

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02B 5/128

E01F 9/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00814326.9

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165784C

[22] 申请日 2000.2.23 [21] 申请号 00814326.9

[30] 优先权

[32] 1999.10.15 [33] US [31] 09/418,730

[86] 国际申请 PCT/US2000/005102 2000.2.23

[87] 国际公布 WO2001/029587 英 2001.4.26

[85] 进入国家阶段日期 2002.4.15

[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 G·M·布塞拉托

T·P·赫德布洛姆

J·L·范登堡

审查员 张春伟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

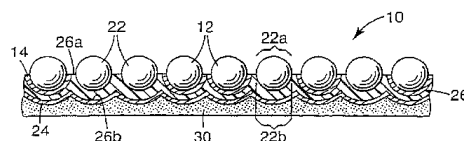
代理人 朱黎明

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称 具有干和湿逆向反射性的制品

[57] 摘要

提供一种在干燥和潮湿条件下呈现逆向反射性的露出透镜逆向反射制品(10)。本发明制品包括第一组光学元件(12)，在其嵌入部分它带有第一反射层(14)。该第一组光学元件主要用于干逆向反射。该制品还带有第二组光学元件(22)，在间隔层(26)后面它带有第二反射层(24)。第二组光学元件主要用于湿逆向反射。在一个实例中，第一和第二组光学元件具有基本相同的平均直径、折射率和密度。



ISSN 1008-4274

1. 一种逆向反射制品(10)，它包括：
 - (a) 一层光学元件，它包括：
 - 5 (i) 第一组露出透镜光学元件(12)，它具有嵌入部分和位于所述嵌入部分上的第一反射层(14)；
 - (ii) 第二组露出透镜光学元件(22)，它具有嵌入部分(22b)；
 - (b) 具有第一和第二表面的透光间隔层(26)，所述第一表面(26a)与所述第一和第二组光学元件的嵌入部分相邻；和
 - 10 (c) 位于所述间隔层第二表面上的第二反射层(24)。
2. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述第一组露出透镜光学元件(12)和第二组露出透镜光学元件(22)具有相同的选自平均直径、折射率、比重及其组合的平均性质。
3. 如权利要求2所述的制品，其特征在于所述第一组露出透镜光学元件15 (12)和第二组露出透镜光学元件(22)的折射率为1.86-2.0。
4. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述第一组露出透镜光学元件(12)的折射率为1.86-2.0，第二组露出透镜光学元件(22)的折射率为1.90-2.1。
5. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述间隔层(26)杯状包封所述20 第一组露出透镜光学元件(12)和第二组露出透镜光学元件(22)。
6. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述间隔层(26)的折射率为1.4-1.7。
7. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述第一组露出透镜光学元件(12)和第二组露出透镜光学元件(22)是陶瓷光学元件。
- 25 8. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述第一组露出透镜光学元件(12)主要用于在干燥条件下的逆向反射，所述第二组露出透镜光学元件(22)主要用于在潮湿条件下的逆向反射。
9. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述第一组露出透镜光学元件(12)与第二组露出透镜光学元件(22)均匀地分布。
- 30 10. 如权利要求1所述的制品，其特征在于所述第一反射层(14)和第二反射层(24)是选自铝和银的金属层。

11. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述第二反射层(24)选自漫反射层和镜面反射层。

12. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于在第一组露出透镜光学元件(12)、第二组露出透镜光学元件(22)和间隔层(26)中至少有一层带有透光着色剂。

13. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于在光学元件大多数嵌入部分所述间隔层(26)具有均匀的和有限的厚度。

14. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述间隔层(26)的材料选自聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、聚酯、丙烯酸类、酸一烯烃共聚物、聚氯乙烯及其共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯及其混合物。

15. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于选择性放置所述光学元件以形成图案或字符。

16. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述制品在干燥条件下逆向反射第一颜色, 在潮湿条件下逆向反射第二颜色。

17. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于当水覆盖第二组露出透镜光学元件(22)时, 间隔层(26)具有足够的厚度和相对第二组露出透镜光学元件(22)的折射率的合适的折射率, 从而能逆向反射入射的光线。

18. 如权利要求 1 所述的制品, 其特征在于所述间隔层(26)是曲面的。

19. 一种路面标记(40), 它包括:

- 20 (a) 粘合剂层(44);
(b) 置于粘合剂层(44)上的许多非整体的突起(42); 和
(c) 置于所述突起上的如权利要求 1 所述的逆向反射制品。

20. 如权利要求 19 所述的路面标记, 它还包括在粘合剂层(44)下方的基片。

21. 如权利要求 19 所述的路面标记, 其特征在于所述粘合剂层(44)还包括颜料和部分嵌入带颜料的粘合剂中的露出透镜光学元件。

22. 一种逆向反射元件(60), 它包括:

- 30 (a) 芯层(62);
(b) 置于芯层上的权利要求 1 所述的逆向反射制品, 使得芯层靠近第二反射层(24)。

23. 一种路面标记, 它包括:

(a) 粘合剂层;

(b) 置于粘合剂层上的权利要求 18 所述的逆向反射元件。

24. 一种路面标记的制备方法, 它包括下列步骤:

5 (a) 提供第一组光学元件(112), 它带有基本覆盖其整个表面的第一反射层
(114);

(b) 提供第二组光学元件(122);

(c) 提供透光间隔层(103), 它具有第一表面和第二表面;

(d) 将第一组光学元件(112)和第二组光学元件(122)施加至间隔层(103)
的第一表面上;

10 (e) 使第一组光学元件(112)和第二组光学元件(122)部分嵌入间隔层
(103), 使光学元件具有露出部分和嵌入部分;

(f) 从第一组光学元件(112)的露出部分除去部分第一反射层(114); 和

(g) 在间隔层第二表面上施加第二反射层(124)。

25. 如权利要求 24 所述的方法, 其特征在于所述间隔层(103)具有有限的
15 受控厚度, 从而在潮湿条件下, 第二反射层(124)位于或接近第二组光学元件
(122)的焦点, 从而能逆向反射入射的光线。

具有干和湿逆向反射性的制品

5 技术领域

本发明涉及在干燥和潮湿条件下呈现逆向反射光亮的逆向反射制品。具体地说，本发明涉及组合使用光学元件的路面标记，第一组光学元件主要提供干燥时的逆向反射性，第二组光学元件主要提供潮湿时的逆向反射性。

10 背景技术

逆向反射制品能将大量的入射光朝光源方向回射（否则这些光线将会反射至其它方向）。这种性能使逆向反射制品广泛用于与交通和人生安全有关的各种用途。例如，在交通安全领域，已经使用逆向反射制品（如路面标记）帮助引导驾驶员。

- 15 许多平面路面标记常依赖于露出透镜的逆向反射光学体系，它包括部分嵌入粘合剂层的透光微球，所述粘合剂层含有反光颜料颗粒（如二氧化钛 TiO_2 或铬酸铅 PbCrO_4 ）。未嵌入粘合剂的部分微球通常暴露在空气中。使用时机动车前灯发出的光线进入微球，朝反射颜料折射，部分被颜料反射的光线大致沿光线的入射方向回射。本领域已知当微球潮湿时露出透镜平的路面标记的逆向反
- 20 射性能下降。由于当光学元件潮湿或被水（如雨水）覆盖时，元件露出透镜表面的折射率之比发生变化，从而影响元件采集入射光的能力，因此造成逆向反射性能的下降。于是，本领域的普通技术人员采用了不同方法使制品在干燥和潮湿条件下呈现逆向反射性能。

- 一种方法如 Hedblom 的美国专利 4,988,555 所述使用带图案的路面标记。
- 25 在另一种方法中，Hedblom 的美国专利 5,777,791 描述通过组合使用具有不同折射率的微球使带图案的露出透镜路面标记在干燥和潮湿条件下呈现逆向反射性。第一种微球的折射率约 1.9-2.0，用于在干燥条件下提供逆向反射性（称为干逆向反射性），第二种微球的折射率约 2.2-2.3，用于在潮湿条件下提供逆向反射性（称为湿逆向反射性）。本领域的其它普通技术人员也通过组合使用不
- 30 同折射率的微球以获得湿和干逆向反射性。参见美国专利 3,043,196(Palmquist)、5,207,852(Lightle 等)、5,316,838(Crandall 等)和 5,417,515(Hachey 等)。

受让人 1998 年 10 月 20 日提交的未审定的美国专利申请 09/175,523 公开了一种在潮湿条件下具有增强的逆向反射性的路面标记制品。所述路面标记具有带一个嵌入表面的单层露出透镜光学元件、具有两个主表面的间隔层，其第一主表面与光学元件的嵌入表面相接触、以及在间隔层第二主表面上的的一个反射层。其相关的申请是 1998 年 10 月 20 日提交的美国专利申请 09/175,857，它公开了一种制造逆向反射元件的方法。

Heltzer 等的美国专利 2,354,018 公开了一种用于制造交通信号或标记的露出透镜光反射片。在一个实例中，该反射片包括部分嵌入带颜料的微球粘结涂层中的透明玻璃球以及带颜料的上胶膜，该上胶膜位于玻璃球大部分嵌入部分的旁边并与微球粘结剂相接触。在另一个实例中，所述反射片包括部分嵌入微球粘结剂涂层中的玻璃球、位于玻璃球大部分嵌入部分旁并与微球粘结剂相接触的透明间隔层以及位于间隔层旁反射(带颜料或铝箔)上胶涂层。如图 3 所示，所述间隔层基本是一层平坦的层。当来自汽车前灯的入射光以与该反射片表面基本垂直的方向入射时该制品是非常有用的。但是，当入射光以大入射角进入该制品时该制品不能发挥作用，因为间隔层未围绕玻璃球的嵌入部分。

Billingsley 等的美国专利 5,812,317 公开了一种呈现改进的洗涤耐久性的露出透镜逆向反射制品，在一种用途中它作为反射织物用于衣物。该制品依次包括一层微球、一层透光聚合物中间层、一层金属反射层和一层聚合物粘结剂层。在微球和反射层之间放置一层中间层获得了增强的洗涤耐久性，根据 ASTM E 810-93b 的测定，在干燥条件下对逆向反射制品的光学性能未产生明显不利的影响(参见第 3 栏第 11-16 行和第 8 栏第 18-19 行)。所述中间层最好是连续的，但是可以在一些很小的区域(尤其在微球的大部分嵌入部分)中间层可以是不连续的，即其厚度为 0 或接近于 0(参见第 4 栏第 64 行)。

GB-A-2 255 312 涉及一种逆向反射组件，它包括一层部分金属化的玻璃球和/或嵌入基片或在基片上的粘合剂层中的金属反射制品。在无金属化玻璃球的位置通过高频焊接在基片或粘合剂层上连接一层半透明的覆盖层。因此，该专利申请描述的是一种称为包封透镜制品的逆向反射组件。

GB-A-1 036 392 描述一种反射性光反射器，它包括一层部分嵌入带反射颜料的粘合剂材料中的细微玻璃球。该层玻璃球包括透明微球和带反射涂层的透明微球的混合物。带反射涂层的透明微球在其露出表面上的反射涂层被除去。

尽管现有技术的应用方面非常适用，但是仍需要一种呈现干燥和潮湿逆向

反射性的逆向反射制品，尤其是露出透镜的路面标记。

发明的内容

5 本发明提供一种新的和改进的逆向反射制品，适合在干燥和潮湿条件下进行逆向反射。与已知的逆向反射制品不同，本发明提供一种组合的露出透镜光学元件，其反射层的位置使得该制品呈现干和湿逆向反射性。

概括地说，所述逆向反射制品（例如路面标记）包括或主要由下列组件组成：

- (a) 一层光学元件，它包括：
 - 10 (i) 第一组具有嵌入部分的露出透镜光学元件，和位于所述嵌入部分上的第一反射层；
 - (ii) 第二组具有嵌入部分的露出透镜光学元件；
- (b) 具有第一和第二表面的透光间隔层，所述第一表面与所述第一和第二组露出透镜光学元件的嵌入部分相邻；和
- 15 (c) 位于所述间隔层第二表面上的第二反射层。

本发明的另一方面提供一种路面标记，它包括：

- (a) 粘合剂层；
- (b) 置于粘合剂层上的许多非整体的突起；和
- (c) 置于所述突起上的本发明逆向反射制品。
- 20 本发明再一方面涉及一种逆向反射元件，它包括：
 - (a) 芯层；
 - (b) 置于芯层上的本发明逆向反射制品，使得芯层靠近第二反射层。

本发明再一方面涉及一种路面标记，它包括：

- (a) 粘合剂层；
 - 25 (b) 置于粘合剂层上的本发明逆向反射元件。
- 本发明的再一方面涉及一种路面标记的制备方法，它包括下列步骤：
- (a) 提供第一组光学元件，它带有基本覆盖其整个表面的第一反射层；
 - (b) 提供第二组光学元件；
 - (c) 提供透光间隔层，它具有第一表面和第二表面；
 - 30 (d) 将第一组光学元件和第二组光学元件施加至间隔层的第一表面上；

(e)使第一组光学元件和第二组光学元件部分嵌入间隔层,使光学元件具有露出部分和嵌入部分;

(f)从第一组光学元件的露出部分除去部分第一反射层;和

(g)在间隔层第二表面上施加第二反射层。

5 本发明的一个优点在于本发明制品能够在潮湿条件(例如雨天)和干燥条件下逆向反射入射的光线。选择第一组光学元件的折射率,从而当第一反射层几乎紧贴光学元件的嵌入部分(通常称为“背面”)时,该第一组光学元件主要提供干逆向反射性和少量的湿逆向反射性。第二组光学元件(其反射层位于间隔层背面)主要提供湿逆向反射性和少量干逆向反射性。

10 本发明的另一个优点是光学元件容易处置。在本发明的一个实例中,光学元件具有相似的平均直径和比重,从而在加工过程中减少分门别类制造第一和第二组光学元件的要求,并在储存过程中减少光学元件的积压。术语“相似”并不意味着第一和第二组光学元件的平均直径和比重必须是相同的。这样,两种类型的光学元件可以均匀地分布在整个逆向反射制品中,从而减少一种光学
15 元件局部占优的情形。要求不同的光学元件均匀分布,因为要求整个制品而非仅仅局部区域能在干或湿条件下逆向反射光线。

本发明的另一方面要求具有一种光学元件占优的区域。例如,需要选择性地施加第一和/或第二组光学元件以便形成图案或字符。在潮湿条件下,图案或字符向驾驶员提供信息。如果间隔层是彩色的(例如着红色),所述图案或字
20 符将带色以警示驾驶员。

本发明逆向反射制品具有许多有用的用途。例如,在路面标记用途中,可将制品附着在带图案的基片上。在另一个实例中,可将制品附着在芯材上形成逆向反射元件。

25 附图说明

下面参照附图进一步说明本发明,附图中:

图1是本发明逆向反射制品10的剖面图;

图2是本发明路面标记40的顶视图;

图3是沿图2路面标记的3-3线的剖面图;

30 图4a-4c是本发明逆向反射制品制造方法各步骤的示意图;

图5是本发明逆向反射元件60的剖面图。

这些附图是示意性的，不是按比例绘制的，仅用于说明而非限定。

发明的实施方式

定义

5 在本发明的申请文本中，术语：

“主要提供干逆向反射性”是指光学元件较好至少提供 50%，更好至少 75%，最好至少 90%的制品干逆向反射性。同样，“主要提供湿逆向反射性”是指光学元件较好至少提供 50%，更好至少 75%，最好至少 90%的制品湿逆向反射性。

10 “露出透镜光学元件”是指一种微球（如玻璃球或陶瓷球），其总表面积的一部分暴露在环境条件（例如大气）中。所述露出部分采集入射光线。该光学元件总表面积中有一部分与一种材料（例如间隔层或反射层）接触，该部分称为嵌入部分。

“逆向反射元件”是含芯层的元件，它将在下面详细描述。应区别与“光学元件”的差异，光学元件是作为透镜采集入射光的微球。逆向反射元件采用许多光学元件。

当一种材料对所需波长的光线具有 70%或更高，较好 80%或更高，最好 90%或更高的透明度时，则该材料是“透光”的。

20 发明的详细描述

在附图中，相同的标号表示同一材料。图 1 是本发明的一个说明性实例，其中制品 10 包括第一组光学元件 12 和第二组光学元件 22，两组光学元件均部分嵌入间隔层 26。所述元件带有露出部分和嵌入部分，对于第二组光学元件常分别用 22a 和 22b 表示。第一组光学元件的第一反射层 14 置于其嵌入部分上。间隔层的第一表面 26a 置于光学元件 12 和 22 的嵌入部分上。第二反射层 24 置于间隔层的第二表面 26b 上。粘合剂层 30 置于第二反射层上以便附着至基材上。第二反射层 24 不向第一组光学元件 12 提供任何额外的逆向反射性。使用时，第一组光学元件主要提供干逆向反射性，第二组光学元件主要提供湿逆向反射性，当在制品上存在水时，就发生后面一种情况。

30 图 2 是带有许多突起 42 的路面标记 40 的顶视图。如图所示，各个突起具有四个侧面 42a、42b、42c 和 42d。所述侧面可接近垂直于粘合剂层 44 的顶面。

粘合剂层的高度通常约 0.1-1mm。粘合剂层的下方通常是道路表面或带有粘合剂层的预混材料，该复合材料有时常称为“基片”（图中未表示）。尽管图中给出的是矩形突起，但是可使用其它形状的突起。在一个较好的实例中，该突起并非粘合剂层或基片（如果使用的话）的一个整体部分。也就是说，突起不是在形成基片或粘合剂层的同时形成的。粘合剂层的适用材料包括热塑性和热固性聚合物材料，例如聚氨酯、环氧树脂、醇酸树脂、丙烯酸类树脂、酸烯烃共聚物（例如乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚氯乙烯/聚乙酸乙烯酯共聚物）等。

较好的是，所述突起之间有一定间隔，以将汽车前灯造成的一个突起在另一个突起上产生的阴影减至最小。可在选择的突起侧面上（如表面 42a 和 42c）施加本发明图 1 的制品 10。路面标记 40 通常施加在路面上以便尽可能多地露出突起 42 的侧面。

图 3 是图 2 的一个突起沿线 3-3 的剖面图。从粘合剂层 44 的顶面算起，突起 42 高通常约 1-5mm。较好的是，粘合剂层 44 带有颜料（以提供色彩）并含有许多露出透镜的光学元件。

适用于粘合剂和/或光学元件的普通着色剂的说明性例子包括，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 (Ciba Specialty Chemicals, New York, NY)、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 PY110 CI 颜料黄 (Ciba Specialty Chemical Corp., Tarrytown, NY)、苯并咪唑酮 H2G CI 颜料黄 120 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC)、和异吲哚啉酮 CI 颜料黄 139 (Bayer Corp., Pittsburgh, PA)。

尽管图 2 或图 3 中未显示，但是可在粘合剂 44 和/或突起 42 的顶表面上施加防滑颗粒。特别适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。防滑颗粒还可如下所述嵌入逆向反射元件中或嵌入道路粘合剂中。一般来说，可在粘合剂材料处于软化状态时将防滑颗粒无规地抛洒在粘合剂材料上并使之嵌入其中。

本发明的另一个实例是在附着在带图案的基片上或部分嵌入道路粘合剂中的逆向反射元件。在本文中，术语“带图案的基片”是带有图 2 所示的突起的基片，其中所示突起不需要必须是粘合剂 44 的整体部分。所述带图案的基

片也可以如美国专利 4, 998, 555 (Hedblom) 所述是整体突起。

概括地说, 所述逆向反射元件包括:

(a) 一层光学元件层, 它包括:

5 (i) 第一组露出透镜的光学元件, 它具有嵌入部分和在嵌入部分上的第一反射层, 和

(ii) 第二组露出透镜的光学元件, 它具有嵌入部分;

(b) 具有第一和第二表面的透光间隔层, 所述第一表面与第一组和第二组光学元件的嵌入部分相邻;

(c) 位于间隔层第二表面上的第二反射层; 和

10 (d) 一层芯层。

图 5 给出的逆向反射元件 60 带有芯层 62。图 1 的制品 10 附着在芯层上使得粘合剂层 30 与芯层相接触。但是, 除了粘合剂层以外和/或带有粘合剂层, 在芯层表面上使用底涂层或连接层也在本发明范围内。如图 5 所示, 第二反射层靠近芯层 62, 这意味着它很靠近芯层但是无需与芯层直接接触。

15 合适的芯层材料包括聚合物材料(热塑性和热固性聚合物材料及其混合物)。本领域的普通技术人员可容易地选择合适材料的具体例子。芯层材料可选自各种热塑性材料。例如, 非交联的弹性体前体(例如丁腈橡胶制剂)、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

20 丙烯酸共聚物等是适用的。芯层材料可由一种或多种热塑性材料组成。

适合作为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、环氧和酚醛树脂、基于异氰酸酯的聚氨酯、基于异氰酸酯的聚脲等。这些组合物详细描述在 Organic Coatings: Science and Technology, Volume I: Film Formation,

25 Components, and Appearance, Zeno W. Wicks, Jr., Frank N. Jones and S. Peter Pappas, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1992。

目前较好的逆向反射元件尺寸是高约 1.0-5.0mm(约 0.40-0.125 英寸)、宽约 0.50-1.0cm(约 3/16-3/8 英寸), 长约 0.50-10cm(约 3/16-4 英寸)。逆向反射元件可具有任何形状。但是其形状通常是矩形或正方形。

30 逆向反射元件可附着在平的或带图案的基片上。在本文中术语“平的基片”是指其一个主表面上无突起或隆起的基片。如上所述, 带图案的基片具有

突起或整体隆起，逆向反射元件较好粘附在突起的“垂直”（即大致如图2表面42a、42b、42c和42d所示，大致竖直）表面上，在该位置它们提供最有效的逆向反射性。但是，如有必要逆向反射元件可附着在带图案基片的顶层表面上。

5 可使用粘合剂材料将逆向反射元件附着在基片上。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、及其混合物以及美国专利4,248,932和5,077,117所述的材料。

或者，可在逆向反射元件的反射层施加磁性层。随后在磁场的存在下将逆向反射元件施加在带图案的基片上以帮助逆向反射元件定向。

10 用于路面标记制品的道路粘合剂是本领域众所周知的。合适的道路粘合剂材料包括，但不限于，湿漆、热固性材料或热的热塑性材料（例如美国专利3,849,351、3,891,451、3,935,158、2,043,414、2,440,584、4,203,878、5,478,596）。通常，在道路粘合剂材料处于液态时将逆向反射元件和防滑颗粒抛洒或用其它方法施加在其上。在道路粘合剂材料处于液态时逆向反射元件

15 或防滑颗粒部分嵌入于该道路粘合剂材料中。随后固化道路粘合剂材料，以将逆向反射元件和防滑颗粒较好保持在部分嵌入和部分突起的状态。所述粘合剂可由耐久的双组分体系（如环氧或聚氨酯）组成，或者由热塑性聚氨酯、醇酸树脂、丙烯酸类树脂、聚酯等组成。

本发明制品至少含有两组光学元件：第一组和第二组光学元件。所述光学

20 元件是具有露出部分和嵌入部分（也称为背面）的露出透镜。较好的是，光学元件是透光的。可用各种表面处理剂对其进行处理。例如，可用涂料（例如硅烷）处理光学元件，以增强光学元件与间隔层或反射层之间的粘性，在加工过程中有助于其操作。同样，在光学元件的露出部分可存在低粘性材料，以便容易地缠卷或开卷本发明制品。

25 最初，第一组光学元件具有基本覆盖整个元件表面的第一反射层。在本文中，术语“基本覆盖”是指反射层几乎覆盖元件所有的露出表面，但是微小的表面积（相当于针孔或稍大）由于加工限制可能未被反射层覆盖。通常，反射层最靠近第一组光学元件的表面，尽管如上所述在反射层和第一组光学元件表面之间可具有薄的硅烷涂层或其它表面处理涂层。通常使用蒸气沉积法施涂反射

30 层，尽管可使用其它方法。

通过进一步加工（例如蚀刻法）从第一组光学元件上除去部分第一反射

层。通常除去连续的第一反射层部分。较好有 20-80% 第一反射层被除去。更好约 40-60% 第一反射层被除去，从而形成第一反射层与元件嵌入部分相邻的光学元件。现在，第一组光学元件的嵌入部分带有第一反射层。

在使用时，第一组光学元件具有不带反射层的露出表面，起采集入射光的透镜作用。由于空气和第一组光学元件之间折射率差的缘故，入射光朝第一反射层折射。第一反射层将入射光反射至光学元件。该入射光穿过光学元件并以逆向反射光的形式射出光学元件。当第一反射层与第一组光学元件的嵌入部分紧相邻并且第一组光学元件具有合适的折射率时，该光学元件明显具有干逆向反射性。

10 在一个实例中，第二组光学元件与第一组光学元件具有相似的物理性质。所述物理性质包括，但不限于折射率、平均直径、形状和组成。但是第二组光学元件不具有与其背面紧相邻的反射层。但是在间隔层后面存在第二反射层。

为具有最佳的逆向反射性能，光学元件的折射率通常约为 1.70-2.20，较好约 1.8-2.1。在一个较好的实例中，第一组光学元件和第二组光学元件具有相似的折射率，较好约 1.86-2.00。但是，选择第一组光学元件与第二组光学元件或其它光学元件具有不同折射率也在本发明范围内。在另一个发明实例中，第一组光学元件的折射率约为 1.86-2.00 以便具有最佳干逆向反射性，第二组光学元件的折射率约为 1.90-2.10 以便具有最佳的湿逆向反射性。

一般来说，形状接近球状的光学元件的平均直径约为 50-1000 微米。较好的是，光学元件的平均直径约 50-500 微米，最好约 75-250 微米。第一组、第二组和随后任何各组光学元件具有相似的平均直径，从而在加工过程中减少了光学元件的类别，并且在储存过程中减少元件的积压。还发现一组光学元件的平均直径可以比另一组光学元件的直径约大 50%，在加工和储存过程中仍不用分类。因此在本文中各组光学元件之间“相似的平均直径”是指一组光学元件最多可比另一组大 50%。

根据需要，光学元件可包括无定形相、结晶相或其混合相。光学元件较好包括不易磨损的无机材料。合适的光学元件包括，例如玻璃(钠钙硅酸盐玻璃)形成的微球。通常，光学元件的比重约 4.0-4.5。

描述在美国专利 3,709,706、4,166,147、4,564,556、4,758,469 和 4,772,511 中的微晶陶瓷光学元件具有增强的耐久性。较好的陶瓷光学元件描述在美国专利 4,564,556、4,772,511 和 4,758,469。这些光学元件抗刮伤和碎

裂, 相对较硬(Knoop 硬度约 700)。这些陶瓷光学元件包括氧化锆、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛及其混合物。

光学元件可着色以逆向反射各种色彩。制造适用于本发明的着色陶瓷光学元件的技术描述在美国专利 4, 564, 556 中。着色剂(如由于红或橙的硝酸铁)的加入量可约占金属氧化物总量的约 1-5 重量%。也可在某些加工条件下使两种化合物相互作用(如 TiO_2 与 ZrO_2 可相互作用产生黄色)产生色彩。可着色光学元件以便在晚上逆向反射例如黄色、橙色或其它颜色的光线。

光学元件通常以六角形紧密填充的排列部分嵌入间隔层中, 以获得最佳的逆向反射效率。在某些产品用途中, 以小于六角形紧密填充比例施加光学元件是有利的。

本发明路面标记包括间隔层。一般来说, 间隔层“杯状包封”光学元件的嵌入部分。在整个本发明制品中间隔层较好具有大致相同的厚度。间隔层具有两个主表面。第一主表面与光学元件的嵌入部分相邻。与第二主表面相邻的是第二反射层。间隔层的曲率半径大于光学元件的曲率半径。间隔层的曲率半径的起点大致位于光学元件的中心。间隔层较好具有这样的曲率半径, 即相对光学元件构成同心半球, 从而形成“杯状包封”。

如下所述, 间隔层是具有受控厚度的连续层。与美国专利 5, 812, 317 的中间层不同, 本发明间隔层在图 1 光学元件 22 大多数嵌入部分具有有限的厚度。要求间隔层具有有限的受控厚度, 确保了在潮湿条件下第二反射层位于或接近第二组光学元件的焦点, 从而逆向反射入射光线。

可使用各种技术将间隔层施加在光学元件上, 包括但不限于溶液涂覆、帘式淋涂、挤出、层压和粉末涂覆。用于将间隔层加工成杯状的适用方法包括, 但不限于溶剂蒸发、在重力下使间隔层凹陷、在流体力作用下使间隔层移动、或静电沉积。间隔层的固化可包括, 但不限于干燥、化学反应、临时离子键或冷却。

一般来说, 间隔层由聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、聚酯、丙烯酸类、酸-烯烃共聚物(例如乙烯-丙烯酸、乙烯-甲基丙烯酸)和用碱性离聚物中和的酸-烯烃共聚物、聚氯乙烯及其共聚物、环氧树脂、聚碳酸酯及其混合物组成。

当选择用于间隔层的聚合物体系时, 要求其具有光学透明度, 即间隔层是透光的。间隔层的折射率一般约 1.4-1.7, 较好约 1.4-1.6, 最好约 1.45-1.55。

在间隔层中可加入各种添加剂, 例如但不限于稳定剂、着色剂、紫外光吸

收剂、抗氧化剂，以便加工、耐天候老化或逆向反射色彩。

间隔层的厚度随折射率和光学元件的大小而异。在一个较好的实例中，间隔层的厚度取决于折射率和第二组光学元件的尺寸。一般来说，对于给定折射率和尺寸(即平均直径)的光学元件，间隔层越厚，在潮湿条件下制品的逆向反射性越佳。但是，间隔层的厚度对于湿逆向反射性具有一个上限。通常，间隔层对光学元件半径的相对厚度约为 0.05-1.4，较好约 0.1-0.9，最好约 0.2-0.9。

对于湿逆向反射性，对于 1.5 折射率的间隔层，间隔层相对光学元件平均半径(对于折射率约 1.7-2.4)的最佳厚度由公式：(间隔层厚度/光学元件半径) $=\exp(-3.99 \times (\text{光学元件的折射率} + 7.20))$ 给出。对于低折射率(即 1.7 折射率)光学元件合适的相对间隔层厚度约为 ± 0.20 ，对于高折射率(即 2.4 折射率)光学元件约为 ± 0.1 。相信在潮湿条件下，水(折射率约 1.33)覆盖在第二组光学元件的表面，有助于本发明制品的逆向反射性能。相信水调节第二组光学元件的焦距，从而在第二反射层上或附近折射入射光。

对于其它折射率的间隔层，上述等式会产生一些变化。一般来说，较低折射率的间隔层需要低的间隔层厚度；较高折射率的间隔层需要高的间隔层厚度；较薄的间隔层一般会使露出透镜制品产生增强的逆向反射角度性(angularity)。

反射层可包括漫反射层或镜面反射层。漫反射层通常包括漫反射颜料。适用的漫反射颜料的例子包括，但不限于二氧化钛、氧化锌、硫化锌、锌钡白、硅酸锆、氧化锆、天然和合成硫酸钡及其混合物。漫反射颜料通常用聚合物涂层置于间隔层的背面(即第二表面)。所述聚合物涂层可使用各种技术(如刮涂、辊涂、挤出和粉末涂覆)施涂。

镜面反射层可以是镜面颜料、金属薄层(通常称为金属化层)或多层介电材料。适用的镜面颜料的一个例子是珠光颜料。适用的珠光颜料包括，但不限于 AFFLAIR™ 9103 和 9119(购自 EM Industries, Inc., New York, USA)、Mearlin Fine Pearl #139V 和 Bright Silver #139Z(购自 The Mearl Corporation, Briarcliff Manor, New York, USA)。

反射层还可包括金属薄膜。这些金属薄膜可通过沉淀(例如沉淀硝酸银)、真空热蒸发(例如电阻加热 Ag、Al；爆炸金属丝；激光蒸发等)、阴极溅镀(例如辉光放电)和化学方法(例如电沉积、或化学蒸气沉积)施镀。电阻加热铝是

目前较好的将金属薄膜镀覆在间隔层上的方法。

另一种合适的反射层包括各种介电材料的多层 $1/4$ 波长层。许多高和低折射率薄膜的叠层会产生非常接近 100% 的逆向反射性。可采用热蒸发和化学方法施加多层薄膜。

5 图 4a-4c 显示本发明一个说明性方法的各个步骤。制备本发明制品时可先将杯形挤压(cupping)树脂涂覆在衬里(如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、纸张等)上(例如参见美国专利 4,505,967(Bailey)的第 4 栏第 63 行)。合适的杯形挤压树脂包括在加工温度下比间隔层具有更低粘度并且与间隔层之间具有低粘性的树脂(例如 Vitel™ 3300 树脂, 购自 Bostik, Middleton, MA)。可采用
10 例如刮条涂覆并强制空气干燥、挤出或热熔涂覆将杯形挤压树脂置于衬里上(一般厚约 0.05-0.25mm)。干燥后, 可缠卷包括衬里和杯形挤压树脂层的杯形挤压膜。

可将间隔层涂覆(例如挤出、溶液涂覆、或粉末涂覆)在杯形挤压膜上形成复合物。如图 4a 所示, 间隔层 103 置于杯形挤压树脂层 102 上。所述间隔层
15 可包括例如 Primacor™ 3440(一种挤出级的高分子量热塑性共聚物, 据信包括大量的乙烯单体和少量的丙烯酸单体, 购自 Dow Chemical Co. Midland, MI, USA, 熔体流动指数约为 10)、天候老化稳定体系和抗氧化剂。较好的是, 间隔层是预先挤出的层压在杯形挤压膜上的透光聚合物, 尽管间隔层可直接挤出在杯形挤压薄膜上。如有必要, 这种复合间隔层(如图 4a 所示包括衬里 101, 在该
20 衬里的一个表面上具有杯形挤压树脂层 102 和间隔层 103)可缠卷。

在图 4b, 第一组光学元件 112 带有基本覆盖元件 112 整个表面的第一反射层 114。在一种方法中, 用蒸气沉积法将反射层施加在元件 112 上。将第一组光学元件与第二组光学元件 122 混合并抛洒在间隔层的露出表面上, 间隔层
25 较好预先软化以便容纳光学元件。使光学元件沉入间隔层 103 以使光学元件直径的约 20% 位于间隔层内。

在图 4c, 光学元件 112 和 122 进一步嵌入间隔层从而露出光学元件直径的约 50%。加工间隔层使之呈杯状围绕光学元件的嵌入部分。如图所示, 第一组光学元件已有一部分第一反射层从露出部分上被除去。该第一反射层可例如用蚀刻法除去。当第一反射层为铝时, 合适的蚀刻试剂是浓度约 1M 的氢氧化
30 钠。除去杯形挤压膜, 在间隔层的第二表面施加第二反射层 124。第二反射层的作用是作为第二组光学元件 122 的反射层。当水覆盖第二组光学元件时, 间

隔层具有足够的厚度并且相对第二组光学元件的折射率它具有适当的折射率，使入射光聚焦在第二反射层 124 上或附近。如有必要，可在第二反射层 124 的露出表面上施加粘合剂层或连接层以便附着在基材（例如带图案的基片、芯元件或粗糙的路面）上。

- 5 在另一种方法中，可将间隔层施加在光学元件上。可使用多种聚合物加工技术。当光学元件的平均直径约小于 100 微米时，将聚合物溶液刮涂在光学元件膜顶部上可产生合适的杯状包封间隔层。

- 对于较大的光学元件，粉末涂覆可制得在光学元件上具有均匀厚度的间隔层。在粉末涂覆的一个例子中，制得聚合物并研磨成平均粒度约 30 微米。用
10 压缩空气将粉末流化并传输至静电喷枪，在喷枪中用电晕或摩擦起电法使之带电。随后将粉末喷向置于导电基材或保持电接地的基板上的光学元件上。当带电的粉末接近接地的光学元件时，由于静电吸引使粉末粘附。静电吸引动力使得粉末以均匀的厚度聚集在三维光学元件上。随后使涂覆粉末的光学元件通过
15 一个烘箱使粉末熔凝在基材上。也可使用各种流化床粉末涂覆技术在光学元件上施涂厚度均匀的粉末，随后进行粉末的熔凝加工。随后进行进一步加工。

 在光学元件层和/或间隔层使用各种色彩可在湿和/或干条件下获得不同的色彩。

实施例

- 20 下列实施例进一步说明本发明的各种具体特征、优点和其它细节。这些实施例中使用的具体材料和用量以及其它条件和细节不应视为对本发明范围的限制。除非另有说明，否则百分数是以重量计的。

逆向反射性的测量

- 25 用下列 ASTM 标准 E 809-94a 的方法 B，以 -4.0° 入射角和 0.2° 观察角测定某些试样的逆向反射系数(R_A)，单位是坎/勒克斯/平方米($\text{cd}/\text{lux}/\text{m}^2$)。用于本测量的光度计可参见美国防卫性专利公告 T987, 003。将试样浸泡在水中使水面与光学元件大部分露出部分之间的距离约为 5mm 的情况下测定“湿 R_A ”。

- 如下测定某些试样以毫坎/勒克斯/平方米为单位的逆向反射亮度系数
30 (R_L)。 R_L 测定采用近似汽车位于试样 30m 远的距离。在暗室中将待测的路面标记试样置于一桌子上。试样上方是能够以约 10cm/hr 的均匀速率人工降雨的管

道系统。

用带有 RS-2 电源的 RS-50 灯泡 (作为光源) (均购自 Gamma Scientific Inc., San Diego, CA, USA) 照射试样。调节灯泡的高度以获得约 88.8° 入射角并将其置于离试样约 5m 处。使用购自 International Light, Inc., Newburyport, MA, USA 的 IL 1700 型实验辐射计测定试样上的照度。

将一个 2009 型自动远距光度计 (购自 Gamma Scientific, Inc.) 置于距试样约 5m 处, 接近紧贴灯泡的上方。调节远距光度计的高度以获得约 1.05° 的观察角。使用远距光度计测定试样的亮度。采用转换因子使亮度倍增, 得到以坎/平方米 (cd/m^2) 为单位的亮度。用亮度除照度算得 R_L 值。在干燥和模拟降雨条件下测定试样。

实施例 1-5

如下所述用基本相同的方法制得 5 个不同的试样, 以研究不同光学元件组对本发明制品的逆向反射性的影响。

可采用经本发明改进的各种制造 1.91 陶瓷光学元件的方法 (例如美国专利 4,772,511 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约 0.75ml 浓硝酸加至约 90g 水性胶体二氧化硅溶胶中对其进行酸化。将酸化的胶体二氧化硅加至 320g 快速搅拌的乙酸氧锆溶液中。将约 52g Niacet 甲酰乙酸 (formoacetate) 铝 (33.4% 灼烧固体) 与 300ml 去离子水相混合并加热至 80°C 溶解。冷却后将溶液与上述乙酸氧锆-二氧化硅混合液相混合。将形成的混合物旋转蒸发至 35% 灼烧固体。将浓缩的光学元件前体溶液滴加至经搅拌的热 ($88-90^\circ\text{C}$) 花生油中。搅拌该油使所述前体液滴尺寸下降并胶凝。

继续进行搅拌以使大多数胶凝的液滴悬浮在油中。约 1 小时后, 停止搅拌过滤分离胶凝的微球。在约 78°C 的烘箱中将收集的胶凝微球干燥约 5 小时, 随后烧制。将干燥的微球置于石英盘中, 在 10 小时内将炉温缓慢升至约 900°C 在空气中对其烧制, 在 900°C 保温 1 小时, 在炉子中冷却微球。所有试样均在炉门稍微开启的箱式炉中进行初始烧制。光学元件组分的摩尔比为 $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 为 3.00:1.00:0.81。平均来说, 光学元件的直径约 165 微米。

取 4800g 上述 1.91 折射率的陶瓷微球并沉积第一铝反射层使之基本覆盖元件的整个表面, 制得第一组光学元件。使用与 Chamberlain 等的美国专利 4,618,525 所述基本相同的方法沉积铝反射层, 包括在真空室内滚动光学元

件，同时以约 3.2 千瓦的功率阴极溅镀铝蒸气，溅镀约 360 分钟。溅镀的阴极是约 $12.7 \times 20.3 \text{ cm}$ 尺寸的水冷矩形靶。使用直流平面磁控管法。氩溅射气体压力约为 0.53 Pa ，本底压力约为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。第一铝反射层厚约 80 nm 。

以表 1 所示的各种组成将第一组光学元件与第二组光学元件相混合。第二组光学元件使用上述 1.91 折射率的陶瓷元件，但是上面不带反射层。

在 0.061 mm (0.0024 英寸) 的聚酯衬里上挤出一层 0.089 mm (0.0035 英寸) 的乙烯-丙烯酸 (EAA) 间隔层制得复合物。间隔层的第一表面暴露于大气，第二表面与聚酯衬里接触。间隔层是用常规挤出法用熔体指数为 10 的 Primacor™ 3440 EAA (购自 Dow Chemical Co. Midland, MI, USA) 制得的。在制备部分嵌入的光学元件时，在加热板 (设定温度为约 204°C (400°F))，聚酯一面与加热板接触) 上预热复合物。该预热步骤使间隔层软化并发粘。

用手将各种光学元件的混合物抛洒在间隔层上。使用手辊将光学元件压入间隔层。将带有光学元件的复合物在加热板上保温约 30 秒，使光学元件进一步沉入间隔层。从加热板上取下试样，收集过量的光学元件并除去之。随后除去聚酯衬里。再将试样在加热板上放置约 5 分钟使加热表面与光学元件接触。这种加热的作用是使间隔层呈杯状包封光学元件。从加热板上取下试样，在温度约 24°C (75°F) 的水浴中冷却之。如果试样中存在第一组光学元件的话，则该组光学元件具有覆盖其整个表面的第一反射层。这些光学元件的约一半直径暴露于大气中，而另一半嵌入间隔层。

将试样在 1 M 氢氧化钠溶液中浸泡 10 秒蚀刻除去第一组光学元件上露出的反射层。使用自来水漂清试样以除去氢氧化钠。

在间隔层的第二表面上，使用电子束真空镀膜机在约 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 和约 $1.8\text{--}2.4 \text{ nm/s}$ 的蒸发速率下镀覆第二铝反射层。第二反射层厚约 90 nm 。使用的真空镀膜机为 CHA Industries Mark 50 型 (购自 CHA Industries, Fremont, CA, USA)。在 -4.0 入射角和 0.2° 观察角测定各个试样在干燥和潮湿条件下的逆向反射系数 (R_λ)，结果与各次测定的误差一起列于表 1。观察到光学元件的填充不是最佳的，意味着光学元件未以六边形排列填充。

表 1: 逆向反射值

实施例	第一组含量	第二组含量	平均干 R_A	平均湿 R_A
1	0%	100%	2.6 ± 0.1	95 ± 20
2	25%	75%	20 ± 4	55 ± 13
3	50%	50%	36 ± 1	50 ± 11
4	75%	25%	55 ± 1	36 ± 4
5	100%	0%	87 ± 6	0.40 ± 0.04

实施例 6

如下制得路面标记。使用切口刮条涂覆机在约 0.05mm (0.002 英寸) 厚的第一聚酯衬里上涂覆聚酯树脂 (Vitel™ 3301, 购自 Bostik Co., Middleton, MA, USA)。该聚酯树脂作为杯形挤压树脂。切口刮条设定在间隙约 0.25mm (0.010 英寸)。将涂覆的衬里送至一系列设定在约 38-93°C (100-200°F) 的烘箱以干燥树脂, 得到第一复合膜。第一复合膜聚酯树脂的干厚度约为 0.09mm (0.0025 英寸)。

在厚约 0.05mm (0.002 英寸) 的第二聚酯衬里上挤出厚约 0.97mm (0.038 英寸) 的间隔层。所述间隔层是 Primacor™ 3440 (购自 Dow Chemical Co., Midland, MI, USA)。

将间隔层层压在第一复合膜上, 使得间隔层与 Vitel™ 聚酯树脂相接触。除去用于间隔层的第二聚酯衬里, 得到的第二复合物包括: 第一聚酯衬里、聚酯树脂 (Vitel™ 3301) 和间隔层 (Primacor™ 3440)。

使第二复合物通过加热至温度约 125°C (257°F) 的第一钢辊, 使聚酯衬里与钢辊表面直接接触。在第一钢辊上使第二复合物露出的间隔层与光学元件床相接触, 如实施例 3 所述该光学元件包括约 50 重量% 第一组光学元件和 50 重量% 第二组光学元件。本步骤得到的第三复合物包括间隔层中部分嵌入光学元件的第二复合物。光学元件直径的约 20% 嵌入间隔层。

使第三复合物通过直径约 0.6m (2 英尺)、加热至温度约 138°C (280°F) 的第二钢辊, 使得第一聚酯衬里与第二钢辊表面直接接触。第三复合物以约 3m/min 的卷材速度移动。在第三复合物移动至第二钢辊圆周的约一半时, 使用一橡胶辊将光学元件进一步嵌入复合物。橡胶辊与第二钢辊之间具有一辊隙。光学元件与橡胶辊直接接触, 第一聚酯衬里与第二钢辊直接接触。光学元件直径的约

60% 嵌入间隔层。

随后使第三复合物通过 1M 氢氧化钠水溶液，时间约 30 秒以除去第一组光学元件上的铝反射层。用自来水漂清第三复合物。

- 从第三复合物上除去第一聚酯衬里和 Vitel™ 3301 聚酯树脂。使用电子束
5 真空镀膜机在间隔层露出表面上镀覆厚约 90nm 的第二铝反射层。

- 将带有衬里的压敏粘合剂 (PSA) 层层压在第二铝反射层上，使得 PSA 与铝直接接触。除去 PSA 衬里，将试样层压在长约 10cm、宽约 0.64cm，高约 3.0mm 的 Lexan™ (聚甲基丙烯酸甲酯) 片上形成逆向反射条。将这些逆向反射条层压在长约 1.5m、宽约 10cm，高约 1.5mm 的铝板上。各条之间间隔约 8.9cm 以减少
10 各条之间阴影作用。在干燥条件下测定的试样逆向反射性 (逆向反射亮度系数 R_L) 为 16000mcd/m²/lux，模拟降雨条件下为 3200mcd/m²/lux。

实施例 6A (比较例)

- 将一片 380I 系列 3M™ Stamark™ 高性能带如实施例 6 那样层压在铝板上。
15 测得以逆向反射亮度系数 (R_L) 表示的试样的逆向反射性能在干条件下为 880mcd/m²/lux，在模拟下雨条件下为 95mcd/m²/lux。

在缺乏本文献未具体描述的任何元件或部件的情况下也可很好地实施本发明。

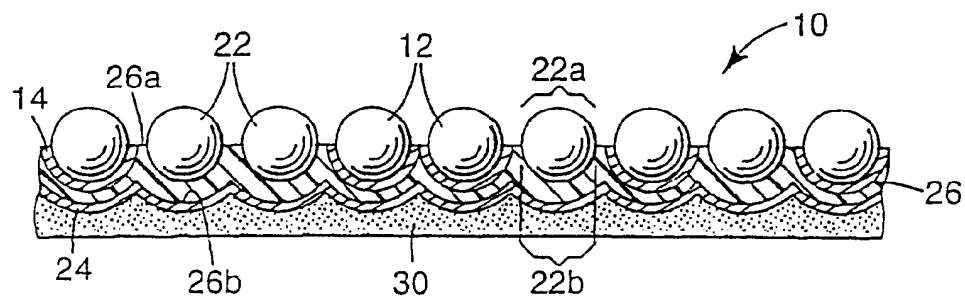


图 1

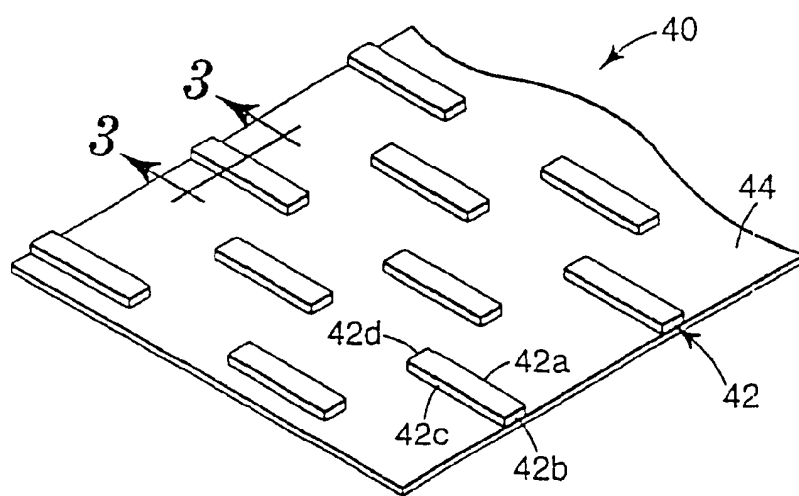


图 2

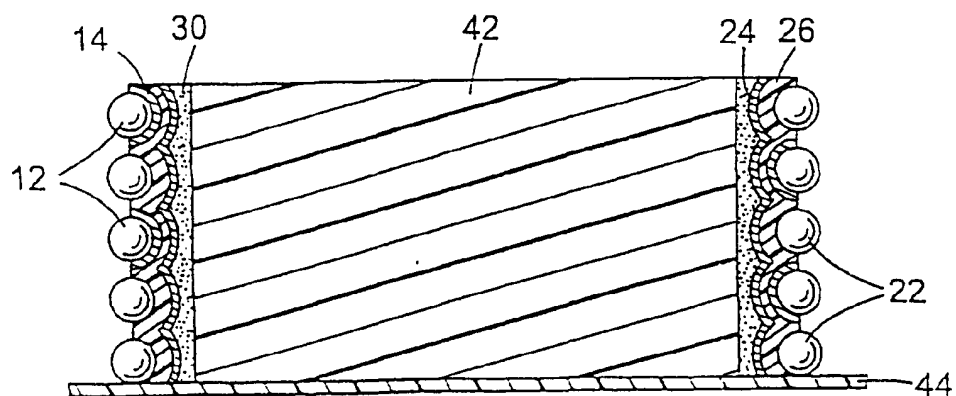


图 3

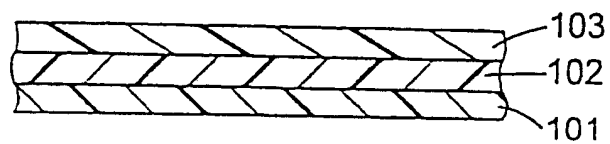


图 4a

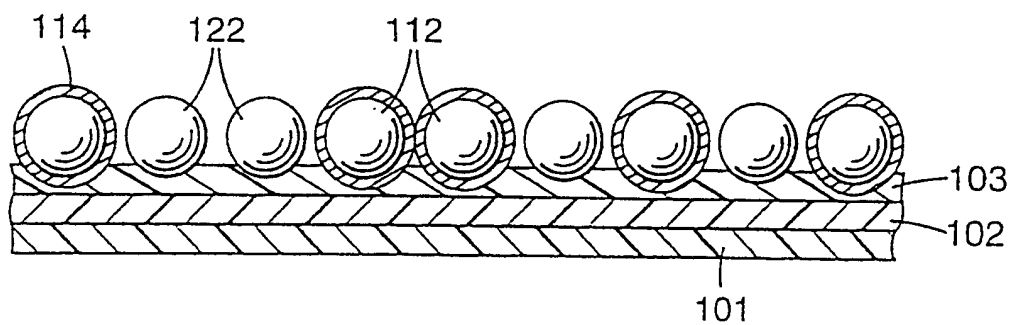


图 4b

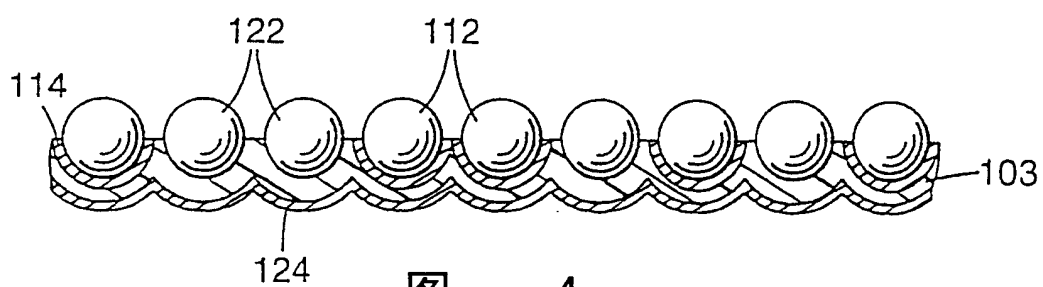


图 4c

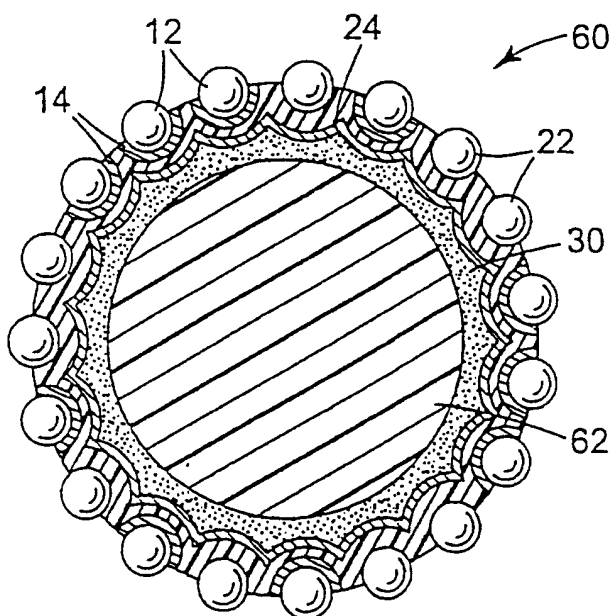


图 5