上均一并完整的层,并且层 120 的外表面 125 提供第二界面。可以修整层 120 中的小瑕疵(如针孔和/或厚度小的起伏),只要此类瑕疵没有足以使元件不发生回射的尺寸或量。

[0054] 光在具有不同折射率(如具有至少 0.1 的折射率差)的材料之间的界面处反射。芯 110 与基本透明的第一光学干涉层 120 的折射率差在第一界面 115 处引起第一反射。第一光学干涉层 120 与任何接触第一光学干涉层 120 的背景介质(如真空、气体、液体、固体)的折射率差在第二界面 125 处引起第二反射。第一光学干涉层 120 的厚度及折射率的选择可导致两种反射,这两种反射以光学方式彼此干涉,从而得到不同于在不存在此类干涉的情况下以其它方式应该能观察到的回射颜色。对第一光学干涉层 120 的厚度和折射率的调节可避免两种反射的相消干涉,从而提供相长干涉,从而回射光不会具有不同的颜色。此外,调节光学干涉层的厚度及其折射率提供来自第一光学干涉层 120 的外表面 125 和固体芯 110 的表面 115 的反射的相长干涉,从而导致与回射元件相关的制品的更明亮的反射强度和增强的可见度。

[0055] 在一些实施例中,可能需要回射光颜色以在增强设计和/或制品的整体可见度的颜色中提供回射光,该制品包括多个类似元件 100 的回射元件。

[0056] 图 1 中的线 130 表示的入射光束指向回射元件 100。光大量透射穿过第一光学干涉层 120 并且进入芯 110。入射光 130 的一部分可以在第二界面 125 处或第一界面 115 处反射。回射可能由进入芯 110 并通过折射至少部分地聚焦到芯 110 的背部上的光线 130 的部分而引起。随着折射光 135 在芯 110 的背部处遇到第一界面 115,折射光 135 中的某些作

为反射光 150 被反射回去,该反射光最终从回射元件 100 作为以与入射光 130 基本上逆平行的方向可观察到的回射光 140 射出。类似地,聚焦光的另一个部分穿过第一光学干涉层 120 并作为反射光 142 在第二界面 125 处反射回去。回射元件 100 的外表面 125 形成第二界面,该第二界面直接暴露于回射元件 100 在其中设置的介质中(如气体、液体、固体或真空)。反射光 142 从元件作为以与入射光 130 基本上逆平行的方向可观察到的回射光 152 射出。未被反射的剩下的光全部穿过回射元件 100。在反射光 140 和反射光 142 之间继而在回射光 150 和回射光 152 之间的相消干涉可能引起在以回射模式下观察时观察到的回射元件颜色的变化。例如,来自入射白光的光谱中心波长的相消干涉或减除导致具有红紫色调(即逆向着色异常)的回射光。稍微较厚的光学干涉层减除了较长的波长,从而导致(例如)绿色或蓝绿色调。在一些实施例中,优化光学干涉层的厚度,以减除较长的波长,从而得到增强基底颜色或显露所需颜色(如黄色)的回射光。

[0057] 在材料间的界面处的光的反射取决于两种材料的折射率差。用于芯和光学干涉层的材料可以选自如本文所述的多种材料中的任何者。只要在芯 110 和第一光学干涉层 120 的折射率之间以及在第一光学干涉层 120 和回射元件旨在其中使用的介质之间保持足够的折射率差,所选择的材料就可以包括折射率高或折射率低中的任一者的材料。这些差值中的每一个应该为至少约 0.1。在一些实施例中,差值为至少约 0.2。在其它实施例中,差值为至少约 0.3,并且在另外其它实施例中,差值为至少约 0.5。第一光学干涉层 120 的折射率可以为大于或小于芯 110 的折射率中的任一者。一般来讲,对折射率的选择和对应的对所使用材料的选择将受接触旨在进行反射的区域中的外表面 125 的介质选择的影响。

[0058] 选择芯 110、第一同心的光学干涉层 120 及回射元件 100 旨在其中使用的介质的折射率,以控制回射元件的焦度和从界面 115 和 125 反射的强度。

[0059] 为了获得高水平的回射性,可以对芯 110 进行选择,以使其具有适用于进入介质(与回射元件的前表面相邻的介质)是空气的情况下的折射率。在一些实施例中,当进入介质为空气时,芯 110 的折射率在约 1.5 和 2.1 之间。在一些实施例中,芯 110 的折射率在约 1.8 和 1.95 之间。在另外其它实施例中,芯 110 的折射率在约 1.9 和 1.94 之间。在一些实施例中,回射元件 100 用于在湿润条件下在外露透镜构造中具有高回射性的制品中。在此类实施例中,可以对芯 110 进行选择,以使其具有通常在约 2.0 和约 2.6 之间的折射率。在其它实施例中,芯的折射率在 2.3 和 2.6 之间。在另外其它实施例中,芯的折射率在 2.4 和 2.55 之间。用于本发明制品(如道路标记)中的回射元件可以包括适用于干燥条件的回射元件以及适用于湿润条件的回射元件。在一些实施例中,粘结剂可以包括一种或多种颜料(例如漫散射或镜面颜料)形式的增强制品回射性的辅助性反射器。

[0060] 选择合适的芯 110 时,芯随后可以首先被材料涂覆,以形成第一完整同心光学干涉层 120。如本文所述,在一些实施例中,第一层 120 首先形成为同心涂层芯 110,并随后进一步被其它具有不同折射率的材料涂覆,从而得到第二、第三或更多完整同心光学干涉层,如本文进一步所述的。通过将回射元件 100 固定到基底或背衬上(例如通过将回射元件部分嵌入聚合物粘结剂或粘合剂中,从而得到可固定到另一制品或道路上的珠状基底),回射元件可以用作反射制品中的组件。在一些实施例中,辅助性反射器可以包括在制品的构造中。

[0061] 在一些实施例中,实心球芯的直径在从约 25 微米至约 500 微米的范围内。在一些

实施例中,芯的直径可大于约 500 微米。在另外其它实施例中,芯直径可以大于 1 毫米。

[0062] 在界面处反射的光可以在相转化或没有相转化的情况下被反射。穿过折射率较高的介质并在界面遇到具有折射率较低的介质的光将在没有相转化的情况下被反射。相比之下,穿过折射率较低的介质并在界面遇到折射率较高的介质的光束将在相转化的情况下被反射。因此,通过适当考虑芯 110 的折射率、第一同心光学干涉层 120 的折射率以及珠 100 在其中设置的介质中的折射率来选择光学干涉层 120 的厚度。

[0063] 在其它实施例中,提供包括不止一层完整同心光学干涉层的回射元件。参见图 2,示出了回射元件 200 的另一个实施例,并且现在将对其进行描述。回射元件 200 包括大体球形的透明实心球芯 210,该透明实心球芯在其上具有第一光学干涉层 212。芯 210 在与芯 210 的外表面重合的第一界面 216 处接触第一光学干涉层 212。第二同心光学干涉层 222 覆盖在第二界面 226 处的第一同心光学干涉层 212 上。层 222 具有外表面 224,该外表面形成回射元件 200 的最外表面。第一光学干涉层 212 和第二光学干涉层 222 的厚度基本上均一,并与球芯 210 同心。

[0064] 只要不同材料具有足够不同的折射率(如具有至少约 0.1 的折射率差),光就在用于回射元件 200 的材料之间的界面处反射。芯 210 和第一光学干涉层 212 的折射率差足以引起在第一界面 216 处的第一反射。类似地,第一光学干涉层 212 和第二光学干涉层 222 的折射率差足以引起在第二界面 226 处的第二反射。第二光学干涉层 222 和接触层 222 的任何背景介质(如真空、气体、液体、固体)的折射率差足以引起在回射元件 200 的第三界面 224 处的第三反射。对光学干涉层 212 和 222 的厚度和折射率的选择提供增强的回射光。

[0065] 当在制品中结合了多个回射元件 200 时,制品显示出增强的回射亮度。在一些实施例中,在白光照明下,对于某些波长,回射光可以彼此相消干涉,从而导致回射颜色,该回射颜色不同于在不存在此类干涉的情况下以其它方式能够观察到的颜色。

[0066] 再次参见图 2,入射光束由示为指向回射元件 200 的线 230 表示。光 230 在其进入芯 210 之前大量透射穿过第二光学干涉层 222 和第一光学干涉层 212。然而,入射光 230 的部分可以在第三界面 224 处、在第二界面 226 处或在第一界面 216 处反射。进入芯 210 的光 230 的部分通过折射而聚焦到芯 210 的相对侧上。折射光 235 在芯 210 背面处遇到第一界面 216,折射光 235 中的某些作为反射光 240 朝回射元件 200 的前部反射回去,在该回射元件的前部,以与入射光 230 基本逆平行的方向作为回射光 250 从回射元件射出。聚焦光的另一部分穿过光学干涉层 212,并作为反射光 242 在第二界面 226 处被反射回去。反射光 242 作为在与入射光 230 基本逆平行的方向行进的回射光 252 从回射元件射出。聚焦光的又一部分穿过第一光学干涉层 212 和第二光学干涉层 222,并作为反射光 244 在第三界面 224 处被反射回去,该反射光作为回射光 254 从回射元件 200 射出。光学干涉层 224 的外表面与回射元件 200 在其中设置的介质中(如气体、液体、固体或真空)形成第三界面。入射光的一部分不会被反射,但会全部穿过回射元件 200。

[0067] 相对于入射光(例如入射白光),在反射光 240、242、244 之间继而在回射光 250、252、254 之间的干涉可能引起回射光颜色的变化。例如,入射白光的光谱中心波长的减除导致具有红紫色调(即逆向着色异常)的回射光。稍微较厚的光学干涉层减除了较长的波长,从而导致(例如)绿色或蓝绿色调。当结合到制品中时,多个回射元件 200 可提供回射颜色,该回射颜色通过提供所需的颜色或设计来提高制品的外观效果。通过用不同材料的

光学干涉层 212 和 222 制备回射元件 200, 并通过选择这些材料的厚度和折射率, 从而上述回射光 250、252、254 彼此相消干涉, 可获得回射颜色效应。因此, 当在回射模式下观察时, 回射元件 200 提供回射光, 该回射光的颜色不同于在不存在相消干涉的情况下以其它方式能够观察到的颜色。

[0068] 在其它实施例中, 通过正确选择光学干涉层 212、222 的材料、厚度和折射率, 回射元件 200 可提供回射光 250、252、254, 这些光比来自 (例如) 未涂布的回射元件的回射光亮 (如具有较高的回射系数 (Ra))。当结合到制品中时, 多个回射元件 200 提供增强制品可见度的回射性能。反射光 240、242、244 之间继而回射光 250、252、254 之间的相长干涉引起回射光的亮度或强度的突发性增加。在一些实施例中, 可优化两层光学干涉层的涂层厚度, 从而当该层是硅石 / 二氧化钛的交替层时获得最多的回射, 并且芯包括测量直径为从约 30 μm 至约 90 μm 和折射率为大约 1.93 的玻璃珠。在此类实施例中, 当回射元件作为单层部分嵌入丙烯酸酯粘合剂中时, 厚度在约 95nm 和 120nm 之间并且通常为约 110nm 的二氧化硅的第一光学干涉层 212、厚度在约 45nm 和 80nm 之间并且通常为约 60nm 的二氧化钛的第二光学干涉层 222 已提供显著增大的回射系数 (Ra)。

[0069] 在材料之间的界面处的反射取决于两种材料的折射率差。用于芯和光学干涉层的材料可以选自如本文所述的多种材料中的任何者。只要在相邻的材料 (如芯 / 层 212 ; 层 212 / 层 222) 之间保持足够的折射率差, 并且只要芯提供所需的折射, 所选择的材料就可以包括折射率高或折射率低中的任一者的材料。芯 210 和第一光学干涉层 212 的折射率差、第一光学干涉层 212 和第二光学干涉层 222 的折射率差以及第二光学干涉层 222 和回射元件 200 的背侧旨在顶靠其放置的介质的折射率差应当各自为至少约 0.1。在一些实施例中, 相邻层之间的差值中的每一个为至少约 0.2。在其它实施例中, 差值为至少约 0.3, 并且在另外其它实施例中, 差值为至少约 0.5。光学干涉层 212 的折射率可以为大于或小于芯 210 中的任一者的折射率。在一些实施例中, 对折射率的选择和对应的对所使用材料的选择将由对介质的选择来决定, 该介质接触回射元件 200 的外表面, 以形成旨在进行反射的第三界面 224。

[0070] 如上所述, 对于具有被空气围绕的前表面和被折射率为约 1.55 的介质 (例如聚合物粘结剂) 围绕 (如嵌入其中) 的后表面、并被白光照射的完整同心被涂覆的回射元件而言, 以适光方式加权的反射光的净强度 (在一定程度上, 该净强度由回射光的精确逆平行光线随着其进入和离开回射元件时的透射和反射事件的顺序来确定) 对于给定的涂层材料和折射率值的理想的集可随着涂层厚度而有显著差别。以适光方式加权的反射光的净强度有系数至少为四的差别, 该反射光由通过两层 (例如在折射率为 1.93 的珠芯上的无定形二氧化硅、随后是无定形二氧化钛) 涂层确立的三个界面产生。对于涂层和厚度的某些选择, 相对于未涂布的珠形式的回射元件, 以适光方式加权的反射光的净强度可显著降低。

[0071] 当选择给定材料的单个干涉薄层 (例如 1.93RI 珠芯上的二氧化硅), 在两个反射界面中的每一个处导致一定折射率差时, 以适光方式加权的反射光的净强度根据涂层厚度可有系数至少为 6 的差别。以适光方式加权的反射光的净强度根据两层同心涂层的精确厚度可有系数至少为 12 的差别, 该反射光由通过两层 (例如在折射率为 1.93 的珠芯上的无定形二氧化硅和二氧化钛) 涂层确立的三个界面产生。

[0072] 在其它实施例中, 可以提供包括不止两层的光学干涉层的回射元件。参见图 3, 示

出了回射元件 300 形式的回射元件的另一个实施例,并且现在将对其进行描述。回射元件 300 包括大体球形的透明实心球芯 310,该透明实心球芯在其上具有第一光学干涉层 312。芯 310 在第一界面 316 处接触第一光学干涉层 312。第二同心光学干涉层 322 覆盖在第一同心光学干涉层 312 上。层 322 具有内表面,该内表面接触第一层 312 的外表面或最外表面 326,从而形成第二界面。回射元件 300 包括第三光学干涉层 327,该第三光学干涉层接触第二光学干涉层 322 的最外表面 324,从而得到第三界面。第三光学干涉层 327 包括外表面 328,该外表面形成回射元件 300 的最外表面并提供第四界面。第一光学干涉层 312、第二光学干涉层 322 和第三光学干涉层 327 的厚度基本上均一,并与球芯 310 同心。

[0073] 只要不同材料具有足够不同的折射率(如具有至少约 0.1 的折射率差),光就在用于回射元件 300 中的材料之间的界面处反射。芯 310 和第一光学干涉层 312 的折射率差足以引起在第一界面 316 处的第一反射。类似地,第一光学干涉层 312 和第二光学干涉层 322 的折射率差足以引起在第二界面 326 处的第二反射。第二光学干涉层 322 和第三光学干涉层 327 的折射率差足以引起在第三界面 324 处的第三反射。第三光学干涉层 327 和接触第三光学干涉层 327 的任何背景介质(如真空、气体、液体、固体)的折射率差足以引起在回射元件 300 的第四界面 328 处的第四反射。对光学干涉层 312、322 和 327 的厚度和折射率的选择提供回射光,该回射光增强包括回射元件 300 作为其一部分的制品的可见度。在一些实施例中,在白光照明下,对于某些波长,四种反射可以彼此相消干涉,从而导致逆向着色异常,其中回射光不同于在不存在此类干涉的情况下以其它方式能够观察到的颜色。

[0074] 再次参见图 3,入射光束 330 被示出为指向回射元件 300。光 330 被示出为在其进入芯 310 之前大量透射穿过第三光学干涉层 327、第二光学干涉层 322 和第一光学干涉层 312。然而,入射光 330 的部分可以在第四界面 328 处、在第三界面 324 处、在第二界面 326 处或在第一界面 316 处反射。光 330 进入芯 310 的部分通过折射而聚焦到芯 310 的相对侧上。折射光 335 遇到在芯 310 的背部处的第一界面 316,折射光 335 中的某些作为反射光 340 被朝回射元件 300 的前部反射回去,在该回射元件的前部,其作为回射光 350 在与入射光 330 基本逆平行的方向从回射元件射出。聚焦光的另一部分穿过光学干涉层 312,并作为反射光 342 在第三界面 326 处被反射回去。反射光 342 作为回射光 352 从回射元件 300 射出,该回射光以与入射光 330 基本上逆平行的方向传播。聚焦光的又一部分穿过第一光学干涉层 312 和第二光学干涉层 322,并且作为反射光 344 在第三界面 324 处被反射回去,该反射光作为回射光 354 从回射元件 300 射出。聚焦光的又一部分穿过第一光学干涉层 312、第二光学干涉层 322 和第三光学干涉层 327,并作为反射光 346 在第四界面 328 处被反射回去,该反射光作为回射光 356 从回射元件 300 射出。光学干涉层 327 的外表面与回射元件 300 在其中设置的介质中(如气体、液体、固体或真空)形成第四界面。入射光的一部分不被反射,但全部穿过回射元件 300。

[0075] 相对于入射光(例如入射白光),在反射光 340、342、344、346 之间继而在回射光 350、352、354、356 之间的干涉可能引起回射光的颜色变化。例如,入射白光的光谱中心波长的减除导致具有红紫色调(即逆向着色异常)的回射光。稍微较厚的光学干涉层减除了较长的波长,从而导致(例如)绿色或蓝绿色调。当结合到制品中时,多个回射元件 300 可提供逆向着色异常性质,该逆向着色异常性质通过提供隐蔽色、设计、消息等而提高制品的外观效果。通过用不同材料的光学干涉层 312、322 和 327 制备回射元件 300,并通过选择这些

材料的厚度和折射率,从而上述回射光 350、352、354、356 彼此相消干涉,可获得逆向着色异常效应。因此,当在回射模式下观察时,回射元件 300 提供回射光,该回射光的颜色不同于在不存在相消干涉的情况下以其它方式能够观察到的颜色。

[0076] 在其它实施例中,通过正确选择光学干涉层 312、322、327 的材料、厚度和折射率,回射元件 300 可提供回射光 350、352、354、356,这些回射光比来自(例如)未涂布的回射元件的回射光亮(如具有较高的回射系数(Ra))。当结合到制品中时,多个回射元件 300 提供增强制品可见度的回射性能。在反射光 340、342、344、346 之间继而在回射光 350、352、354、356 之间的相长干涉引起回射光亮度或强度的突发性增加。在一些实施例中,可优化三层光学干涉层的涂层厚度,从而当该层是二氧化硅/二氧化钛/二氧化硅的交替层时获得最大的回射性,并且芯包括测量直径为从约 30 μm 至约 90 μm 和折射率为大约 1.93 的实心玻璃珠。在此类实施例中,当回射元件作为单层被部分嵌入丙烯酸酯粘合剂中时,厚度在约 95nm 和 120nm 之间并且通常为约 110nm 的二氧化硅的第一光学干涉层 312、厚度在约 45nm 和 80nm 之间并且通常为约 60nm 的二氧化钛的第二光学干涉层 322 以及厚度在约 70nm 和 115nm 之间并且通常为约 100nm 的二氧化硅的第三光学干涉层 327 已提供显著增大的回射系数(Ra)。

[0077] 在材料之间的界面处的反射取决于两种材料的折射率差。用于芯和光学干涉层的材料可以选自如本文所述的多种材料中的任何者。只要在相邻材料(如芯 310/层 312;层 312/层 322;层 322/层 327)之间保持足够的折射率差,并且只要芯提供所需的折射,所选择的材料可以包括折射率高或折射率低中的任一者的材料。芯 310 和第一光学干涉层 312 的折射率差、第一光学干涉层 312 和第二光学干涉层 322 的折射率差、第二光学干涉层 322 和第三光学干涉层 327 的折射率差以及第三光学干涉层 327 和回射元件 300 的背侧旨在顶靠其放置的介质的折射率差应当各自为至少约 0.1。在一些实施例中,相邻层之间的折射率差中的每一个为至少约 0.2。在其它实施例中,折射率差为至少约 0.3,并且在另外其它实施例中,折射率差为至少约 0.5。光学干涉层 312 的折射率可以为大于或小于芯 310 的折射率中的任一者。在一些实施例中,对折射率的选择和对应的对所使用材料的选择将由对介质的选择而决定,该介质接触回射元件 300 的外表面,以形成旨在进行反射的第三界面 324。

[0078] 如上所述,对于具有被空气围绕的前表面和被折射率约 1.55 的介质(例如聚合物粘结剂)围绕(如嵌入其中)的后表面、并用白光照亮的完整同心涂布的回射元件而言,以适光方式加权的反射光的净强度(在一定程度上,该净强度由回射光的完全逆平行光线随着其进入和离开回射元件的透射和反射事件的顺序来确定)对于给定的涂层材料和折射率值的理想的集可随着涂层厚度而有显著差别。以适光方式加权的反射光的净强度有系数至少为四的差别,该反射光由通过三层(例如在 1.93 折射率珠芯上的无定形二氧化硅、然后是无定形二氧化钛、然后是无定形二氧化硅)涂层确立的四个界面产生。对于涂层和厚度的某些选择,相对于未涂布的珠形式的回射元件,以适光方式加权的反射光的净强度会显著降低。

[0079] 用作上述光学干涉层的涂层的合适材料包括提供透明涂层的无机材料。此类涂层往往会制备明亮、高度回射的制品。包括在上述无机材料内的是无机氧化物,例如 TiO_2 (折射率为 2.2-2.7) 和 SiO_2 (折射率为 1.4-1.5);和无机硫化物,例如 ZnS (折射率为 2.2)。

可利用技术中的任何者来应用上述材料。折射率相对高的其它合适的材料包括 CdS、CeO₂、ZrO₂、Bi₂O₃、ZnSe、WO₃、PbO、ZnO、Ta₂O₅ 和本领域的技术人员已知的其它材料。本发明中适用的其它低折射率材料包括 Al₂O₃、B₂O₃、AlF₃、MgO、CaF₂、CeF₃、LiF、MgF₂ 和 Na₃AlF₆。

[0080] 凡是本发明的涂布的回射元件拟用于不需要水不溶性的环境的，可以使用其它材料，例如为氯化钠 (NaCl)。另外，用其中层中的至少一者为有机涂层的多层同心涂布珠芯就在本发明的范围内。在一些实施例中，当其上支承的有机涂层及其它涂层拟从涂布的回射元件的前表面优选地移除时，使用一层或多层有机涂层是优选的。可能需要选择性地移除前表面涂层，从而当完整无缺并与背景聚合物粘结剂相邻时，获得其界面集合具有高反射性的涂层设计，但当这些正面的涂层被移除时，正面具有较低的反射性。

[0081] 在一些实施例的使用中，可移除光学干涉层中的一层或多层的部分，以暴露光学干涉层的下面或暴露芯的至少一部分。移除一层或多层光学干涉层中的部分可在回射元件的最初制备期间、将产品投入该领域前或在包括回射元件的产品已投放并用于终端使用后的稍后时间（如通过磨损而移除）进行。

[0082] 在一些实施例中，回射元件 300 用于在干燥条件下外露透镜构造中具有高回射性的制品中。在此类实施例中，回射元件 300 的实心球芯 310 的折射率通常在约 1.5 和约 2.1 之间。通常，当进入介质为空气时，芯 310 的折射率在约 1.5 与 2.1 之间。在其它实施例中，芯 310 的折射率在约 1.7 与约 2.0 之间。在其它实施例中，芯 310 的折射率在 1.8 和 1.95 之间。在其它实施例中，芯 310 的折射率在 1.9 和 1.94 之间。

[0083] 为了获得所需水平的回射性，可以对实心球芯 310 进行选择，以使其具有相对较高的折射率。在一些实施例中，芯的折射率为大于约 1.5。在其它实施例中，芯的折射率在约 1.55 和约 2.0 之间。在一些实施例中，芯 310 可以首先被低折射率材料（如 1.4-1.7）涂覆，以形成第一光学干涉层 312，然后被高折射率材料（如 2.0-2.6）涂覆，以形成第二光学干涉层 322。其后，可以利用低折射率材料（如 1.4-1.7）将第三光学干涉层 327 涂覆在第二光学干涉层上。回射元件 300 可以通过将回射元件固定到基底或背衬上而用作反射制品中的组件。在此类构造中，第三光学干涉层 327 通过（例如）聚合物粘合剂或粘结剂而固定到基底上。在上述制品的一些实施例中，可以通过（例如）使用着色的粘结剂来提供辅助性反射器，该着色的粘结剂包括漫散射或镜面颜料，以提高制品的反射性能和回射性。

[0084] 在其它实施例中，对实心球芯 310 进行选择，以使其具有相对高的折射率（如大于约 1.5）。在此类实施例中，固体芯 310 首先被高折射率材料（如 2.0-2.6）涂覆，以形成第一光学干涉层 312，然后被低折射率材料（如 1.4-1.7）涂覆，从而获得第二光学干涉层 322。其后，可以利用高折射率材料（如 2.0-2.6）将第三光学干涉层 327 涂覆在第二光学干涉层上。所得的回射元件 300 可以用作反射制品的组件，其中回射元件 300 被固定到基底或背衬上。在此类构造中，回射元件被固定到基底上，其中第三光学干涉层 327 被嵌入（例如）聚合物粘结剂中。在一些实施例中，粘结剂本身可采用提高制品回射性的漫散射或镜面颜料着色。

[0085] 回射元件的制备

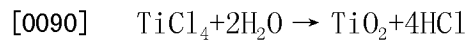
[0086] 可以利用透明珠的流化床和气相沉积技术方便经济地制备回射元件。通常，如本文所用，将气相材料沉积到多个珠的流化（即搅拌）床上的过程可共同地称为“气相沉积过程”，其中同心层由蒸气形式沉积在各自的透明珠的表面上。在一些实施例中，气相前体材

料在透明珠的附近混合,并就地进行化学反应,以将材料层沉积在透明珠的各自的表面上。在其它实施例中,材料以蒸气形式呈现,并在大致没有化学反应的情况下作为层而沉积在透明珠的各自的表面上。

[0087] 根据所使用的沉积过程,通常处于气相的前体材料(在基于反应沉积过程的情况下)或层材料(在基于非反应过程的情况下)与透明珠设置在反应器中。本发明有利地利用气相水解反应来将同心的光学干涉层(如金属氧化物层)沉积到各自的芯的表面上。此类过程有时被称为化学气相沉积(“CVD”)反应。

[0088] 有利地,使用低温、常压化学气相沉积(“APCVD”)法。此类过程不需要真空系统,并可提供高涂覆速率。由于在低温下(如通常远低于 300°C)能获得高度均一层的能力,基于水解的 APCVD(即其中水与反应前体反应的 APCVD)是最需要的。

[0089] 下面是示例性的基于气相水解的反应:



[0091] 在此示例性的反应中,水蒸汽和四氯化钛合在一起被视为金属氧化物前体材料。

[0092] 例如,在美国专利 No. 5, 673, 148 (Morris 等人)中描述可用的流化床气相沉积技术,该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0093] 良好的流化床可确保给定粒子和整个粒子群体都能形成均一层。为了形成覆盖透明珠的大致整个表面的基本上连续的层,透明珠悬浮在流化床反应器中。流化过程通常往往会有效地抑制透明珠的凝聚、实现透明珠和反应前体材料的均一混合、并提供更均一的反应条件,从而导致高度均一的同心的光学干涉层。通过搅拌透明珠,每一个组件的大致整个表面在沉积期间被暴露,并且组件和反应前体或层材料可以很好地混合,从而实现每一个珠的显著均一和完整的涂层。

[0094] 如果利用往往会凝聚的透明珠,希望采用流化辅助物,如少量的热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、商品名为“VOLAN”的甲基丙烯酸四氯化铬(得自 Zaclon, Inc. (Cleveland, Ohio))来涂覆透明珠。对此类辅助物的选择以及其可用量的选择可以由本领域的技术人员易于确定。

[0095] 一种用于使前体材料成为气相并将其添加到反应器的技术是将在本文中称为载气的气体(有利地为无活性气体)的气流在前体材料的溶液或纯净液体中鼓泡,然后添加到反应器中。示例性的载气包括氩气、氮气、氧气和/或干燥空气。

[0096] 用于具体应用的最佳载气流速通常(至少部分)取决于反应器内的温度、前体气流的温度、反应器内的组件搅拌程度以及所使用的具体前体,但可用的流速可以易于由常规优化技术来确定。有利地,用于将前体材料传送到反应器的载气的流速足以既搅拌透明珠、又将最佳量的前体材料传送到反应器中。

[0097] 参见图 4,示意性示出了制备回射元件的示例性方法。载气通过管线 402a 供气,并且气体通过水起泡器 404 鼓泡,以产生被引导通过蒸汽管线 408 的含有水蒸汽的前体气流。第二载气流通过管线 402b 供气,并且通过四氯化钛起泡器 406 鼓泡,以产生被引导通过管线 430 的含有四氯化钛的前体气流。管线 408 和 430 内的前体气流被传送到反应器 420 中。芯通过入口 410 进料到反应器 420 中,并且提供出口 400 从反应器 420 中移除回射元件 400。

[0098] 调节前体流速,从而获得沉积到未涂层珠上的足够速率,从而得到所需量及特征

的金属氧化物层。有利地,调节流速,使得反应腔中存在的前体材料的比例促进金属氧化物沉积在透明珠的表面处,其中在腔中其它位置最小程度地形成不连续(即自由漂浮的)金属氧化物粒子。例如,如果从四氯化钛和水来沉积二氧化钛层,则从每一个四氯化钛分子约八个水分子至每两个四氯化钛分子一个水分子之间的比例通常为合适的,其中每个四氯化钛分子约两个水分子是优选的。在这些条件下,有足够的水用来与四氯化钛中的多数反应,并且水中的多数被吸收到回射元件的表面上。高得多的比例往往会产生大量的未吸收的水,这样可能导致氧化物微粒而非所需的氧化物层的形成。

[0099] 在一些实施例中,前体材料具有足够高的蒸气压力,以便足够量的前体材料将被传送到反应器,用于以方便的速率既进行水解反应、又进行层沉积过程。例如,具有相对较高蒸气压力的前体材料通常提供比具有相对较低蒸气压力的前体材料更快的沉积速率,从而能够使用较短的沉积时间。前体源可以被冷却以降低蒸气压力,或被加热以增加材料的蒸气压力。后者会使加热管道或其它用来将前体材料传送到反应器的机构成为必需,以抑制源和反应器之间的冷凝。在许多情形下,前体材料在室温下将是纯净液体的形式。在一些情形下,前体材料可以用作可升华的固体。

[0100] 在一些实施例中,玻璃珠的涂层使用在低于约 300°C 并且通常低于约 200°C 的温度下能够经由水解反应而形成致密的金属氧化物涂层的前体材料。在一些实施例中,四氯化钛和 / 或四氯化硅以及水被用作前体材料。除了水和挥发性的金属氯化物之外,本发明的一些实施例还使用其它前体材料,例如为以下材料中的至少一者:金属醇盐(如异丙醇钛、硅乙醇、正丙醇锆)、烷基金属(如三甲基铝、二乙基锌)。可能有利的是,在涂布过程中同时使用若干前体。

[0101] 有利地,互相反应性的前体材料(如 TiCl_4 和 H_2O) 在添加到反应器之前不会混合,以抑制在传送系统内的过早反应。因此,可提供进入反应腔中的多股气流。

[0102] 气相沉积法包括基于水解的 CVD 和 / 或其它方法。在此类方法中,珠通常保持在适用于促进在珠上有效沉积和形成具有所需特性的同心光学干涉层的温度。增加进行气相沉积过程的温度通常产生较致密的所得的同心层,并保留较少的挥发性未反应前体。如果使用,溅射或等离子体辅助化学气相沉积过程经常需要最小程度地加热被涂布的制品,但通常需要真空系统,并且如果涂布颗粒物质(例如小玻璃珠),则可能会难于使用。

[0103] 通常,应当选择在足够低以便不会不期望地降解透明珠的温度下操作的沉积过程。因此,在低于约 300°C、更通常地低于约 200°C 的温度下利用基于水解的 APCVD 法而有利地实现光学干涉层的沉积。

[0104] 尤其需要由四氯化物沉积的二氧化钛层和二氧化钛 - 二氧化硅层,并且其在低温(如约 120°C 和约 160°C 之间)下通过 APCVD 而易于沉积。

[0105] 任何尺寸上稳定的、大体球形的透明珠可以用作在本发明中使用的同心涂布的回射元件的芯。只要其对可见光的一种或多种波长、通常所有波长都是基本透明的,则芯可以是无机芯、聚合芯或其它芯。在一些实施例中,芯的直径为从约 20 至约 500 微米。在其它实施例中,芯的直径为从约 50 至约 100 微米。也可以使用其它直径。

[0106] 本发明中适用的芯包含折射率为从约 1.5 至约 2.5 或更高的材料,有利地为包含二氧化硅的无机玻璃。在一些实施例中,芯的折射率为从约 1.7 至约 1.9。取决于具体预期应用以及同心光学干涉层的组分,芯也可以具有较低的折射率值。例如,由于钠钙硅(即窗

玻璃)的成本低并且可用性高,折射率低至约 1.50 的二氧化硅玻璃回射元件可以有利地用作芯。任选地,芯还可以包括着色剂。

[0107] 可以用作芯的示例性材料包括多种玻璃(如金属氧化物的混合物,例如 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O)中的任何者。在其它实施例中,芯可以包括固体的、透明的、非玻璃的、陶瓷的粒子,例如,在美国专利 No. 4,564,556(Lange)和 No. 4,758,469(Lange)中所述的粒子,这些专利的公开内容以引用方式全文并入本文。适用于用作本文中的芯的市售玻璃回射元件包括得自 Flex-O-Lite, Inc. (Chesterfield, Mo) 的玻璃回射元件。

[0108] 可用的示例性着色剂包括过渡金属、染料和/或颜料,并且通常根据与芯的化学组分的兼容性以及所使用的加工条件来选择。

[0109] 根据本发明在实践中使用的同心光学干涉层可以是任何透明的材料,该透明材料的折射率与支承该层的芯的折射率不同。在一些实施例中,同心光学干涉层应当足够光滑以便是光学透明的,而其也可以是粗糙的原因在于,光学干涉层不容易切片或剥片。

[0110] 在实施例中,同心光学干涉层包含金属氧化物。可用于同心光学干涉层的示例性金属氧化物包括二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、氧化锡、氧化锆、氧化铋及其混合氧化物。有利地,光学干涉层包括以下物质之一:二氧化钛、二氧化硅、氧化铝或其组合。在一些实施例中,使用二氧化钛和二氧化钛/二氧化硅层,这是因为其易于沉积以形成耐久层。

[0111] 可以从反应器中按序移除具有各种光学干涉层厚度和回射颜色的回射元件的部分。因此,通过将反应器装入大量的珠并在连续的涂布运行期间按序移除回射元件的部分,可以易于获得一个、两个、三个或更多个回射元件(多个回射元件各具有不同的回射颜色并共同包括逆向着色异常调色板)。

[0112] 在一个实施例中,层沉积的过程可以通过在回射模式下观察珠来监控,例如,通过使用逆向观察器(如在美国专利 No. 3,767,291(Johnson)和 No. 3,832,038(Johnson)中所述,这些专利的公开内容以引用方式并入本文)就地使用玻璃壁反应器或通过从反应器移除中的任一者来观察。可用于从本质上观察逆向着色异常珠和包含逆向着色异常珠的制品的逆向观察器也易于商购获得,例如 3M 公司(St. Paul, MN)的商品名为“3M VIEWER”的观察器。

[0113] 道路标记

[0114] 上述回射元件包括在回射道路标记的构造中,以增强(特别是在夜间或以其它方式影响可见度的条件下)道路标记的可见度。在此类制品中,回射元件是外露的透镜元件,其通常为球形成形,并且部分嵌入粘结材料或粘结剂中。在道路标记中,因为每一个回射元件直径的约 10%至约 90%在粘结剂的外表面之上延伸,所以回射元件可以以回射元件直径的约 10%至约 90%的深度嵌入粘结剂内,从而元件的一部分保持“暴露”。保护层(如斥水或防水涂层)可以任选地涂敷在嵌入的回射元件的暴露表面上,如在美国专利 No. 7,247,386 中所述涂层,该专利的公开内容以引用方式并入本文。

[0115] 适用于保持回射元件的粘结剂可以包括具有或没有任选的填料粒子的聚合物基质。可用的填料粒子包括如此前所述的反射材料,例如无机填料粒子(例如二氧化钛、滑石、碳酸钙和上述物质的组合)。其它可用的填料粒子包括珍珠、珠光及镜面颜料,例如钛酸盐云母粒子。可能需要填料粒子,其中用于道路标记的粘结剂起到分散入射光的作用,例如

为通过回射元件聚焦到粘结剂中的汽车前灯的光。在散射光随着其离开回射元件而通过折射被部分准直后,产生回射,导致其以与入射光方向几乎或完全逆平行的方向返回。观察到具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件增加了通过回射而返回的入射光部分。

[0116] 根据本发明的道路标记可以由可涂覆型液体粘结剂前体制成,该可涂覆型液体粘结剂前体具有上述的嵌入其中的回射元件。可涂覆型液体粘结剂前体可以涂敷到道路的表面,并在此后被硬化或固化,从而得到带有回射元件的固化材料的涂层,该回射元件具有嵌入粘结剂材料中的一层或多层完整同心光学干涉层。可涂覆型液体粘结剂前体可以是涂料,例如,类似于美国专利 No. 3, 645, 933 或美国专利 No. 6, 132, 132 或美国专利 No. 6, 376, 574 中所述的组合物。其它粘结剂材料可以适用于在根据本发明的道路标记的构造中使用,例如:热塑性塑料,如在美国专利 No. 3, 036, 928、美国专利 No. 3, 523, 029 和美国专利 No. 3, 499, 857 中所述的那些;两部分反应性粘结剂,其包括环氧树脂,如在美国专利 No. 3, 046, 851 和美国专利 No. 4, 721, 743 中所述;以及聚脲,如在美国专利 No. 6, 166, 106 中所述。在上述实施例中,在应用到交通路面(例如道路)之前,具有一层或多层同心光学干涉层的多个回射元件可以添加到粘结剂材料中,或在粘结剂已应用到道路之后并在其硬化、干燥或固化之前,回射元件可以应用到粘结剂材料。额外的组分可以包括在上述配方中,该配方包括上述填料、颜料(如镜面颜料)和反射金属片以及染料、着色剂、纤维材料、非织造材料、织造材料等。

[0117] 在一些实施例中,根据本发明的道路标记可以采用预形成的制品、片材或带的形式,该道路标记包括设置在背衬或基底的主表面上的回射元件,从而该制品、片材或带可以粘附到交通路面,例如道路等。在一些实施例中,粘合剂设置在与回射元件所处的侧相对的基底的主表面上。在一些实施例中,粘合剂可以首先应用到交通路面,并且制品、片材或带可以应用在粘合剂上,从而得到回射制品。如上所述,回射制品可以包括涂覆在回射元件上的保护层。回射元件可用于其中的代表性片材或带构造在(例如)美国专利 No. 4, 248, 932(Tung 等人)、美国专利 No. 4, 988, 555(Hedblom)、美国专利 No. 5, 227, 221(Hedblom)、美国专利 No. 5, 777, 791(Hedblom)、及美国专利 No. 6, 365, 262(Hedblom)中有所描述。道路标记可以包括相对平坦或无特征物的轮廓,或其可以包括具有一个或多个特征物的轮廓,从而得到独特的、有区别的并且有功能性的轮廓。

[0118] 参见图 5,示出了根据本发明的道路标记物 500 的一个实施例,并且将对其进行描述。描绘了道路标记 500 的横截面部分,并且其包括弹性聚合物片材 502,该弹性聚合物片材包括基部 504 和多个突起 506。突起 506 可以是片材 502 的一体部分(如图所示),其包括顶部表面 508 和侧表面 510。在一些实施例中,突起 506 的高度可以为大约 1.0mm 至 1.5mm,在一些实施例中为大约 1.1mm。基部 504 具有突起 506 从其延伸的前表面 512 以及在一些实施例中测量厚度为约 0.64mm 的底部表面 514。侧表面 510 在圆形的顶部 516 处遇到顶部表面 508。侧表面 510 在下部 518 处遇到前表面 512。侧表面 510 可以形成在前表面 512 与侧表面 510 的下部 518 的交叉处测得的大约 70° - 72° 的相对于基部 504 的角度。

[0119] 多个回射元件 519 沿着道路标记 500 的表面 508、510 和 512 设置,并且如本文所述,回射元件 319 的至少一部分包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件。回射元件 519 形成道路标记 500 的一体部分,从而沿着突起 506 的前表面 512、顶部表面 508

和侧表面 510 形成回射表面。背表面 514 可以固定到表面（例如道路等）上。粘合剂可以设置在底部表面 514 上，并且如果需要的话，可以包括稀松布层（机织物或非织造材料）。

[0120] 回射元件 519 通过粘结剂 520 固定到道路标记 500 的表面上，从而每一个回射元件 519 的一部分嵌入粘结剂 520 中，而每一个回射元件 519 的一部分在粘结剂的最外表面之上延伸。如在本文其它地方所述，可用的粘结剂可以选自多种粘结剂中的任何者，例如热固性粘结剂、热塑性粘结剂、压敏粘合剂等等。一些示例性的粘结剂包括（但不限于）脂肪族或芳香族的聚氨酯、聚酯、醋酸乙烯酯聚合物、聚氯乙烯、丙烯酸酯聚合物及其组合。对合适粘结剂的选择在本领域的技术人员的实践能力范围内。在一些实施例中，回射元件 519 可以直接嵌入突起 506 的表面中，并且可以不存在粘结剂 520 层。也可以在标记 500 的表面上沉积防滑颗粒，以增加抗滑力。

[0121] 包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件的道路标记（类似道路标记 500）显示出强于包括其它回射元件的类似制品的回射性。例如，就黄色道路标记带而言，具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件可以被设计用来增强回射光的黄色，并且相对于具有不包括同心光学干涉层的珠或芯的道路标记，增强了回射性。

[0122] 如本文所述，在一些实施例中，图 5 中的道路标记 500 的所有回射元件 519 包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件。在其它实施例中，仅回射元件 519 的一部分将具有一层或多层完整同心光学干涉层。在一些实施例中，回射元件 519 的一部分可以包括具有一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件，并且回射元件 519 的另一部分将包括没有光学干涉层的球芯。在另外其它实施例中，回射元件 519 的一部分将各自包括一层完整同心光学干涉层，而另一部分将包括两层完整同心光学干涉层和 / 或三层光学干涉层。其它实施例可以包括仅具有两层完整同心光学干涉层的回射元件 519。道路标记 500 的另外其它实施例可以包括仅具有三层完整同心光学干涉层的回射元件。本领域的普通技术人员将会知道，本发明的道路标记不限于一种形式的回射元件，只要道路标记包括回射元件，并且其中此类元件的至少一部分包括一层或多层完整同心光学干涉层。在一些实施例中，本发明的回射制品（例如制品 500）可包括回射元件的组合，该回射元件包括最适于在干燥条件（折射率从 1.5 至 2.1）下的回射性的元件以及在湿润条件（如折射率从 2.0 至 2.6）（如当制品暴露在雨或雪中时）下显示出回射性的元件。

[0123] 参见图 6，该图示出了道路标记 500 的俯视平面图，该道路标记具有设置在基部 504 上的多个突起 506，其中这些突起被设置成相对于道路标记 500 的边缘 524 以约 45° 的角度取向。该图示出了制品 500，“幅材横向”方向由附图标记 525A 表示并且“幅材纵向”方向由附图标记 525B 表示。“幅材横向”是指还未应用珠粘合的幅材部分的总体方向，并且“幅材纵向”是指此前已应用珠粘合的幅材部分的方向。突起 506 具有大体方形的轮廓，以便每一个突起 506 都具有四个侧表面（如图 5 中的表面 510），每一侧具有倾斜的顶部 516。在每一个突起 506 上的两个顶部 516A 被取向为面向幅材横向 525A 并且两个顶部 516B 被取向为面向幅材纵向 525B。在一些实施例中，顶部 516 的长度通常在约 2mm 与约 10mm 之间，在一些实施例中，在约 4mm 与约 8mm 之间，在一些实施例中，在约 5mm 与约 7mm 之间。

[0124] 使用具有一层或多层提供前表面和后表面高反射率的完整同心光学干涉层的回射元件可导致具有改善的亮度保留行为。当例如由于轮胎接触，包含此类回射元件的道路标记遭受磨损时，在回射元件的暴露表面上的同心光学干涉层中的一层或多层的损失会使

得回射亮度增加。此类回射元件的增强的回射性会至少部分补偿由于珠损失、弄脏等造成的亮度损失。

[0125] 包括一层或多层完整同心光学干涉层的珠可以为逆向着色异常或非逆向着色异常中的任一者，并且其还提供具有显著增强的回射亮度的道路标记。因此，可以在没有像常规用于制备黄色回射光的回射元件那样上涂料或着色的情况下，制备具有基本白色回射的亮标记或具有（例如）黄色回射的亮标记。

[0126] 包括一层或多层完整同心光学干涉层的回射元件可以用来制备具有改善的日光外观的道路标记。例如，含云母的颜料可以产生回射亮度，该回射亮度大于白色二氧化钛颜料的回射亮度。然而，包括含云母的颜料的道路标记会更贵，并且在日光下显示出无光泽或褪色的外观。本发明的道路标记包括实施例，该实施例包括涂布的珠和二氧化钛颜料，从而使回射亮度至少等于具有含云母的颜料的类似构造，并且显示出优于含云母的颜料制品的钛酸盐制品的清晰日光外观特征。

[0127] 下面的非限制性实例说明了本发明的具体实施例。

[0128] 实例

[0129] 使用下面的标准工序。

[0130] 工序 A：回射元件的制备

[0131] 通过利用类似于美国专利 No. 5, 673, 148 (Morris 等人) (其公开内容以引用方式并入本文) 中描述的常压化学气相沉积方法 (APCVD) 将金属氧化物 (二氧化钛或二氧化硅) 涂层沉积在透明珠芯上，来形成具有完整同心光学干涉层的回射元件。反应器的内径为 30mm。透明珠芯的初始加料重 60g。对于二氧化硅涂层而言，反应温度被设置在 40°C，而利用 140°C 的反应温度来沉积二氧化钛涂层。通过将反应器浸入保持恒温的加热油浴中来控制所需的反应温度。用通过玻璃粉反应器基部引入反应器中的氮气流来流化珠床。一旦实现了满意的流化，就利用穿过水起泡器的氮气载气流将水蒸汽通过基部玻璃粉引入反应器中。通过使氮气载气穿过包含纯净液态前体的起泡器，并将蒸发的化合物通过向下延伸进流化珠床的玻璃管引入反应器中，来蒸发金属氧化物前体化合物 (SiCl₄ 或 TiCl₄)。

[0132] 对于具有多层涂层的回射元件而言，通过重复每一个额外的完整同心光学干涉层的工序来沉积额外的层。

[0133] 载有反应物的载气的流速以及二氧化硅和二氧化钛涂层的反应温度记述在表 1 中。

[0134] 表 1

	反应温度 (°C)	前体	前体起泡器流速 (cc/min)	水起泡器流速 (cc/min)	外加氮气流速 (cc/min)
[0135] SiO ₂	40	SiCl ₄	40	600	500
TiO ₂	140	TiCl ₄	600	600	500

[0136] 在某些情况下，通过改变涂层时间来制备不同涂层厚度的样品。这是通过在不同时间从反应器中移除少量的回射元件来实现的。通过在已知涂层沉积时间破碎从反应器中采样的某些同心涂布的玻璃回射元件，并用扫描电子显微镜检查破碎小块以直接测量涂层

厚度,来确定涂布速率。其后,由已知涂布时间和涂布速率来计算同心涂层的厚度。约 2nm/min 的涂布速率通常用于二氧化硅涂层,而约 5nm/min 的涂布速率通常用于二氧化钛涂层。

[0137] 工序 B:补片亮度

[0138] 回射亮度的测量包括回射元件层的回射系数 (Ra) 的“补片亮度”测量。进行透光的补片亮度以及白色补片亮度测量。透光的补片亮度结果在本文被表示为“Ra(CP)”,而白色补片亮度结果被表示为“Ra(WP)”。在任一种情况下,通过将回射元件洒在胶带上并将该构造置于回射亮度计下来制备回射元件层。对透光的补片亮度而言,通过将回射元件部分嵌入透明胶带 (3M Scotch 375 Clear Tape) 中,并将该胶带置于一张具有暗(黑色)背景的纸张的顶部,来制备样品构造。通过将回射元件部分嵌入其中粘合剂用二氧化钛着色以赋予白色的胶带中,制备白色补片亮度样品构造。回射元件通常是被嵌入的,从而 < 50% 的回射元件直径陷入粘合剂中。对于补片亮度构造中的每一个而言,在 -4.0 度的入射角和 0.2 度的观察角处测得,以 $\text{Cd}/\text{m}^2/\text{lux}$ 为单位的 Ra 根据 Procedure B of ASTM Standard E 809-94a 中确立的工序而确定。用于这些测量的光度计在 U. S. Defensive Publication No. T987, 003 中有所描述。

[0139] 工序 C:颜色测量

[0140] 回射颜色或逆向着色异常效果是通过利用光学光度计(由 Tec5AG(Oberursol, Germany) 市售的具有 MCS UV-NIR 光度计、50 瓦卤素光源和分叉光纤探针的 MultiSpec Series System) 测量色彩坐标而量化。同心涂布的回射元件部分嵌入市售的胶带 (3M Scotch 375 Clear Tape) 中。嵌入的回射元件以约 5mm 的距离置于光纤探针下,并且利用黑色背景在 300nm-1050nm 的波长范围下进行光谱测量。前表面镜被用作参照,并且所有测量值被标准化。色度坐标利用 (Tec5 AG(Oberursol, Germany) 市售的带有彩色模块的 MultiSpec®Pro 软件) 由反射谱计算。测量根据某些比较例和某些如本文指定实例而制备的回射元件的色彩坐标。参见 CIE 色度图 (1931 年版) 以及标准黑体曲线。黑体曲线穿过大约 4800K 与 7500K 之间的白色。在这些温度下的对应色彩坐标是 (0.353, 0.363) 和 (0.299, 0.317)。从回射元件进行的测量显示在 4800K 与 7500K 之间黑体辐射曲线的 0.01 内的回射线中很少或没有可视色。应当注意, (x, y) 坐标对应对原始坐标 (1931) 的 10 视场度 (1964) 的修订。CIE 表和黑体辐射曲线在 Zukauskas 等人的 Introduction to Solid State Lighting, John Wiley and Sons (2002); Chapter 2 (Vision, Photometry, and Colorimetry), pp. 7-15 (《固态照明简介》(John Wiley and Sons) (2002 年); 第 2 章 (视觉、光度测定、及比色法) 第 7-15 页) 中有所描述。

[0141] 比较例 1 和实例 2-44

[0142] 用于比较例 1 和实例 2-44 的制备过程中的珠芯在本文中被称为 I 型珠芯,该 I 型珠芯为透明玻璃珠,所述透明玻璃珠的折射率为约 1.93、平均直径为约 60 μm 以及 42.5 重量%的 TiO_2 、29.4 重量%的 BaO 、14.9 重量%的 SiO_2 、8.5 重量%的 Na_2O 、3.3 重量%的 B_2O_3 和 1.4 重量%的 K_2 的近似组分。比较例 1 是未涂布的 I 型珠芯。根据以上的工序 A 制备实例 2-44,以具有单个完整同心干涉涂层。对于实例 2-25 而言,单个完整同心干涉层是二氧化硅,而实例 26-44 具有二氧化钛的单个完整同心干涉层。用珠芯制备的透光的补片构造的涂布时间、计算出的涂层厚度和回射亮度 (Ra) 被记录在表 2 中。

[0143] 表 2

[0144]

样品	涂层材料	涂布时间 (min)	估计的涂层厚度 (mm)	Ra (CP)
比较例 1	无	未涂布	未涂布	7.7
实例 2	SiO ₂	18	36	9.76
实例 3	SiO ₂	22	44	10.5
实例 4	SiO ₂	26	52	11.7
实例 5	SiO ₂	31	62	12.8
实例 6	SiO ₂	34	68	13.5
实例 7	SiO ₂	37	74	14.4
实例 8	SiO ₂	40	80	15.1
实例 9	SiO ₂	44	88	16.1
实例 10	SiO ₂	48	96	17
实例 11	SiO ₂	52	104	17.5
实例 12	SiO ₂	55	110	17.1
实例 13	SiO ₂	58	116	17
实例 14	SiO ₂	61	122	15.3
实例 15	SiO ₂	63	126	14.7
实例 16	SiO ₂	65	130	13.2
实例 17	SiO ₂	67	134	12.3
实例 18	SiO ₂	69	138	11.1
实例 19	SiO ₂	71	142	10.2
实例 20	SiO ₂	73	146	9.3
实例 21	SiO ₂	76	152	8.6
实例 22	SiO ₂	78	156	8.2
实例 23	SiO ₂	81	162	8.16
实例 24	SiO ₂	84	168	8.55
实例 25	SiO ₂	88	176	9.3
实例 26	TiO ₂	6	30	18.5
实例 27	TiO ₂	10	50	26.7
实例 28	TiO ₂	13	65	30.1
实例 29	TiO ₂	19	95	27.9
实例 30	TiO ₂	22	110	22.7
实例 31	TiO ₂	26	130	13.9
实例 32	TiO ₂	30	150	16.1
实例 33	TiO ₂	32	160	17.5
实例 34	TiO ₂	38	190	21.3
实例 35	TiO ₂	40	200	21.1
实例 36	TiO ₂	42	210	17.9
实例 37	TiO ₂	45	225	17.7
实例 38	TiO ₂	48	240	17.8
实例 39	TiO ₂	50	250	18.1
实例 40	TiO ₂	53	265	17.7
实例 41	TiO ₂	55	275	18.4
实例 42	TiO ₂	58	290	17.6
实例 43	TiO ₂	60	300	18.6
实例 44	TiO ₂	65	325	18.6

[0145] 根据工序 C, 估计比较例 1 和实例 6、9、11 和 13 的回射颜色。表 2A 列出了色彩坐标、观察到的颜色、与 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射曲线的距离以及 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射曲线上最近点的坐标。符号“L/N”表示很少或没有颜色被观察到。

[0146] 表 2A

[0147]

样品	色度坐标测量 (x, y)	观察到的 颜色	与 4800K 和 7500K 之间 的黑体辐射曲线的距离	黑体曲线上的最近点 (x, y), 4800K 和 7500K 之间
比较例 1	0.327, 0.34	L/N	0.0018	0.326, 0.341
实例 6	0.318, 0.334	L/N	0.0004	0.318, 0.334
实例 9	0.331, 0.346	L/N	0.0012	0.332, 0.347
实例 11	0.341, 0.355	L/N	0.001	0.342, 0.355
实例 13	0.344, 0.356	L/N	0.0007	0.344, 0.357

[0148] 实例 45-69

[0149] 实例 45-69 使用 I 型珠芯。根据工序 A 来制备涂布的回射元件, 从而涂布的回射元件包括两层同心的光学干涉层。利用由二氧化硅的内部或第一光学干涉层以及二氧化钛的外部或第二光学干涉层涂覆的 I 型珠芯, 来制备实例 45-60。由 I 型珠芯制备实例 61-69, 并且用二氧化钛的内部或第一光学干涉层以及二氧化硅的外部或第二光学干涉层进行涂覆。透光的补片构造的涂层材料、厚度及回射亮度 (Ra) 被记述在表 3 中。

[0150] 表 3

[0151]

实例	内层涂层材料	估计的内层厚度 (nm)	外层涂层材料	估计的外层厚度 (nm)	Ra (CP)
45	SiO ₂	110	TiO ₂	30	46.1
46	SiO ₂	110	TiO ₂	50	56.4
47	SiO ₂	110	TiO ₂	60	58.4
48	SiO ₂	110	TiO ₂	80	56.7
49	SiO ₂	110	TiO ₂	100	56.6
50	SiO ₂	110	TiO ₂	125	51
51	SiO ₂	110	TiO ₂	150	42
52	SiO ₂	110	TiO ₂	165	35.2
53	SiO ₂	110	TiO ₂	180	32.7
54	SiO ₂	110	TiO ₂	200	35.9
55	SiO ₂	110	TiO ₂	215	41.7
56	SiO ₂	40	TiO ₂	50	31.2
57	SiO ₂	40	TiO ₂	75	42.4
58	SiO ₂	40	TiO ₂	100	44.4
59	SiO ₂	40	TiO ₂	125	28.5
60	SiO ₂	40	TiO ₂	135	27.1
61	TiO ₂	60	SiO ₂	40	40.1
62	TiO ₂	60	SiO ₂	50	45.4
63	TiO ₂	60	SiO ₂	60	49.4
64	TiO ₂	60	SiO ₂	70	51.6
65	TiO ₂	60	SiO ₂	80	51.3
66	TiO ₂	60	SiO ₂	90	47.1
67	TiO ₂	60	SiO ₂	100	43.8
68	TiO ₂	60	SiO ₂	110	37.4
69	TiO ₂	60	SiO ₂	120	26.1

[0152] 根据工序 C, 估计实例 45、47、49、50、52、54 和 55 的回射颜色。表 3A 列出了色彩坐标、观察到的颜色、与 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射曲线的距离以及 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射曲线上的最近点的坐标。符号“L/N”表示很少或没有颜色被观察到。

[0153] 表 3A

实例	色度坐标测量 (x, y)	观察到的 颜色	与 4800K 和 7500K 之间的 黑体辐射曲线的距离	黑体曲线上的最近点 4800K 和 7500K 之间的 (x, y)
45	0.322, 0.347	L/N	0.0068	0.326, 0.341
47	0.343, 0.358	L/N	0.0017	0.344, 0.357
[0154] 49	0.365, 0.382	淡黄色	0.0225	0.353, 0.363
50	0.384, 0.393	黄色	0.0431	0.353, 0.363
52	0.34, 0.312	紫色	0.0314	0.32, 0.336
54	0.292, 0.332	淡蓝色	0.0158	0.302, 0.320
55	0.313, 0.363	淡绿色	0.0248	0.33, 0.345

[0155] 实例 70-80

[0156] 实例 70-80 使用 I 型珠芯以及与用于制备实例 1-44 相同的涂层材料。涂布的回射元件是根据工序 A 而制备的,使得实例 70-80 包括三层完整同心干涉层。透光的补片构造的涂层材料、厚度及回射亮度 (Ra) 被记录在表 4 中。

[0157] 表 4

实例	内层	内层厚度(nm)	第二层	第二层厚度 (nm)	外层	外层厚度 (nm)	Ra (CP)
70	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	32	63
71	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	52	79.1
72	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	72	102
73	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	92	113
[0158] 74	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	98	113
75	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	106	109
76	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	112	102
77	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	116	95.1
78	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	10	24
79	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	20	26.9
80	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	36	31.1

[0159] 根据工序 C,估计实例 70 和 72-75 的回射颜色。表 4A 列出了色彩坐标、观察到的颜色、与 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射曲线的距离以及 4800K 和 7500K 之间的黑体辐射曲线上最近点的坐标。符号“L/N”表示很少或没有颜色被观察到。

[0160] 表 4A

[0161]

实例	色度坐标测量 (x, y)	观察到的 颜色	与 4800K 和 7500K 之间 的黑体辐射曲线的距离	黑体曲线上的最近点 4800K 和 7500K 之间的 (x, y)
70	0.332, 0.352	L/N	0.0042	0.334, 0.348
72	0.341, 0.372	淡黄色	0.0138	0.35, 0.362
73	0.371, 0.394	黄色	0.036	0.353, 0.363
74	0.385, 0.399	黄橙色	0.0487	0.353, 0.363
75	0.4, 0.394	橙色	0.057	0.353, 0.363

[0162] 比较例 81 和实例 82-104

[0163] 比较例 81 和实例 82-104 分别以与比较例 1 和实例 2-15 及 45-53 相同的方式来制备。观察并记录这些涂布的回射元件样品的回射颜色。观察到的回射颜色由通过 (3M 公司 (St. Paul, Minnesota) 以商品名“3MVIEWER”市售的) 逆向观察器的观察来确定。回射元件层部分嵌入聚合物粘结剂 (3M Scotch 375 Clear Tape) 中, 以确定透光的补片亮度。表 5 概括了样品的构造、观察到的回射颜色和透光的补片亮度。

[0164] 表 5

样品	内层	内层厚度 (nm)	外层	外层厚度 (nm)	Ra (CP)	透光的补片构造的回射颜色
比较例 81	未涂布	未涂布	未涂布	未涂布	7.7	L/N
实例 82	SiO ₂	36	无	0	9.76	L/N
实例 83	SiO ₂	44	无	0	10.5	L/N
实例 84	SiO ₂	52	无	0	11.7	L/N
实例 85	SiO ₂	62	无	0	12.8	L/N
实例 86	SiO ₂	68	无	0	13.5	L/N
实例 87	SiO ₂	74	无	0	14.4	L/N
实例 88	SiO ₂	80	无	0	15.1	橙色
实例 89	SiO ₂	88	无	0	16.1	锈色
实例 90	SiO ₂	96	无	0	17	紫色
实例 91	SiO ₂	104	无	0	17.5	紫色
实例 92	SiO ₂	110	无	0	17.1	蓝紫色
实例 93	SiO ₂	116	无	0	17	蓝色
实例 94	SiO ₂	122	无	0	15.3	蓝色
实例 95	SiO ₂	126	无	0	14.7	蓝绿色
实例 96	SiO ₂	110	TiO ₂	30	46.1	L/N
实例 97	SiO ₂	110	TiO ₂	50	56.4	L/N
实例 98	SiO ₂	110	TiO ₂	60	58.4	L/N
实例 99	SiO ₂	110	TiO ₂	80	56.7	L/N
实例 100	SiO ₂	110	TiO ₂	100	56.6	乳黄色
实例 101	SiO ₂	110	TiO ₂	125	51	黄色
实例 102	SiO ₂	110	TiO ₂	165	35.2	红色
实例 103	SiO ₂	110	TiO ₂	180	32.7	紫色
实例 104	SiO ₂	110	TiO ₂	215	35.9	紫色

[0165]

[0166] *L/N- 在回射中很少或没有颜色观察到

[0167] 比较例 105 和实例 106-110

[0168] 对若干上述涂布的回射元件样品的白色补片亮度进行测量。表 6 概括了这些样品的涂布的回射元件的构造以及白色补片亮度。

[0169] 表 6

[0170]

样品	如实例中 地涂布	层序	外层涂层材料	估计的外层厚度 (nm)	Ra (WP)
比较例 105	1	无	未涂布	未涂布	18.1
实例 106	11	SiO ₂	SiO ₂	104	23.6
实例 107	28	TiO ₂	TiO ₂	150	40.1
实例 108	47	SiO ₂ , TiO ₂	TiO ₂	60	67
实例 109	73	SiO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	SiO ₂	98	114
实例 110	80	SiO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂	SiO ₂	36	33

[0171] 比较例 111 和实例 112-123

[0172] 根据美国专利 No. 6, 245, 700 中所述方法来制备玻璃陶瓷珠芯。II 型珠芯具有 12.0% 的 ZrO_2 、29.5% 的 Al_2O_3 、16.2% 的 SiO_2 、28.0% 的 TiO_2 、4.8% 的 MgO 、9.5% 的 CaO (重量%) 的组分, 并具有约 1.89 的折射率和约 60 μm 的平均直径。根据工序 A, 用单层 SiO_2 或 TiO_2 涂覆珠芯。涂布的回射元件的构造以及透光的补片亮度及白色补片亮度两者的测定值被记录在表 7 中。

[0173] 表 7

[0174]

样品	涂层材料	估计的涂层厚度 (nm)	Ra(CP)	Ra(WP)
比较例 111	未涂布	未涂布	3.1	15.2
实例 112	SiO_2	20	5.6	16.8
实例 113	SiO_2	36	4.71	16.2
实例 114	SiO_2	50	5.08	16.1
实例 115	SiO_2	64	5.45	16.4
实例 116	SiO_2	78	5.6	16.3
实例 117	SiO_2	92	5.7	17.6
实例 118	SiO_2	106	6.22	16.3
实例 119	TiO_2	40	11	19.3
实例 120	TiO_2	65	14.4	21.4
实例 121	TiO_2	95	12.1	23
实例 122	TiO_2	120	6.5	17.6
实例 123	TiO_2	150	6.4	16.8

[0175] 实例 124-137

[0176] 根据工序 A, 用两层和三层完整同心光学干涉层涂覆 II 型珠芯。表 8 概括了具有两层涂层的回射元件的涂层材料、涂层厚度和透光的补片亮度及白色补片亮度测量值。表 9 概括了具有三层涂层的回射元件的涂层材料、涂层厚度和透光的补片亮度及白色补片亮度测量值。

[0177] 表 8

实例	内层涂层材料	估计的内层厚度(nm)	外层涂层材料	估计的外层厚度(nm)	Ra (CP)	Ra (WP)
124	SiO ₂	100	TiO ₂	15	11.3	
125	SiO ₂	100	TiO ₂	40	15.5	26.1
[0178] 126	SiO ₂	100	TiO ₂	60	17.3	27.5
127	SiO ₂	100	TiO ₂	85	16.3	26.9
128	SiO ₂	100	TiO ₂	120	14.6	21.9
129	SiO ₂	100	TiO ₂	155	13.6	
130	SiO ₂	100	TiO ₂	185	12.4	23.3

[0179] 表 9

实例	第一层涂层材料	估计的第一层厚度(nm)	第二层涂层材料	估计的第二层厚度(nm)	外层涂层材料	估计的外层厚度(nm)	Ra (CP)	Ra (WP)
131	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	70	29.6	
132	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	80	33.4	
[0180] 133	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	90	36.5	
134	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	100	38.1	
135	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	110	38.2	42.5
136	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	120	40.8	46.5
137	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	126	37.2	

[0181] 实例 138

[0182] 利用工序 A, 三层完整同心光学干涉层沉积在透明珠上, 该透明珠具有 23.8% 的 ZrO₂、30.2% 的 Al₂O₃、25.0% 的 La₂O₃、10.4% 的 TiO₂、10.6% 的 CaO (重量%) 的组分。表 10 概括了涂层材料、涂层厚度以及回射透光的补片亮度和白色补片亮度测量值。

[0183] 表 10

实例	第一层涂层材料	估计的第一层厚度(nm)	第二层涂层材料	估计的第二层厚度(nm)	外层涂层材料	估计的外层厚度(nm)	Ra (CP)	Ra (WP)
[0184] 138	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	100	47.1	49.9

[0185] 比较例 139 和实例 140-160

[0186] 根据美国专利 6,245,700 中所述方法来制备被表示为 III 型的珠芯。III 型珠芯由玻璃陶瓷材料制成, 该玻璃陶瓷具有 61.3 重量% 的 TiO₂、7.6 重量% 的 ZrO₂、29.1 重量% 的 La₂O₃、2 重量% 的 ZnO 的组分, 以及约 2.4 的 RI 和约 60um 的平均直径。根据工序 A 用单层

SiO₂ 或 TiO₂ 涂层涂覆珠芯。通过用水覆盖补片表面来记录透光的补片亮度和白色补片亮度测量值。涂层材料、涂层厚度以及湿润白色补片和湿润透镜补片亮度测量值概括在表 11 中。

[0187] 表 11

[0188]

样品	涂层材料	涂层厚度 (nm)	湿润 Ra(CP)	湿润 Ra(WP)
比较例 139	未涂层	0	3.91	11.4
实例 140	SiO ₂	36	4.8	11.5
实例 141	SiO ₂	48	5.03	12.2
实例 142	SiO ₂	60	5.3	
实例 143	SiO ₂	72	5.83	13.6
实例 144	SiO ₂	84	6.04	
实例 145	SiO ₂	96	6.48	13.4
实例 146	SiO ₂	108	6.54	13.5
实例 147	SiO ₂	120	6.7	12.9
实例 148	SiO ₂	132	5.7	
实例 149	SiO ₂	144	6.09	
实例 150	SiO ₂	156	5.44	
实例 151	SiO ₂	168	5.1	
实例 152	SiO ₂	180	4.5	
实例 153	TiO ₂	30	4.12	11
实例 154	TiO ₂	60	3.7	9.51
实例 155	TiO ₂	90	2.73	11.7
实例 156	TiO ₂	120	2.79	10.7
实例 157	TiO ₂	162	3.6	11.6
实例 158	TiO ₂	198	4.6	10.9

实例 159	TiO ₂	240	3.75	
实例 160	TiO ₂	288	3.1	

[0189] 实例 161

[0190] 根据工序 A, 三层完整同心光学干涉层沉积在 III 型芯上。表 12 概括了涂层材料、涂层厚度以及白色补片及透光的补片亮度测量值。在如实例 139-160 的湿润条件下得到白色补片及透光的补片亮度测量值。

[0191] 表 12

[0192]

实例	内层涂层 材料	内层厚度 (nm)	第二层涂 层材料	第二层厚度 (nm)	外层涂层 材料	外层厚度 (nm)	湿润 Ra (CP)	湿润 Ra (WP)
161	SiO ₂	120	TiO ₂	60	SiO ₂	110	11.3	17.2

[0193] 比较例 162、164、166、及 168 和实例 163、165、167 及 169

[0194] 样品包括涂布和未涂布的珠芯, 包括未涂布的 II 型珠芯, 与三层完整同心涂布的 II 型 (如在比较例 111 和实例 136 中的) 和 III 型回射元件芯 (如在比较例 139 和实例 161 中的)。首先在聚合物膜上拉出 254 微米的氧化钛或珠光 (27 重量%, DuPont Ti-Pure 二氧化钛或 Merck Industries 的 IRIODIN 9119 珠光颜料) 着色的聚氨酯涂布带, 并且聚氨酯涂布带被置于 3M Stamark 380 湿润反光带的顶部, 以证实表面轮廓。橡胶手压滚筒随后用来将着色的聚氨酯挤压到轮廓的边缘上, 在其后移除聚酯膜。回射元件通过暴露于 600ppm A1100 和 125ppm Krytox 表面剂的溶液而进行表面处理, 其分别用作偶联剂和抑制聚氨酯在回射元件上通过芯吸作用而吸走的浮动援助。回射元件倾倒在成型带的一端, 并层叠地涂覆到该胶带两次。样品在室温下固化过夜, 并随后在 149°C 下保持 2 分钟。表 13 描述制成的胶带样品和所使用的对应粘结剂。利用 LTL-X Retrometer (Delta (Horsholm Denmark)) 测量胶带样品的回射性。取得幅材横向和幅材纵向的测量值。幅材横向和幅材纵向是指在样品制备期间的涂布方向。幅材横向是沿着未涂布部分的方向。幅材纵向是沿着涂布部分的方向。根据 ASTM 试验 2176 和 2177, 在连续接触水的期间以及接触 45 秒后分别得到湿润样品的回射计测量值。表 14 列出了通过使用回射得到的回射亮度测量值。数据表示同心涂布的 II 型回射元件芯引起同时具有珠光和 TiO₂ 颜料的胶带构造的回射亮度显著增加 (~ 1.5-2.5x)。

[0195] 表 13

[0196]

比较例	珠类型 / 源	粘结剂类型
162	标准白色 II 型珠芯	珠光着色的聚氨酯
164	标准白色 III 型珠芯	珠光着色的聚氨酯
166	标准白色 II 型珠芯	TiO ₂ 着色的聚氨酯
168	标准白色 III 型珠芯	TiO ₂ 着色的聚氨酯

[0197]

实例	珠类型 / 源	粘结剂类型
163	(3) 层涂布的 II 型珠芯	珠光着色的聚氨酯
165	(3) 层涂布的 III 型珠芯	珠光着色的聚氨酯
167	(3) 层涂布的 II 型珠芯	TiO ₂ 着色的聚氨酯
169	(3) 层涂布的 II 型珠芯	TiO ₂ 着色的聚氨酯

[0198] 表 14

[0199]

样品	干燥 LTLX 测量值								湿润 LTLX 测量值	
	幅材横向测量值				幅材纵向测量值					
	1	2	3	平均	1	2	3	平均	连续	45 秒恢复
比较例 162	2719	2791	2829	2780	2548	2365	2341	2418		
实例 163	>3500	>3500	3491	3497	3280	3495	3332	3369		
比较例 164	227	218	193	213	212	157	167	179	687	1007
实例 165	209	199	184	197	162	164	157	161	758	956
比较例 166	1245	1171	977	1131	1168	1180	931	1093		
实例 167	2561	2816	2348	2575	2426	2572	2375	2458		
比较例 168	244	244	239	242	227	233	226	229	325	469
实例 169	228	233	219	227	224	202	187	204	447	559

[0200] 以上较详细地描述了本发明的实施例。本领域的技术人员将会知道,本发明不限于所述的实施例,并且在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可对实施例进行各种变化和修改。

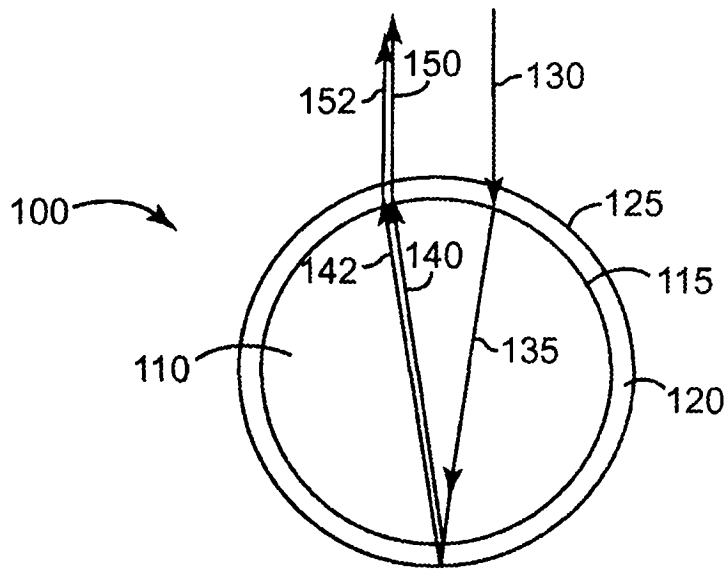


图 1

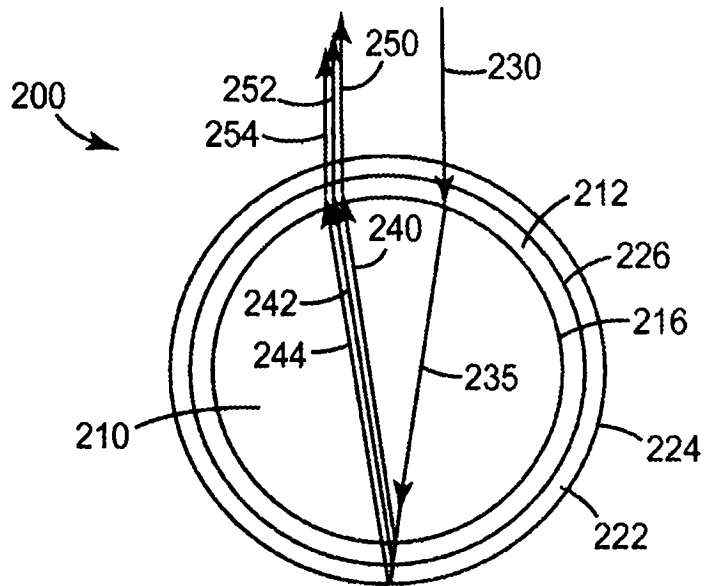


图 2

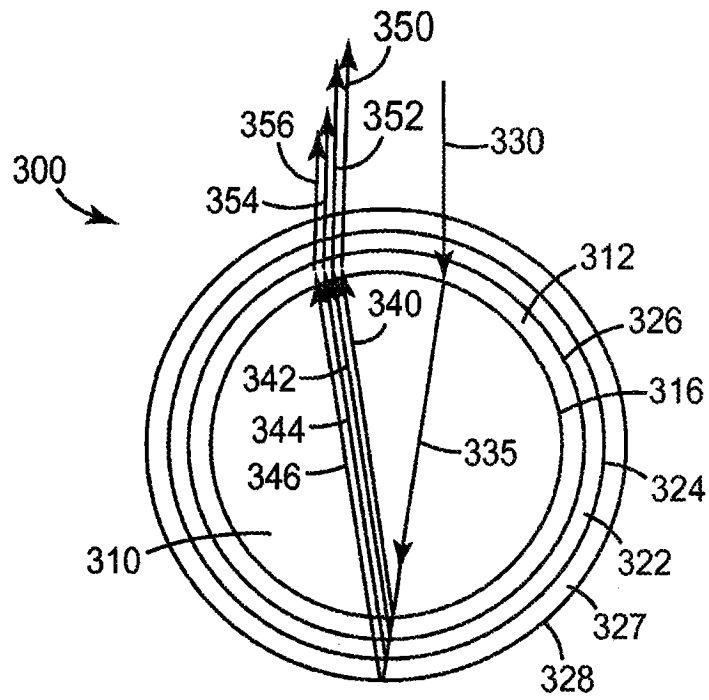


图 3

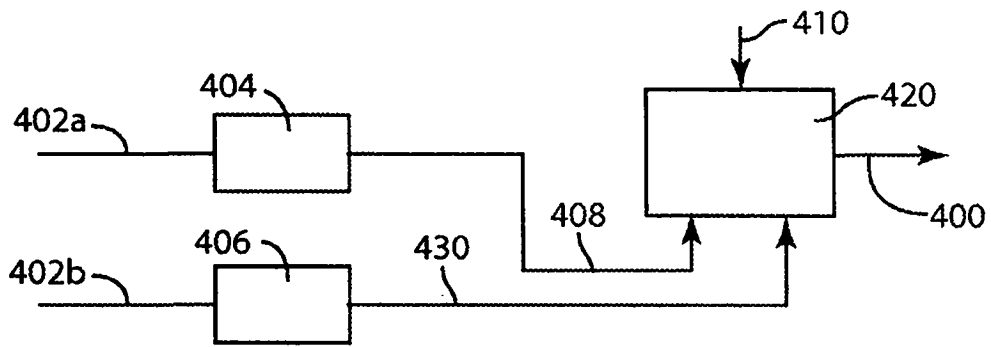


图 4

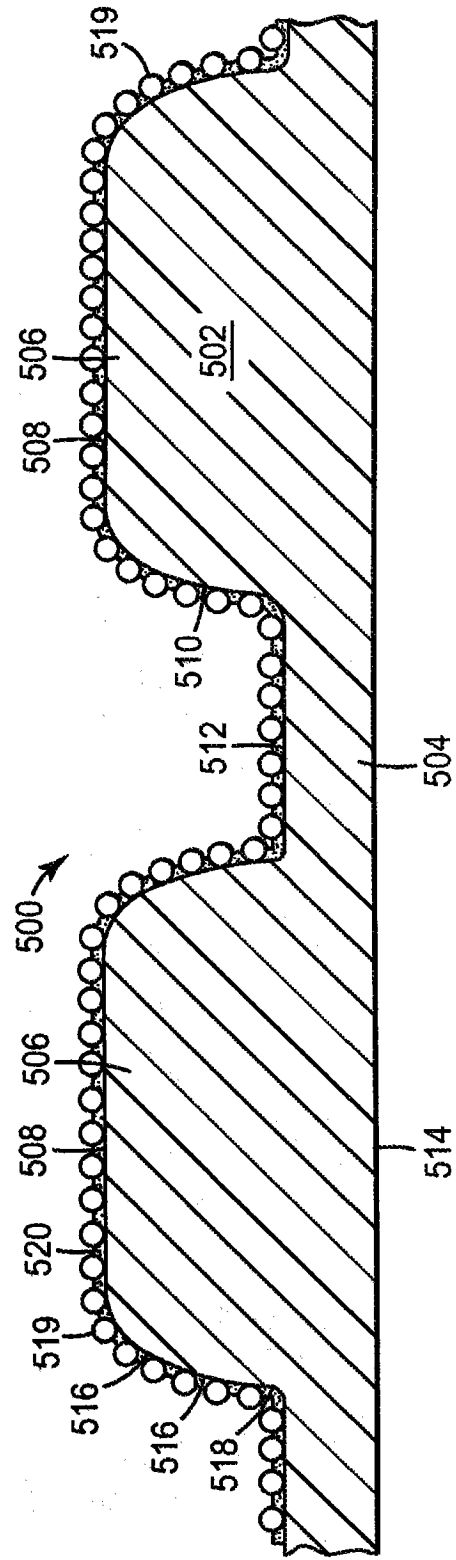


图 5

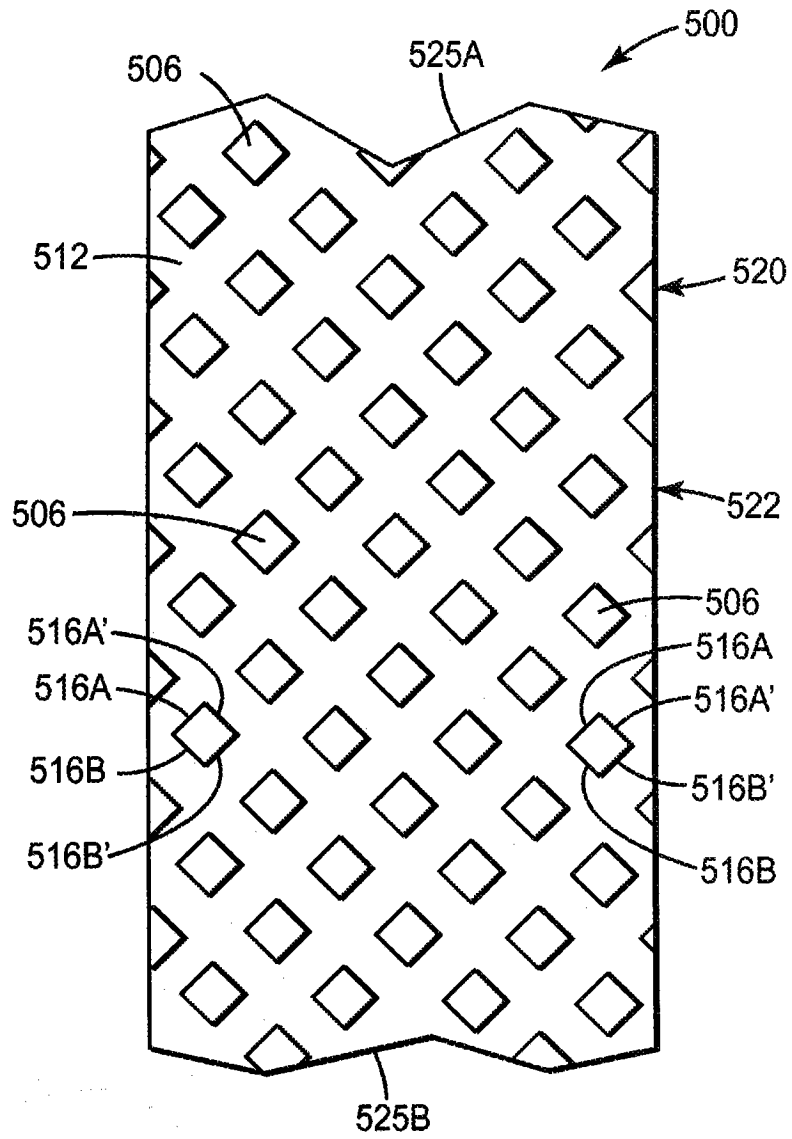


图 6