



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 12 901 T2 2006.06.14**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 262 802 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 12 901.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 202 053.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **31.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G02B 5/128** (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(72) Erfinder:

**Erb, Volker, B 1831 Diegem, BE; Loosen,  
Dorothee, B 1831 Diegem, BE**

(54) Bezeichnung: **Mit Fluorosilan behandelte reflektierende Folie**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine reflektive Folie, die an einer Hauptfläche Mikrosphären umfasst, die teilweise freiliegen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung solche reflektiven Folien, die mit einer Fluor-chemischen Verbindung an ihrer Hauptfläche behandelt wurden. Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung der reflektiven Folie.

### Hintergrund

**[0002]** Reflektive Folien sind allgemein bekannt und werden in breitem Umfang zur Verbesserung der Sichtbarkeit sowohl für stationäre als auch bewegliche Objekte, einschließlich Fahrzeuge und Personen, insbesondere unter Bedingungen mit geringem Licht eingesetzt. Häufig verwendete reflektive Folien umfassen typischerweise eine Schicht von Mikrosphären, wie Glaskügelchen. Diese Mikrosphären fokussieren allgemein, d. h. sie dienen als Linsen, wobei das einfallende Licht auf die reflektive Folienoberfläche auf ein reflektives Element, wie Metallteilchen oder eine Metallschicht, fällt. Die Mikrosphären können weiter das Licht fokussieren, das von diesen reflektiven Elementen zurückgeworfen wird.

**[0003]** Reflektive Folienmaterialien, die von Mikrosphären Gebrauch machen, werden häufig auf Textilien bzw. Textilgewebe aufgebracht, zum Beispiel bei der Herstellung von Sicherheitsbekleidung oder zur Verbesserung der Sichtbarkeit und Sicherheit von Leuten im Verkehr, insbesondere bei Nacht, durch Aufbringen des reflektiven Folienmaterials auf Arbeitskleidung, Sportkleidung und Regenbekleidung sowie Accessoires, wie Kappen, Schultaschen und Handschuhe. Das reflektive Folienmaterial kann an der Kleidung oder am Accessoire auf eine beliebige Weise, einschließlich Annähen, Aufkleben mittels Klebstoffen und Wärmeschweißen, angebracht werden.

**[0004]** Im Fachgebiet sind mehrere grundlegende Typen von Mikrosphären enthaltenden Materialien bekannt. Zum einen sind so genannte Folienmaterialien vom eingebetteten oder verkapselten Linsen-Typ bekannt, bei welchen die Mikrosphären durch eine transparente Harzschicht bedeckt werden, d. h. sie werden völlig verborgen und sind nicht an der Luft exponiert bzw. der Luft ausgesetzt. Der zweite Typ eines reflektiven Folienmaterials mit Mikrosphären ist das so genannte Material mit offenliegenden Kügelchen oder offenliegender Linse, bei welchem die Mikrosphären teilweise der Luft ausgesetzt sind, d. h. sie sind nicht völlig in einer Bindemittelschicht verborgen. Ein dritter Typ von Mikrosphären-Folienmaterial ähnelt dem zweiten Typ, mit der Ausnahme, dass eine polymere Deckfolie mit Unterbrechungen über die mikrosphärentragende Oberfläche der reflektiven Folie wärmeversiegelt wird. Die Mikrosphären in dem eingeschlossenen Linsen-Folienmaterial sind an die Luft exponiert (unter der polymeren Deckfolie), sind aber nicht den Elementen wie Regen ausgesetzt und gelten nicht als Folienmaterial mit offenliegenden Kügelchen.

**[0005]** Ein besonderer Nachteil des reflektiven Folienmaterials mit offenliegenden Kügelchen ist dessen verminderte Reflektivität unter Regenbedingungen. Darüber hinaus nimmt die Reflektivität des Folienmaterials häufig nach mehreren Waschungen ab.

**[0006]** Die JP 08 309 929 offenbart das Behandeln des freiliegenden Glaskügelchens einer reflektiven Folie vom offenliegenden Kügelchen-Typ mit einer Kombination einer Fluorverbindung und eines Silan-Haftvermittlers.

**[0007]** Als Fluorverbindung wird ein Perfluoralkylacrylsäureester gelehrt. Ebenfalls wird empfohlen, zusätzlich ein Melaminharz oder ein Isocyanat-Vernetzungsmittel zu verwenden, um so die Dauerhaftigkeit der Behandlung zu verbessern. Jedoch hat das Verfahren, obgleich nachgewiesen ist, dass eine solche Behandlung die Reflektivität unter Regenbedingungen verbessert, die Nachteile, dass mehrere Komponenten benötigt werden, die häufig nicht miteinander kompatibel sein können, so dass sie möglicherweise in getrennten Behandlungsschritten aufgebracht werden müssen, was zu höheren Herstellungskosten und vermindertem Komfort führt. Weiterhin kann die in diesem Fachbereich offenbarte Behandlung auch eine zusätzliche Umweltbelastung bedeuten.

**[0008]** Die GB 2 347 366 offenbart ein rückreflektierendes Band mit einer halbkugelförmig metallisierten Schicht oder Mikrokügelchen, die in einem Schmelzklebstoffüberzug auf einem Gewebe gehalten werden. In einer Ausführungsform wird das rückreflektierende Band mit einem Perfluorsilan auf der freiliegenden nichtmetallisierten Fläche des Bandes behandelt.

**[0009]** Folglich wäre es wünschenswert, die reflektiven Eigenschaften von reflektiven Folienmaterialien mit offenliegenden Kügelchen vorzugsweise in effizienter und passender Weise, insbesondere in kostengünstiger Weise, zu verbessern. Weiterhin wäre es wünschenswert, die Reflexionseigenschaften des reflektiven Folienmaterials mit offenliegenden Kügelchen unter Regenbedingungen zu verbessern. Vorzugsweise wird ebenso die Dauerhaftigkeit der Reflexionseigenschaften verbessert.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Die Erfindung stellt gemäß einem ersten Aspekt eine reflektive Folie bereit, welche ein reflektives Element umfasst und welche teilweise an einer Hauptfläche der reflektiven Folie freiliegende Mikrosphären umfasst. Die reflektive Folie wurde weiter mit einer fluorierten Silan-Verbindung behandelt, die eine fluorierte Polyethergruppe und eine Silangruppe mit einer oder mehreren hydrolysierbaren Gruppen aufweist. Mit dem Ausdruck "reflektives Element" ist ein Element gemeint, welches den größten Teil (allgemein mindestens 50%) des einfallenden Lichts reflektieren kann.

**[0011]** Man fand heraus, dass die mit den fluorierten Silanverbindungen behandelten reflektiven Folien verbesserte Reflexionseigenschaften besitzen. Insbesondere ist die Reflektivität der Folien unter Trockenbedingungen allgemein verbessert im Vergleich mit der unbehandelten Folie. Außerdem ist die Reflektivität der Folie unter Nassbedingungen, insbesondere unter Regenbedingungen, typischerweise als eine Folge der Behandlung verbessert. Die Dauerhaftigkeit der Reflexionseigenschaften, insbesondere nach wiederholten Waschungen, war ebenso allgemein verbessert.

**[0012]** Gemäß einem weiteren Aspekt offenbart die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer reflektiven Folie, welches die folgenden Schritte (i) umfasst: Vorsehen einer reflektiven Folie, umfassend ein reflektives Element und umfassend teilweise an einer Hauptfläche der reflektiven Folie freiliegende Mikrosphären und (ii) Behandeln der Hauptfläche der reflektiven Folie mit einer fluorierten Silanverbindung mit einer fluorierten Polyethergruppe und einer Silangruppe, die eine oder mehrere hydrolysierbare Gruppen aufweist.

#### Ausführliche Beschreibung

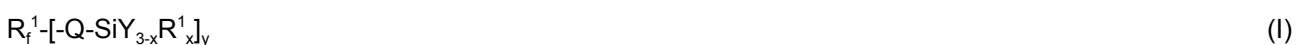
##### Die Fluorsilane

**[0013]** Fluorierte Silanverbindungen, die für die Verwendung bei der Behandlung der reflektiven Folien der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen mindestens eine fluorierte Polyethergruppe und mindestens eine Silangruppe mit einer oder mehreren hydrolysierbaren Gruppen. Mit dem Ausdruck "hydrolysierbare Gruppe" ist gemeint, dass die Gruppen unter den angewandten Bedingungen hydrolysiert werden können, um das fluorierte Silan auf die reflektive Folie aufzubringen. Solche Bedingungen können die Verwendung eines Katalysators, wie einer Säure oder einer Base, beinhalten. Beispiele für geeignete hydrolysierbare Gruppen schließen Alkoxygruppen, Aryloxygruppen, Halogene, wie Chlor, Acetoxygruppen und Acylgruppen ein. Allgemein bevorzugt sind niedere Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

**[0014]** Die fluorierte Silanverbindung kann eine oder mehrere, zum Beispiel zwei oder drei Silangruppen, die direkt mit einer fluorierten Gruppe verknüpft sind oder die mit einer fluorierten Gruppe über eine organische Verknüpfungsgruppe verknüpft sein können, enthalten. Ein solche organische Verknüpfungsgruppe ist allgemein eine nicht-fluorierte Gruppe, wie eine Kohlenwasserstoffgruppe, und kann ein oder mehrere Heteroatome enthalten.

**[0015]** Die fluorierte Gruppe des Silans umfasst fluorierte Polyethergruppen. Die fluorierte Gruppe des fluorierten Silans kann teilweise oder vollständig fluoriert sein und kann einwertig oder mehrwertig, z. B. zweiwertig sein.

**[0016]** Bevorzugte fluorierte Silanverbindungen für die Verwendung in dieser Erfindung sind teilweise oder vollständig fluorierte Silane entsprechend der Formel:



worin

$R_f^1$  für eine einwertige oder zweiwertige Polyfluorpolyethergruppe steht;

Q für eine organische zweiwertige Verknüpfungsgruppe steht;

$R^1$  für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe steht;

Y für eine hydrolysierbare Gruppe steht;  
 x 0 oder 1 ist; und  
 y 1 oder 2 ist.

**[0017]**  $R_f^1$  steht für eine einwertige oder zweiwertige Polyfluorpolyethergruppe. Die Polyfluorpolyethergruppe kann lineare, verzweigte Strukturen einschließen und/oder kann cyclische Strukturen enthalten und kann gesättigt oder ungesättigt sein. Sie ist vorzugsweise eine perfluorierte Gruppe (d. h. alle C-H-Bindungen werden durch C-F-Bindungen ersetzt). Stärker bevorzugt schließt sie perfluorierte Wiederholungseinheiten ein, gewählt aus der Gruppe von  $-(C_nF_{2n})-$ ,  $-(C_nF_{2n}O)-$ ,  $-(CF(Z))-$ ,  $-(CF(Z)O)-$ ,  $(CF(Z)C_nF_{2n}O)-$ ,  $-(C_nF_{2n}CF(Z)O)-$ ,  $-(CF_2CF(Z)O)-$  und Kombinationen davon. In diesen Wiederholungseinheiten ist Z eine Perfluoralkylgruppe, eine Sauerstoff-substituierte Perfluoralkylgruppe, eine Perfluoralkoxygruppe oder eine Sauerstoff-substituierte Perfluoralkoxygruppe, die alle linear, verzweigt oder cyclisch sein können und vorzugsweise etwa 1 bis etwa 9 Kohlenstoffatome und 0 bis etwa 4 Sauerstoffatome aufweisen. Beispiele für Polyfluorpolyether, die aus diesen Wiederholungseinheiten gebildete polymere Einheiten enthalten, sind in dem US-Patent Nr. 5 306 758 (Pellerite) offenbart. Für die einwertige Polyfluorpolyethergruppe (worin y 1 in der Formel I weiter oben ist) können die Endgruppen  $(C_nF_{2n+1})-$ ,  $(C_nF_{2n+1}O)-$  oder  $(X'C_nF_{2n}O)-$  sein, worin X' beispielsweise H, Cl oder Br ist. Vorzugsweise sind diese Endgruppen perfluoriert. In diesen Wiederholungseinheiten oder Endgruppen ist n 1 oder mehr, und vorzugsweise 1 bis 4.

**[0018]** Bevorzugte angenäherte Durchschnittsstrukturen für eine zweiwertige fluorierte Polyethergruppe schließen  $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$  ein, worin ein Durchschnittswert für m und p 0 bis 50 ist, mit der Maßgabe, dass m und p nicht gleichzeitig 0 sind.

**[0019]**  $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ ,  $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$  und  $-(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3-$ , worin der Durchschnittswert für p 3 bis 50 ist. von diesen sind besonders bevorzugte angenäherte Durchschnittsstrukturen  $-CF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2-$ ,  $-CF_2O(C_2F_4O)_pCF_2-$  und  $-CF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$ . Besonders bevorzugte angenäherte Durchschnittsstrukturen für eine einwertige Perfluorpolyethergruppe schließen  $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)-$  und  $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2-$  ein, worin ein Durchschnittswert für p 3 bis 50 ist. Im synthetisierten Zustand schließen diese Verbindungen typischerweise eine Mischung von Polymeren ein. Die angenäherte Durchschnittsstruktur ist der angenäherte Durchschnitt der Mischung von Polymeren.

**[0020]** Die zweiwertige Verknüpfungsgruppe Q kann lineare, verzweigte oder cyclische Strukturen einschließen, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Die Gruppe Q kann ein oder mehrere Heteroatome (z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel) oder funktionelle Gruppen (z. B. Carbonyl, Amido, Urethanylen oder Sulfonamido) enthalten. Vorzugsweise ist die zweiwertige Verknüpfungsgruppe Q eine nicht-fluorierte organische Gruppe, wie eine Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine lineare Kohlenwasserstoffgruppe, die gegebenenfalls Heteroatome oder funktionelle Gruppen enthält und die stärker bevorzugt mindestens eine funktionelle Gruppe enthält. Beispiele für Q-Gruppen schließen  $-C(O)NH(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2O(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2OC(O)N(R)(CH_2)_3-$  ein, worin R H oder eine Niederalkylgruppe ist, und  $-(C_nH_{2n})-$ , worin n etwa 2 bis etwa 6 ist. Eine typische Verknüpfungsgruppe Q ist  $-C(O)NH(CH_2)_3-$ .

**[0021]** Y steht für eine hydrolysierbare Gruppe in der Formel (I), wie zum Beispiel ein Halogen, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxoxygruppe, eine Acyloxygruppe, eine Acylgruppe oder eine Polyoxyalkylengruppe, wie Polyoxyethylengruppen, wie in der US 5 274 159 offenbart. Spezifische Beispiele von hydrolysierbaren Gruppen schließen Methoxy-, Ethoxy- und Propoxygruppen, eine Chlor- und eine Acetoxygruppe ein.

**[0022]** Verbindungen der Formel (I), die für die Verwendung bei der Behandlung reflektiver Folien der vorliegenden Erfindung geeignet sind, haben typischerweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens etwa 200, und vorzugsweise von mindestens etwa 1000. Vorzugsweise sind sie nicht größer als etwa 10.000.

**[0023]** Beispiele für bevorzugte fluorierte Polyethersilanverbindungen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, die folgenden angenäherten Durchschnittsstrukturen:  
 $XCF_2O(CF_2O)_m(C_2F_4O)_pCF_2X$ ,  $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)X$ ,  $XCF(CF_3)O(CF(CF_3)CF_2O)_pCF(CF_3)X$ ,  
 $XCF_2O(C_2F_4O)_pCF_2X$  und  $CF_3O(C_2F_4O)_pCF_2X$ ,  $X(CF_2)_3O(C_4F_8O)_p(CF_2)_3X$ , worin  $-X$   $-Q-SiY_{3-x}R_x^1$  ist, wie oben stehend in der Formel (I) definiert, oder eine Nicht-Silan-haltige Endgruppe, wie oben stehend definiert ( $(C_nF_{2n+1})-$ ,  $(C_nF_{2n+1}O)-$  oder  $(X'C_nF_{2n}O)-$ , worin X' H, Cl oder Br ist), mit der Maßgabe, dass mindestens eine X-Gruppe pro Molekül ein Silan ist). Vorzugsweise enthält Q in jedem fluorierten Polyethersilan ein Stickstoffatom. Stärker bevorzugt ist mindestens eine X-Gruppe pro Molekül  $C(O)NH(CH_2)_3Si(OR)_3$  (worin R Methyl, Ethyl, Polyethylenoxy oder Mischungen davon ist), und die andere X-Gruppe, falls sie nicht ein Silan ist,  $OCF_3$

oder  $\text{OC}_3\text{F}_7$  ist. Die Werte von  $m$  und  $p$  in diesen angenäherten Durchschnittsstrukturen können schwanken. Vorzugsweise liegt der Durchschnittswert von  $m$  innerhalb eines Bereichs von etwa 1 bis etwa 50, und der Durchschnittswert von  $p$  liegt innerhalb eines Bereichs von etwa 4 bis etwa 40. Da diese polymere Materialien sind, liegen solche Verbindungen bei der Synthese als Mischungen vor, welche für die Verwendung geeignet sind. Diese Mischungen können auch Perfluorpolyetherketten enthalten, die keine funktionellen Gruppen (inerte Flüssigkeiten) oder mehr als zwei Endgruppen (verzweigte Strukturen) als Folge der bei ihrer Synthese angewandten Verfahren tragen. Typischerweise können Mischungen von polymeren Materialien, die weniger als etwa 10 Gew.-% nicht-funktionalisierte Polymere enthalten (z. B. jene ohne Silangruppen) verwendet werden. Darüber hinaus können Mischungen beliebiger der einzeln aufgelisteten Verbindungen der Formel I verwendet werden.

**[0024]** Verbindungen der Formel (I) können unter Anwendung von Standardtechniken synthetisiert werden und sind kommerziell verfügbar. Zum Beispiel können kommerziell verfügbare oder leicht synthetisierte fluorierte Polyetherester mit einem funktionalisierten Alkoxysilan, wie einem 3-Aminopropylalkoxysilan, gemäß dem US-Patent Nr. 3 810 874 (Mitsch et al.) kombiniert werden. Solche Materialien müssen möglicherweise vor der Verwendung in einem Behandlungsverfahren gereinigt werden oder nicht.

#### REFLEKTIVE FOLIE

**[0025]** Die in der vorliegenden Erfindung verwendete reflektive Folie umfasst eine Hauptfläche, welche Mikrosphären trägt, die zumindest teilweise an der Luftgrenzfläche freiliegen. Die Mikrosphären können teilweise in eine Matrix eingebettet sein, doch ist bei diesen zumindest ein Teil ihrer Oberfläche freiliegend. Die reflektive Folie der vorliegenden Erfindung ist im Fachbereich als reflektive Folie mit offenliegenden Kügelchen bekannt. Die Mikrosphären der in der vorliegenden Erfindung verwendeten reflektiven Folie sind nicht durch eine transparente polymere Schicht bedeckt wie in anderen allgemein bekannten Versionen von reflektiven Folien, die häufig als reflektive Folien einer eingeschlossenen Linse bezeichnet werden.

#### Mikrosphären

**[0026]** Die Mikrosphären sind im Wesentlichen von sphärischer Gestalt, um für eine gleichmäßige und effiziente Rückreflexion zu sorgen. Die Mikrosphären sind auch vorzugsweise im Wesentlichen transparent, um Lichtabsorption durch die Mikrosphären zu minimieren und um dadurch die Lichtmenge zu optimieren, die durch den Gegenstand zurück reflektiert wird. Der Ausdruck 'transparent' bedeutet, dass bei einer Betrachtung unter einem Lichtmikroskop (z. B. bei 100 $\times$ ) die Mikrosphären die Eigenschaft haben, Strahlen von sichtbarem Licht durchzulassen, sodass Körper unter den Mikrosphären, wie Körper derselben Beschaffenheit wie die Mikrosphären, deutlich durch die Mikrosphären hindurch zu sehen sind, wenn beide in Öl mit ungefähr dem gleichen Brechungsindex wie die Mikrosphären eingetaucht werden. Der Umriss, die Peripherie oder Kanten von Körpern unter den Mikrosphären sind klar erkennbar. Obwohl das Öl einen Brechungsindex haben sollte, der sich demjenigen der Mikrosphären annähert, sollte er nicht so eng sein, dass die Mikrosphären zu verschwinden scheinen, wie dies der Fall für eine perfekte Übereinstimmung wäre. Die Mikrosphären sind typischerweise im Wesentlichen farblos, können aber gefärbt sein, um für Spezialeffekte zu sorgen.

**[0027]** Transparente Mikrosphären können aus anorganischen Materialien, wie Glas oder einer nichtgläsernen Keramikzusammensetzung, hergestellt sein oder können aus organischen Materialien, wie einem synthetischen Harz, welches die erforderlichen optischen Eigenschaften und physikalischen Charakteristika, die für die Rückreflexion benötigt werden, hergestellt sein. Im Allgemeinen sind Glas- und Keramikmikrosphären bevorzugt, weil sie härter und beständiger sein können als Mikrosphären, die aus synthetischen Harzen hergestellt sind.

**[0028]** In der vorliegenden Erfindung verwendete Mikrosphären haben vorzugsweise einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 30 bis 200 Mikrometer ( $\mu\text{m}$ ), stärker bevorzugt von 40 bis 90  $\mu\text{m}$ . Mikrosphären, die kleiner als 30  $\mu\text{m}$  sind, können dazu tendieren, für geringere Grade der Rückreflexion aufgrund von Brechungswirkungen zu sorgen; wohingegen Mikrosphären, die größer als 200  $\mu\text{m}$  sind, dazu tendieren können, dem Artikel eine unerwünscht raue Textur zu verleihen oder in unerwünschter Weise deren Flexibilität zu vermindern. In dieser Erfindung verwendete Mikrosphären besitzen vorzugsweise einen Brechungsindex von etwa 1,7 bis etwa 2,0, wobei der Bereich üblicherweise bei rückreflektierenden Produkten auf Mikrosphärenbasis als nützlich gilt, wo wie hier die Stirnseite der Mikrosphären freiliegt oder wo Luft auftrifft. Beispiele für Mikrosphären, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sein können, werden in den Folgenden US-Patent-Nrn. offenbart: 1 175 224, 2 461 011, 2 726 161, 2 842 446, 2 853 393, 2 870 030, 2 939 797, 2 965 921, 2 992 122, 3 468 681, 3 946 130, 4 192 576, 4 367 919, 4 564 556, 4 758 469, 4 772 511 und 4 931 414.

**[0029]** Der Brechungsindex und die Größe der Mikrosphären sind so gewählt, dass die Mikrosphäre das einfallende Licht auf einen Punkt fokussiert, der ungefähr mit der Position der reflektiven Schicht zusammenfällt. Durch die passende Wahl dieser Parameter kann die Mikrosphäre leicht das einfallende Licht auf einen Punkt in der Nähe der rückseitigen Oberfläche der Mikrosphäre oder etwas hinter der Oberfläche der Mikrosphäre fokussieren.

#### Reflektives Element

**[0030]** Die reflektive Folie umfasst weiter ein reflektives Element, um Licht zu reflektieren. Das reflektive Element kann Metallpigmente oder eine Metallschicht umfassen. Zum Beispiel kann eine reflektive Metallschicht aus Aluminium, Zinn, Silber, Chrom, Nickel, Magnesium, Gold oder Platin gewählt werden. Der Ausdruck "reflektive Metallschicht" wird hierin in der Bedeutung einer Schicht verwendet, welche elementares Metall in Rein- oder Legierungsform umfasst, welche Licht reflektieren kann, vorzugsweise spiegelnd reflektierendes Licht. Eine typische reflektive Metallschicht umfasst vorzugsweise ein Metall, wie Aluminium oder Silber und hat allgemein eine Dicke von 50 bis 150 Nanometer. Reflektive Metallschichten mit einer Dicke in diesem Bereich sind allgemein durchgehende Überzüge, die durch Vakuumabscheidung, Dampfbeschichtung-chemische Abscheidung oder chemische Plattierungstechniken hergestellt werden. Dampfabscheidungstechniken sind bevorzugt.

**[0031]** Alternativ kann das reflektive Element reflektive Pigmente umfassen, wie zum Beispiel Micapulver, Metallteilchen oder -flocken oder Pigmente vom Perlmutterglanztyp.

#### Bindemittelschicht

**[0032]** Die Mikrosphären sind allgemein teilweise in eine Bindemittelschicht eingebettet. Die Bindemittelschicht umfasst typischerweise eine fluidundurchlässige polymere Folie wie eine Schicht, die der Stabilisierung der reflektiven Folie und der Unterstützung des reflektiven optischen Systems, welches das reflektive Element (z. B. eine dünne Metallschicht) und die Mikrosphären umfasst, dient.

**[0033]** Verschiedene bekannte Materialien können als Bindemittelschicht verwendet werden, welche verschiedene härtbare Ein-Komponenten- und Zwei-Komponenten-Bindemittel sowie thermoplastische Bindemittel einschließen, bei welchen das Bindemittel einen flüssigen oder erweichten Zustand mittels Erwärmen bis zum Schmelzen erreicht. Gängige Bindemittelmateriale schließen Polyacrylate, Methacrylate, Polyolefine, Poly-urethane, Polyepoxidharze, phenolische Harze und Polyester ein. Bindemittelschichten, welche Zusammensetzungen umfassen, die dauerhaft, waschbeständig und gegenüber den angrenzenden reflektiven Elementen nicht-korrosiv sind, werden bevorzugt. Die Bindemittelschicht der reflektiven Folie kann zum Binden der Mikrosphärenschicht und des reflektiven Elements an ein gewünschtes Substrat verwendet werden. Die Bindemittelschicht kann auch eine Polymerzusammensetzung umfassen, welche die einem Klebstoff eigenen Eigenschaften besitzt, wie in der US 5 674 605 (Marecki) beschrieben, sodass die Bindemittelschicht in bestimmten Fällen zum Verhaften der reflektiven Folie mit einem Kleidungsstück oder einem Accessoire ohne die Verwendung von zusätzlichen Haftsichten verwendet werden kann.

**[0034]** Die Bindemittelschicht kann transparent sein, umfasst aber üblicherweise Additive, wie zum Beispiel Metall-Azo-Farbstoffe, wie in der US 5 338 595 (Li) beschrieben, die zur Tarnung unerwünschter Farbveränderungen nach wiederholtem Wäschewaschen oder anderer Pigmente bestimmt sind, um Spezialfarben und optische Effekte vorzusehen.

**[0035]** Ein Haftvermittler kann auch in der Bindemittelschicht in Mengen von 0,2 bis etwa 1,5 Gew.-% vorliegen. Haftvermittler sind üblicherweise Aminosilane, wie Aminomethyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan etc.

**[0036]** Additive in der Bindemittelschicht können auch Färbemittel (zum Beispiel Pigmente und Farbstoffe) und Stabilisatoren (zum Beispiel thermische und hydrolytische Stabilisatoren und Antioxidanzien), Flamm- schutzmittel, Fließmodifikatoren (zum Beispiel Tenside), Viskositätsveränderer (z. B. Verdickungsmittel), Koaleszierungsmittel, Plastifizierungsmittel, Klebrigmacher und dergleichen einschließen.

**[0037]** Die Bindemittelschicht hat vorzugsweise eine Dicke von etwa 50 bis 250  $\mu\text{m}$ , stärker bevorzugt von etwa 75 bis 200  $\mu\text{m}$ . Eine Bindemittelschicht mit einer Dicke außerhalb dieser Bereiche kann verwendet werden. Wenn die Bindemittelschicht allerdings zu dünn ist, kann sie das rückreflektierende Element und die Mikrosphären nicht ausreichend stützen und die Mikrosphären können verdrängt werden. Wenn die Bindemittel-

schicht eine Dicke von über 200 µm hat, kann sie den Artikel unnötigerweise versteifen und dessen Kosten erhöhen.

#### Zusätzliche Schichten

**[0038]** Die reflektive Folie kann weitere Schichten umfassen. Diese Schichten können zum Beispiel der Vor-sehung einer weiteren Unterstützung und der Handhabungsfähigkeit der reflektiven Folie dienen oder können vorliegen, um die für das Anhaften der reflektiven Folie an ein Substrat wie eine Sicherheitskleidung oder ein Accessoire angewandten Haftcharakteristika vorzusehen. Beispiele für zusätzliche Schichten schließen ein gewebtes oder nicht-gewebtes Gewebe, eine wärmeaktivierte Haftschrift, eine druckempfindliche Haftschrift oder Kombinationen dieser Schichten ein. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines gewebten Gewebes als zusätzlicher Schicht, sodass ein reflektives Textilgewebe erzeugt wird.

**[0039]** Ein gewebtes oder nicht-gewebtes Gewebe kann aus beliebigen bekannten Fasermaterialien aufgebaut sein, einschließlich zum Beispiel Polyamid, Polyester, Polyacrylat, Polyacrylnitrilfasern sowie natürlichen Fasern wie Baumwolle. Mischfasern einschließlich gemischten synthetischen und Naturfasern können ebenso verwendet werden.

**[0040]** Geeignete Haftschriften für die Verwendung mit der reflektiven Folie schließen zum Beispiel einen wärmeaktivierten Klebstoff, welcher einen Polyester, Polyurethan oder Polymer auf Vinylbasis umfasst, oder einen normalerweise klebrigen druckempfindlichen Klebstoff, welcher ein Acrylpolymer, ein System auf Kautschuk-Harz-Basis oder ein Polymer auf Silikon-Basis umfasst, ein.

**[0041]** Spezifische Kombinationen zusätzlicher Schichten schließen ein: 1) eine druckempfindliche Haftschrift mit einem Textilgewebe und 2) eine druckempfindliche Haftschrift in Kombination mit einer wärmeaktivierten Haftschrift. Bei den eben beschriebenen zwei Kombinationen ist der druckempfindliche Klebstoff so angeordnet, dass er freiliegt, um eine Verbindung mit dem Substrat oder Kleidungsstück zu bilden.

**[0042]** Eine noch weitere zusätzliche Schicht, die in der reflektiven Folie vorliegen kann, ist eine so genannte lichtdurchlässige Zwischenschicht, die typischerweise zwischen den Mikrosphären und dem reflektiven Element, z. B. einer reflektiven Metallschicht, angeordnet ist. Die lichtdurchlässige Zwischenschicht kann vorgesehen werden, um das reflektive Element vor Korrosion und Verschlechterung bei deren reflektiven Charakteristika während der Exposition an Naturelemente und/oder Wäschewaschen zu schützen. Die Zwischenschicht umfasst vorzugsweise eine transparente polymere Schicht mit optischen Charakteristika, wie Brechungsindex, die so gewählt sind, um ein funktionelles rückreflektierendes optisches System bereitzustellen.

**[0043]** Die lichtdurchlässige Zwischenschicht umfasst ein polymeres Material, welches das gleiche oder ein anderes als das polymere Material der Bindemittelschicht sein kann. Um eine gute Wäschewaschbeständigkeit vorzusehen, ist das Polymer vorzugsweise ein vernetztes Polymer. Beispiele für Polymere, die geeignet sein können, schließen jene ein, die Einheiten von Urethan, Ester, Ether, Harnstoff, Epoxy, Carbonat, Acrylat, Acryl, Olefin, Vinylchlorid, Amid, Alkyd oder Kombinationen hiervon enthalten.

**[0044]** Das Polymer, das in der lichtdurchlässigen Zwischenschicht verwendet wird, kann funktionelle Gruppen aufweisen, die eine Verknüpfung des Polymers mit dem Silan-Haftvermittler erlauben, oder die Reaktanten, welche das Polymer bilden, können eine solche Funktionalität besitzen. Zum Beispiel können bei der Herstellung von Polyurethanen die Ausgangsmaterialien Wasserstoff-Funktionalitäten besitzen, die mit einem Iso-cyanat-funktionellen Silan-Haftvermittler reagieren können; siehe zum Beispiel das US-Patent Nr. 5 200 262 (Li). Bevorzugte Polymere sind vernetzte Poly(urethanharnstoffe) und vernetzte Poly(acrylate). Diese Polymere können ihre Eigenschaften unter den Härten des industriellen Wäschewaschvorgangs und beim Tragen als Bekleidung beibehalten.

**[0045]** Poly(urethan-harnstoffe) können durch Umsetzen eines hydroxy-funktionellen Polyesterharzes mit überschüssigem Polyisocyanat gebildet werden. Alternativ kann ein Polypropylenoxiddiol mit einem Diisocyanat und danach mit einem triamino-funktionalisierten Polypropylenoxid umgesetzt werden.

**[0046]** Vernetzte Poly(acrylate) können durch Aussetzen von Acrylatoligomeren an Elektronenstrahlung gebildet werden; siehe zum Beispiel das US-Patent Nr. 5 283 101 (Li).

**[0047]** Beispiele für kommerziell verfügbare Polymere, die in der lichtdurchlässigen Zwischenschicht verwendet werden können, schließen ein: Vitel<sup>TM</sup> 3550, verfügbar von Shell Oil Company, Akron, Ohio; Ebecryl<sup>TM</sup> 230,

verfügbar von UBC Radcure, Smryna, Ga; Jeffamine™ T-5000, verfügbar von Huntsman Corporation, Houston, Tex.; und Arcol™ R-1819, verfügbar von Arco Chemical Company, Newtown Square, Pa.

**[0048]** Die Dicke der lichtdurchlässigen Zwischenschicht ist allgemein so gewählt, dass einfallendes Licht auf die reflektive Metallschicht durch die Mikrosphären fokussiert werden kann. Die lichtdurchlässige Zwischenschicht hat typischerweise eine Dicke von etwa 5 Nanometern bis zum 1,5-Fachen des durchschnittlichen Durchmessers der Mikrosphären. Vorzugsweise hat die lichtdurchlässige Zwischenschicht eine durchschnittliche Dicke von etwa 100 Nanometern bis etwa dem durchschnittlichen Durchmesser der Mikrosphären. Stärker bevorzugt ist die durchschnittliche Dicke der lichtdurchlässigen Zwischenschicht etwa ein (1) Mikrometer bis etwa das 0,25-Fache des durchschnittlichen Durchmessers der Mikrosphären. Die Dicke der lichtdurchlässigen Zwischenschicht kann zwischen den Mikrosphären größer sein als auf den Mikrosphären. Die lichtdurchlässige Zwischenschicht ist vorzugsweise kontinuierlich, doch es kann einige sehr kleine Bereiche, insbesondere in dem am meisten eingebetteten Teil der Mikrosphären – wo die lichtdurchlässige Zwischenschicht diskontinuierlich ist, geben, d. h. deren Dicke ist null oder geht gegen null. Auf diese Weise ist die lichtdurchlässige Zwischenschicht auf geeignete Weise kontinuierlich oder im Wesentlichen kontinuierlich.

**[0049]** Es können verschiedene Konstruktionen der reflektiven Folie zur Anwendung kommen. Zum Beispiel umfasst in einer ersten Ausführungsform die reflektive Folie eine Schicht von Mikrosphären, die teilweise an der ersten Hauptfläche der reflektiven Folie an der Luft freiliegen, eine lichtdurchlässige Zwischenschicht, eine Metallschicht als reflektives Element und eine Bindemittelschicht. In dieser ersten Ausführungsform der reflektiven Folie fällt Licht auf die Oberfläche der Mikrosphären, wird auf die reflektive Metallschicht, die in einem spezifischen Abstand hinter dem nicht-freiliegenden Teil der Mikrosphäre angeordnet ist, durch die gewählte Dicke der lichtdurchlässigen Zwischenschicht fokussiert und wird dann durch die Mikrosphäre zum Beobachter hin zurückreflektiert. Demzufolge wird eine in hohem Maße rückreflektierende Folie erhalten. Auf der Bindemittelschicht können zusätzliche Schichten, wie zum Beispiel ein gewebtes oder nicht-gewebtes Gewebe, vorgesehen werden.

**[0050]** In einer zweiten Ausführungsform der reflektiven Folie umfasst das reflektive Element eine reflektive Metallschicht, die direkt auf den Mikrosphären vorgesehen ist und die somit allgemein den Umrissen des nicht freiliegenden Teils der Mikrosphären folgt. Es ist keine lichtdurchlässige Zwischenschicht vorhanden. Die reflektive Schicht in dieser Ausführungsform umfasst eine dünne Metallschicht, die vorzugsweise direkt auf den nicht freiliegenden Teil der Mikrosphäre durch Vakuumabscheidungstechniken aufgebracht wird. Typischerweise werden eine Bindemittelschicht und zusätzliche Schichten weiter auf der dünnen Metallschicht wie in der ersten Ausführungsform vorgesehen.

**[0051]** In einer dritten Ausführungsform der reflektiven Folie umfasst das reflektive Element ein Bindemittel mit einem oder mehreren darin verteilten reflektiven Pigmenten. Das Pigment kann zum Beispiel Teilchen oder Flocken umfassen, die vorzugsweise Silber, Zinn oder Aluminium, Titandioxidteilchen oder Micateilchen umfassen. In dieser Ausführungsform sind die Mikrosphären teilweise in eine Metallteilchen enthaltende Bindemittelschicht eingebettet. In der dritten Ausführungsform der reflektiven Folie fällt Licht auf die Oberfläche der Glaskügelchen, wird auf die reflektive Pigmente umfassende Bindemittelschicht fokussiert und wird danach durch die Mikrosphäre zum Beobachter zurück reflektiert.

#### Herstellung der reflektiven Folie

**[0052]** Die Herstellung der reflektiven Folie mit offenen Kügelchen ist im Fachbereich wohlbekannt. Ein zweischichtiges Trägergewebe, welches eine durch Erwärmung erweichbare Polymerschicht auf einer Papierfolie umfasst, wird zuerst vorgesehen. Die obere, durch Wärme erweichbare Polymerschicht des Trägergewebes wird danach durch Erwärmen auf eine Temperatur von 80 bis 120°C erweicht und die Mikrosphären werden in einer vorübergehenden Anordnung darauf beschichtet. Polymere, die für die durch Erwärmung erweichbare Polymerschicht verwendet werden können, schließen Polyvinylchlorid; Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen und Polybutylen; und Polyester etc. ein. Die Mikrosphären sind teilweise in die Polymerschicht des Trägers typischerweise bis etwa 40 bis etwa 60 Prozent des Mikrosphärendurchmessers eingebettet. Die Mikrosphären sind vorzugsweise so eng wie möglich auf dem Träger gepackt und können so durch irgendein geeignetes Verfahren, wie Bedrucken, Siebdruck (screening), Abrollen oder mit einer heißen Dosenwalze, angeordnet werden.

**[0053]** Die durch Erwärmung erweichbare Polymerschicht des Trägergewebes hält die Mikrosphären in der gewünschten Anordnung, während das reflektive Folienmaterial aufgebaut wird. Zum Teil in Abhängigkeit von den Charakteristika des Trägergewebes und der Mikrosphären kann es erwünscht sein, das Trägergewebe



und/oder die Mikrosphären durch Aufbringen ausgewählter Trennmittel oder Haftvermittler zu konditionieren, um die gewünschten Träger-Trenneigenschaften zu erhalten. Das reflektive Element, wie zum Beispiel eine Metallschicht, wird dann auf das Trägergewebe auf der Seite aufgebracht, von welcher die Mikrosphären herausragen.

**[0054]** Die Bindemittelschicht wird danach durch herkömmliche Beschichtungstechniken aufgebracht und vor Ort unter Bedingungen gehärtet, die durch die angewandte chemische Bindemittelschichtzusammensetzung bestimmt werden.

**[0055]** Nachdem die Bindemittelschicht gebildet wurde, kann das Trägergewebe von der reflektiven Folie abgezogen oder getrennt werden, wodurch der Gebrauch der Folie für ihren gewünschten Zweck ermöglicht wird.

**[0056]** Zusätzliche Schichten, wie gewebte Gewebe, und die Haftsicht können durch Beschichten oder Laminierung in zweckmäßiger Weise vorgesehen werden, entweder bevor oder nachdem das Trägergewebe entfernt wurde, um die an die Luft ausgesetzte Oberfläche der Mikrosphären zu entfernen.

**[0057]** Um zum Beispiel die reflektive Folie der ersten Ausführungsform zu erhalten, wird eine lichtdurchlässige Zwischenschicht auf die freiliegende Oberfläche der Mikrosphären beschichtet und danach wird eine reflektive Metallschicht auf dieser durch Vakuumabscheidung beispielsweise vorgesehen, und am Ende kann eine Bindemittelschicht auf der reflektiven Metallschicht vorgesehen werden.

**[0058]** Um die reflektive Folie der zweiten Ausführungsform zu erhalten, wird die lichtdurchlässige Zwischenschicht weggelassen und die reflektive Metallschicht wird direkt auf der freiliegenden Oberfläche der Mikrosphären abgeschieden.

**[0059]** Um die reflektive Folie der dritten Ausführungsform zu erhalten, wird die reflektive Teilchen enthaltende Bindemittelschicht direkt auf die in der durch Erwärmung erweichbaren Polymerschicht des Trägergewebes gestützte Mikrosphären beschichtet.

#### BEHANDLUNGSVERFAHREN

**[0060]** Um die verbesserten Reflexionseigenschaften der reflektiven Folie zu erhalten, wird die reflektive Folie mit dem fluorierten Silan an der Hauptfläche mit den freiliegenden Mikrosphären behandelt. Die fluorierte Silanverbindung wird allgemein auf die Oberfläche der reflektiven Folie in ausreichenden Mengen aufgebracht, um einen Überzug vorzusehen, welcher zu der gewünschten Verbesserung der Reflexionseigenschaften führt. Diese Beschichtung kann extrem dünn sein, z. B. 1 bis 50 Molekülschichten, gleichwohl kann in der Praxis eine nützliche Beschichtung dicker sein.

**[0061]** Die fluorierte Silanverbindung kann auf die Hauptfläche der die Mikrosphären tragenden reflektiven Folie ohne Verdünnung aufgebracht werden, wird aber vorzugsweise auf die Oberfläche von einer Behandlungszusammensetzung, welche das fluorierte Silan in einer verdünnten Form umfasst, aufgebracht. Typischerweise umfasst die Behandlungszusammensetzung das fluorierte Silan in einer Menge von 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,10 Gew.-% und 1,0 Gew.-%. Die Behandlungszusammensetzung basiert allgemein auf einem organischen Lösungsmittel, d. h. das organische Lösungsmittel kann eine Hauptkomponente der Behandlungszusammensetzung bilden.

**[0062]** Die fluorierte Silanverbindung ist vorzugsweise in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Das organische Lösungsmittel oder die verwendete Mischung der organischen Lösungsmittel ist vorzugsweise zum Lösen von mindestens 0,01 Gew.-% der fluorierten Silanverbindung in der Lage. Außerdem haben die Lösungsmittel oder die Mischung von Lösungsmitteln vorzugsweise eine Löslichkeit für Wasser von mindestens 0,1 Gew.-% und eine Löslichkeit für Säure von mindestens 0,01 Gew.-%. Wenn das organische Lösungsmittel oder die Mischung von Lösungsmitteln nicht diese Kriterien erfüllen, ist es möglicherweise nicht möglich, eine homogene Mischung der fluorierten Silanverbindung in dem/den Lösungsmittel(n) zu erhalten, wenn Wasser vorhanden ist.

**[0063]** Geeignete organische Lösungsmittel oder Mischungen von Lösungsmitteln können aus aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol; Ketonen, wie Aceton oder Methyl ethylketon; Estern, wie Ethylacetat, Methylformiat und Ethern, wie Diisopropylether, gewählt werden. Fluorierte Lösungsmittel können in Kombination mit den organischen Lösungsmitteln verwendet werden, um die Löslichkeit der Fluorsilanverbindung zu verbessern.

**[0064]** Beispiele für fluorierte Lösungsmittel schließen fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Perfluorhexan oder Perfluoroctan, verfügbar von 3 M; teilweise fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentafluorbutan, verfügbar von Solvay, oder  $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ , verfügbar von DuPont; Hydrofluorether, wie Methylperfluorbutylether oder Ethylperfluorbutylether, verfügbar von 3 M, ein. Verschiedene Mischungen dieser Materialien mit organischen Lösungsmitteln können verwendet werden.

**[0065]** Um eine gute Haltbarkeit zu erreichen, insbesondere bezüglich des mechanischen Waschens oder des Wäschewaschens, können die in dem Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Lösungen Wasser einschließen. Typischerweise beträgt die Menge an Wasser zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-%.

**[0066]** Zusätzlich zu Wasser können in dem Behandlungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Zusammensetzungen auch einen Säure- oder Basenkatalysator einschließen. Der Säurekatalysator, sofern vorhanden, umfasst eine organische oder anorganische Säure. Organische Säuren schließen Essigsäure, Zitronensäure, Ameisensäure und dergleichen ein. Beispiele für anorganische Säuren schließen Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und dergleichen ein. Die Säure wird allgemein in der Zusammensetzung in einer Menge zwischen etwa 0,01 und 10%, stärker bevorzugt zwischen 0,05 und 5 Gew.-% eingeschlossen. Der Basenkatalysator, sofern vorhanden, umfasst zum Beispiel Natrium- oder Kaliumhydroxid.

**[0067]** Es kann eine beliebige Zahl von Beschichtungstechniken zur Anwendung kommen, um die Behandlungszusammensetzung auf die Oberfläche der reflektiven Folie aufzubringen. Diese Verfahren schließen Besprüh-, Eintauch-, Tiefdruck-, Siebdruck-, Tampondruck-, Transferbeschichtungs-, Rakelbeschichtungs-, Kisswalzenbeschichtungs- und Foulard-Aufbringungstechniken ein. Ein bevorzugtes Aufbringungsverfahren ist die Kisswalzenbeschichtung, die ausführlicher in den nachstehenden Beispielen beschrieben ist.

**[0068]** In Fällen, wo die fluorierte Silanverbindung auf die reflektive Folie als eine Lösung aufgebracht wird, werden vorzugsweise Trocknungsschritte in das Verfahren eingebunden, um die Entfernung des Lösungsmittels zu ermöglichen, um den Decküberzug von fluoriertem Silan auf der Oberfläche der reflektiven Folie vorzusehen.

**[0069]** Die Trocknungsschritte können eine oder mehrere Phasen, welche die Verdampfung von Lösungsmitteln unter Umgebungsbedingungen umfassen und/oder den Einsatz von Gebläseluftöfen bei erhöhten Temperaturen bewirken, um die Entfernung von Lösungsmitteln zu beschleunigen und/oder die Reaktion der fluorierten Silanverbindung mit der Oberfläche der reflektiven Folie zu beschleunigen.

**[0070]** Vorzugsweise schließt das Verfahren zur Herstellung der reflektiven Folie mindestens einen Schritt des Aussetzens der die fluorierte Silanverbindung tragenden reflektiven Folie an Wärme durch Führen der reflektiven Folie durch einen Ofen, der auf eine Temperatur zwischen 50°C und 180°C eingestellt ist, ein.

**[0071]** Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, allerdings ohne die Absicht, die Erfindung hierauf zu beschränken.

#### Beispiele

#### Testverfahren

#### Messung der Rückreflexionsfähigkeit von reflektiven Folien, R'

**[0072]** Die Rückreflexion der rückreflektierenden Folie wurde gemäß der Internationalen Kommission über Belichtung oder CIE (Commission Internationale de l'éclairage) 54: 1982, Retroreflection: Definition and Measurement (Rückreflexion: Definition und Messung), gemessen.

**[0073]** Proben wurden in einem Beobachtungswinkel ( $\alpha$ ) von 0,2° und einem Eintrittswinkel ( $\beta$ ) von 5° gemessen. Die Ergebnisse wurden in Candela pro Lux pro Quadratmeter ( $\text{cd/lx/m}^2$ ) aufgezeichnet.

#### Messung der Nass-Rückreflexionsfähigkeit von reflektiven Folien, R'

**[0074]** Die Messung der Rückreflexionsfähigkeit von reflektiven Folien unter simulierten Regenbedingungen wurden im Allgemeinen gemäß dem oben genannten CIE-Verfahren, aber unter den spezifisch in EN 471 ANNEX A – Method of Measuring Wet Retroreflective Performance (Anhang A – Verfahren zum Messen der

Nass-Rückreflexionsleistung) beschriebenen Bedingungen gemessen. Die Messung erfolgte während anhaltender simulierter Regenbedingungen, aber nachdem 5 Minuten verstrichen waren.

**[0075]** Proben wurden in einem Beobachtungswinkel ( $\alpha$ ) von  $0,2^\circ$  und einem Eintrittswinkel ( $\beta_1$ ) von  $5^\circ$  gemessen. Die Ergebnisse wurden in  $\text{cd/lx/m}^2$  aufgezeichnet.

#### Waschprozedur für rückreflektierende Folien

**[0076]** Sowohl behandelte als auch unbehandelte Proben von rückreflektierendem Textilgewebe wurden gemäß ISO 26330, Textiles – Domestic Washing and Drying Procedures for Textile Testing (Wasch- und Trocknungsverfahren im Haushalt für Textiltests). Das Waschen erfolgte in Haushaltswaschmaschinen bei  $60^\circ\text{C}$  und die Zahl der Zyklen ist in den Datentabellen weiter unten angegeben.

#### In den Beispielen eingesetzte Materialien

##### Fluorsilane:

##### (A) Fluoriertes Polyetherdisilan

**[0077]** Fluoriertes Polyethersilan (A) wurde durch Umsetzen von Perfluorpolyetherdiester  $\text{CH}_3\text{OC(O)CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_{9-11}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{9-11}\text{CF}_2\text{C(O)OCH}_3$  (mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 2000), kommerziell verfügbar von Ausimont, Italien, unter der Handelsbezeichnung Z-DEAL, mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan, verfügbar von Aldrich Company Co., wie in der US 3 810 874 (Mitsch et al.), Tabelle 1, Zeile 6 gelehrt, hergestellt. Die exothermen Reaktionen gingen bei Raumtemperatur einfach durch Mischen der Ausgangsmaterialien leicht vonstatten. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Infrarotanalyse überwacht.

##### (B) Perfluorooctyltrichlorsilan $\text{F}_{17}\text{C}_x\text{SiCl}_3$ (97%)

**[0078]** Verfügbar als Katalognummer 44893-1 von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Deutschland).

#### Beispiel 1

**[0079]** Ein rückreflektierendes Textilgewebe (30 cm breit  $\times$  50 m lang), weiter oben als erste Ausführungsform der reflektiven Folie beschrieben, wurde mit einer Lösung von 0,1 Gew.-% Lösung von fluoriertem Polyethersilan (A) in einer Mischung von Wasser (3 Gew.-%), Essigsäure (1,5 Gew.-%) und Ethanol (95,4 Gew.-%) behandelt. Die Lösung wurde in ein seichtes Bad gegeben und die rückreflektierende Oberfläche des Textilgewebes wurde in einem als Kisswalzenbeschichtung bekannten Verfahren durch das Bad geführt. Das rückreflektierende Textilgewebe wurde stark durch einen beweglichen Roller abgestützt und das Textilgewebe wurde an eine Lösung von fluoriertem Polyethersilan in dem Bad in einer Weise ausgesetzt, sodass die Oberfläche des Textilgewebes kurz mit der Oberfläche der Lösung in dem Bad in Kontakt kam. Das Textilgewebe wurde nicht eingeweicht oder gesättigt und nur sehr wenig Lösung drang um die Ränder des Gewebes herum zu der rückseitigen Oberfläche des Textilgewebes vor. Das Textilgewebe wurde mit einer Rate von 4 m/min vorgeschoben. Das Gewebe wurde ca. 3 m unter Umgebungsbedingung vorgeschoben, um eine einleitende Verdampfung von Lösungsmitteln zu ermöglichen, und dann durch eine Reihe von Gebläseluft-Trocknungsöfen bei zunehmenden Temperaturen von  $50^\circ$  auf  $120^\circ\text{C}$  geführt, um die Lösungsmittelentfernung und das Härten der Beschichtung zu bewirken. Die Gesamtlänge der Trocknungsöfen war ca. 10 m.

**[0080]** Proben mit einer Abmessung von 10 cm  $\times$  10 cm wurden aus der Mitte des Gewebes statistisch entlang ihrer Länge geschnitten.

**[0081]** Die Rückreflexionsfähigkeit des behandelten Textilgewebes wurde gemäß EN 471, Teil 7.3, sowohl unter Trocken- als auch unter Nassbedingungen gemessen. Für Nass-Rückreflexionsfähigkeitsmessungen wurden die Proben zuerst auf 65/35-Polyester-Baumwolltextilgewebe mit einem Gewicht von  $215 \text{ g/m}^2$  genäht, das verfügbar ist als GNEIS, Textilnummer 42040 von der Lauffenmuehle Textil GmbH (Lauchingen, Deutschland). Jede der 10 cm  $\times$  10 cm großen Proben wurde auf eine große Folie des Polyesterbaumwollgewebes mit den Abmessungen von ca. 80 cm  $\times$  60 cm genäht.

**[0082]** Proben von behandeltem Textilgewebe, das von der Polyesterbaumwollfolie getragen wurde, wurden dann für 35 Zyklen bei  $60^\circ\text{C}$  in einer Haushaltswaschmaschine gemäß der im ISO 26330-Verfahren 2A angegebenen Waschprozedur gewaschen und danach auf der Wäscheleine getrocknet. Gewaschene Proben wur-

den erneut auf ihre Rückreflexionsfähigkeit sowohl unter Trocken- als auch unter Nassbedingungen getestet. Messungen bei Nasstextilgeweben wurden nach 5 Minuten anhaltendem simulierten Regen durchgeführt.

**[0083]** Die Resultate der Reflexionsfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 2

**[0084]** Beispiel 1 wurde wiederholt, mit zwei Ausnahmen. Die Lösung von fluoriertem Poly-ethersilan (A), die zur Behandlung des reflektiven Textilgewebes verwendet wurde, hatte eine Konzentration von 0,2 Gew.-% in der in Beispiel 1 beschriebenen Lösungsmittelmischung. Das Fluorsilan wurde in diesem Fall auf ein zweites reflektives Textilgewebe aufgebracht, das oben stehend als die zweite Ausführungsform der reflektiven Folie beschrieben ist.

**[0085]** Die Reflexionsfähigkeitsmessungen erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie das behandelte Textilgewebe von Beispiel 1. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 3 (Vergleich)

**[0086]** Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass das verwendete fluorierte Silan Perfluorooctyltrichlorsilan (97%) (B) war, verfügbar als Katalognummer 44893-1 von Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Steinheim, Deutschland). Das fluorierte Silan (B) wurde in n-Hexan bei 0,25 Gew.-% gelöst.

**[0087]** Die Lösung wurde auf das reflektive Textilgewebe aufgebracht und in dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren getrocknet.

**[0088]** Fünfzehn Waschzyklen wurden mit der behandelten reflektiven Folie durchgeführt. Es erfolgten Rückreflexionsfähigkeitsmessungen vor und nach dem Waschen, sowohl mit trockenen als auch mit nassen Textilgeweben. Die Testresultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Beispiel 4 (Vergleich)

**[0089]** Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Lösung von fluoriertem Silan (B) auf ein zweites reflektives Textilgewebe aufgebracht wurde, das weiter oben als die zweite Ausführungsform der reflektiven Folie beschrieben wurde. Rückreflexionsfähigkeitsmessungen von nassen und trockenen Substraten vor und nach dem Waschen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Vergleichsbeispiele 1–2

**[0090]** Zwei unbehandelte reflektive Folien, die weiter oben als erste und zweite Ausführungsform der reflektiven Folie beschrieben wurden, wurden sowohl für die Nass- als auch Trocken-Rückreflexionsfähigkeit bewertet und danach den gleichen Waschtests unterzogen, wie in den Testverfahren spezifiziert. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Bsp.	Fluorsilan- Typ	Textil- Typ	Ungewaschene Textilie		Wasch- zyklen	Gewaschene Textilie	
			Trocken	Nass		Trocken	Nass
			R' (cd/lx/m <sup>2</sup> )	R' (cd/lx/m <sup>2</sup> )		R' (cd/lx/m <sup>2</sup> )	R' (cd/lx/m <sup>2</sup> )
1	A	1	816	643	35	687	148
2	A	2	571	460	15	524	340
3	B	1	716	658	25	720	140
	B	2	507	382	10	503	318
C1	Keines	1	778	540	35	664	0
C2	Keines	2	439	348	10	520	130

A = Fluoriertes Polyethersilan

B = Perfluorocetyltrichlorsilan

Textilgewebe 1 = Ausführungsform 1 der reflektiven Folie mit einer Zwischenschicht zwischen der Mikrosphäre und dem reflektiven Element

Textilgewebe 2 = Ausführungsform 2 der reflektiven Folie ohne eine Zwischenschicht.

### Patentansprüche

1. Reflektive Folie, umfassend ein reflektives Element, und umfassend teilweise an einer Hauptfläche der reflektiven Folie freiliegende Mikrosphären und wobei die reflektive Folie an der Hauptfläche mit einer fluorierten Silanverbindung mit einer fluorierten Polyethergruppe und einer Silangruppe, die eine oder mehrere hydrolysierbare Gruppen aufweist, behandelt wurde,

2. Reflektive Folie nach Anspruch 1, wobei das reflektive Element eine reflektive Metallschicht oder eine ein Bindemittel mit einem oder mehreren darin verteilten reflektiven Pigmenten umfassende Schicht umfasst.

3. Reflektive Folie nach Anspruch 1, wobei die reflektive Folie in der angegebenen Reihenfolge teilweise an der Hauptfläche freiliegende Mikrosphären, eine lichtdurchlässige Zwischenschicht, eine reflektive Metallschicht und eine Bindemittelschicht umfasst.

4. Reflektive Folie nach Anspruch 3, wobei die reflektive Metallschicht eine Dicke von 50 bis 150 Nanometer hat.

5. Reflektive Folie nach Anspruch 1, wobei die reflektive Folie in der angegebenen Reihenfolge teilweise an der Hauptfläche freiliegende Mikrosphären, eine reflektive Metallschicht, die allgemein den Umrissen des nicht-freiliegenden Teils der Mikrosphären folgt, und eine Bindemittelschicht umfasst.

6. Reflektive Schicht nach Anspruch 1, wobei das fluorierte Silan der folgenden Formel entspricht:



wobei  $R_f^1$  für eine einwertige oder zweiwertige Polyfluorpolyethergruppe steht, Q für eine organische zweiwertige Verknüpfungsgruppe steht,  $R^1$  für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe steht, Y für eine hydrolysierbare Gruppe steht; x 0 oder 1 ist und y 1 oder 2 ist.

7. Reflektive Folie nach Anspruch 6, wobei die hydrolysierbare Gruppe ein Halogen, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, eine Acyloxygruppe oder eine Acylgruppe ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer reflektiven Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend die Schritte:

- (i) Vorsehen einer reflektiven Folie, umfassend ein reflektives Element und umfassend teilweise an einer Hauptfläche der reflektiven Folie freiliegende Mikrosphären und
- (ii) Behandeln der Hauptfläche der reflektiven Folie mit einer fluorierten Silanverbindung mit einer fluorierten Polyethergruppe und einer Silangruppe, die eine oder mehrere hydrolysierbare Gruppen aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die reflektive Folie mit der fluorierten Silanverbindung in Gegenwart eines Säure- oder eines Basenkatalysators behandelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei die reflektive Folie mit der fluorierten Silanverbindung durch Kontaktieren der reflektiven Folie mit einer die fluorierte Silanverbindung umfassenden Zusammensetzung behandelt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Zusammensetzung eine Lösung der fluorierten Silanverbindung in einem organischen Lösungsmittel ist, wobei die Lösung ferner Wasser und eine Säure umfasst.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei das Verfahren ferner eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 50°C und 180°C umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen