



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 17 800 T2 2005.07.14

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 127 190 B1

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: E01F 9/04

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 17 800.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/17562

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 938 958.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/23655

(86) PCT-Anmeldetag: 03.08.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 27.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.08.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 14.07.2005

(30) Unionspriorität:

175523 20.10.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

HEDBLOM, P., Thomas, Saint Paul, US; RICE, E.,  
Eric, Saint Paul, US; BESCUP, L., Terry, Saint Paul,  
US; MCGRATH, M., Joseph, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: STRASSENMARKIERUNGEN MIT VERBESSERTER HELIGKEIT IM NASS- UND TROCKEN-ZU-STAND UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN

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 eingelebt, 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 vorliegende Erfindung betrifft Straßenmarkierungen, die optische Elemente oder schleuderfeste Partikel enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Straßenmarkierungen mit erhöhter Nasshelligkeit.

**Hintergrund der Erfindung**

**[0002]** Die Verwendung von Straßenmarkierungen (z. B. Anstrichen, retroreflektierenden Elementen, Bändern und erhöhten Straßenmarkierungen) zum Führen und Leiten von Kraftfahrern, die eine Straße entlang fahren, ist wohl bekannt. Diese Straßenmarkierungen sind oft retroreflektierend, so dass Kraftfahrer die Markierung nachts sehen können. Wenn die Straße jedoch nass ist, beispielsweise vom Regen, wird die Straßenmarkierung auch nass und die Retroreflexionsleistung vermindert sich oft.

**[0003]** Retroreflexion beschreibt den Mechanismus, bei dem auf eine Oberfläche einfallendes Licht reflektiert wird, so dass viel von dem einfallenden Strahl wieder zurück zu seiner Quelle gelenkt wird. Wenn die Oberfläche der Straßenmarkierung nass wird, werden die optischen Elemente (die in der Regel transparente, im Wesentlichen kugelförmige Glas- oder Keramiklinsen sind) mit Wasser beschichtet, was in der Regel die Retroreflexion vermindert. Wenn optische Elemente mit Wasser benetzt oder bedeckt werden, ändert sich das Verhältnis des Brechungsindexes an der freiliegenden Linsenoberfläche, wodurch die Lichtstreuung beeinflusst wird.

**[0004]** Um gute Nasshelligkeit aufrechtzuerhalten, sind erhöhte Straßenmarkierungen, vorgeformte Straßenmarkierungsbänder, insbesondere solche mit erhöhten gemusterten Oberflächen, retroreflektierende Elemente und optische Elemente mit großem Durchmesser entwickelt worden.

**[0005]** Beispiele für erhöhte Straßenmarkierungen schließen US-A-4,875,798 (May et al.), US-A-5,667,335 (Khieu et al.) und US-A-5,667,334 (Boice) ein, sind jedoch nicht auf diese begrenzt. Erhöhte Straßenmarkierungen können verwendet werden, um retroreflektierende Folien (z. B. Folien mit eingeschlossenen Linsen, versiegelten Linsen oder prismatischen Linsen) an einer oder mehreren Oberfläche(n) über jegliches Wasser oder andere Flüssigkeiten auf der Straße anzuheben. Erhöhte Straßenmarkierungen sind oft anfällig für Verkratzen der äußeren Kunststoffoberfläche. Erhöhte Straßenmarkierungen sind in der Regel etwa 1 bis 3 cm hoch. Diese Kratzer vermindern die Trockenhelligkeit erheblich. Außerdem werden erhöhte Straßenmarkierungen durch Schneepflüge beschädigt und werden oft in Kombination mit anderen Formen von Straßenmarkierungen verwendet, um ausreichende Leitwirkung bei Tageslicht zu liefern.

**[0006]** Vorgeformte Straßenmarkierungsbänder werden im Allgemeinen als "flache" Bänder oder "gemusterte" Bänder klassifiziert, die im Allgemeinen vertikale Oberflächen aufweisen, üblicherweise in Form retroreflektierender Ausstülpungen oder Vorsprünge (siehe z. B. US-A-4,388,359 (Ethen et al.), US-A-4,988,555 (Hedblom), US-A-4,988,541 (Hedblom), US-A-5,670,227 (Hedblom et al.) und US-A-5,676,488 (Hedblom)). Viele flache Straßenmarkierungsbänder basieren auf einem optischen System mit freiliegenden Linsen, das transparente mikrokugelige optische Elemente enthält, die in einer Bindemittelschicht teilweise eingebettet sind, die reflektierende Pigmentpartikel wie Titandioxid oder Bleichromat enthält. Straßenmarkierungsartikel und -bänder mit eingeschlossenen Linsen sind auch bekannt (siehe z. B. WO 97/01676 (Bacenhal), WO97/01677 (Bacenhal)). Die Artikel von WO 97/01676 haben eine retroreflektierende Basisfolie mit eingeschlossenen Linsen und eine Anordnung brechender Elemente auf der Vorderseite der Basisfolie. Die Basisfolie weist eine Gruppierung retroreflektierender Elemente unter einer kontinuierlichen, darüber liegenden, transparenten Deckschicht auf. Die brechenden Elemente sind relativ zu der retroreflektierenden Basisfolie so angeordnet, dass mit einem hohen Anleuchtungswinkel auf die Anordnung der brechenden Elemente einfallendes Licht gebrochen wird, so dass es in die Basisfolie geleitet und durch die Basisfolie retroreflektiert wird.

**[0007]** US-A-4,950,525 (Bailey) beschreibt ein retroreflektierendes Folienmaterial mit eingebetteten Linsen mit einer Schicht aus Mikrokugeln, die in eine Folie eingebettet sind, die eine Distanzschicht aus transparentem elastomerem Material unter der Rückseite der Mikrokugeln und eine Deckschicht aus transparentem elastomerem Material aufweist, die die Vorderseite der Mikrokugeln bedeckt. Eine Spiegelreflexionsschicht ist auf der Rückseite der Distanzschicht angeordnet.

**[0008]** US-A-2,440,584 (Heltzer et al.) beschreibt eine Reflexreflektorfolie mit einer Schicht aus Glaskugeln, die jeweils mit einer transparenten Beschichtung und einem darunter befindlichen konkaven Reflektor beschichtet sind.

[0009] Gemusterte Straßenmarkierungsbänder haben im Allgemeinen bessere Erholung der Helligkeit, nachdem der Regen aufgehört hat, weil der Regen von den erhöhten oder vertikalen Abschnitten abrinnt. Wasser kann die optischen Elemente jedoch noch beschichten, was das Verhältnis des Brechungsexponenten beeinflusst und damit die Helligkeit ändert (und in der Regel herabsetzt).

[0010] Beispiele für retroreflektierende Elemente schließen US-A-5,750,191 (Hachey et al.), US-A-5,774,265 (Mathers et al.) und WO 97/28470 (Palazotto et al.) ein.

[0011] US-A-4,072,403 (Eigenmann) und US-A-5,268,789 (Bradshaw) beschreiben Straßenmarkierungen mit guter Nass- und Trockenhelligkeit. Die äußere Oberfläche dieser Straßenmarkierungen kann jedoch leicht zerkratzt werden, was die Trockenhelligkeit herabsetzt. Diese Straßenmarkierungen neigen dazu, recht steif zu sein, was die Adhäsion an der Straße erschwert. Diese Straßenmarkierungen lassen sich zudem schwierig herstellen. Die Straßenmarkierungen sind diskret und liefern damit keine kontinuierliche deutliche Anzeige unter nassen und trockenen Bedingungen.

[0012] US-A-4,145,112 (Crone) beschreibt ein nassretroreflektierendes optisches System auf Basis brechender und retroreflektierender Optiken. Ein Nachteil dieses Systems ist die Dauerhaftigkeit. Die Kunststoffoberfläche kann zerkratzen, was Trocken- und Nassretroreflexionsleistung verschlechtert, insbesondere weil dieses System auf einer brechenden Oberfläche und einer gesamten reflektierenden Innenfläche basiert.

[0013] Straßenmarkierungen mit einer Mischung aus Mikrokugeln mit unterschiedlichen Brechungsexponenten sind verwendet worden, um Trocken- und Nasshelligkeit zu erhalten. Siehe beispielsweise US-A-5,777,791 (Hedblom). Hier neigen die Mikrokugeln mit höherem Brechungsexponenten dazu, aus Glas zu sein, das nicht so dauerhaft ist und leichter zerkratzt wird als die Keramikkugeln mit niedrigerem Brechungsexponenten.

[0014] EP-B1-385 746 (Kobayashi et al.) offenbart eine Straßenmarkierung mit einer Schicht aus großen Glasmikrokugeln, die in den oberen Bereich von retroreflektierendem Basisfolienmaterial mit eingeschlossenen Linsen eingebettet sind. Die retroreflektierende Straßenmarkierung wird als besonders brauchbar unter regnerischen Bedingungen beschrieben, weil die größeren Glasmikrokugeln teilweise Luft ausgesetzt sind.

#### Kurzfassung der Erfindung

[0015] Straßenmarkierungen, die große Glasmikrokugeln enthalten, neigen dazu, die Helligkeit rascher wiederzugewinnen, nachdem der Regen aufgehört hat. Die eigentliche Retroreflexionsleistung während des Regens ist jedoch eher schlecht, weil Wasser die Mikrokugeloberfläche bedeckt. Diese größeren Glasmikrokugeln haben oft einen relativ niedrigen Brechungsexponenten (z. B. 1,5), was niedrigere Trocken- und Nassretroreflexion ergibt.

[0016] Es besteht ein Bedarf an Straßenmarkierungsartikeln mit verbesserter Nassretroreflexion, die unter trockenen und nassen Bedingungen eine deutliche Anzeige liefern und unter schlechten Sichtbedingungen die Kenntnis der Fahrzeugposition durch den Fahrer verbessern, wodurch die Sicherheit für den Fahrer erhöht wird.

[0017] Die vorliegende Erfindung liefert Straßenmarkierungsartikel mit Nasshelligkeit. Die Artikel haben erhöhte Retroreflexion, wenn sie Wasser ausgesetzt sind, beispielsweise wenn sie durch Regen nass werden. Diese Straßenmarkierungsartikel können vorgeformte Straßenmarkierungsbänder, retroreflektierende Flocken oder retroreflektierende Elemente sein, die in ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband oder in Straßenbindemittel eingebettet sind.

[0018] Die erfindungsgemäßen Artikel umfassen eine Monoschicht aus freiliegenden linsenoptischen Elementen und eine Reflexionsschicht und sind dadurch gekennzeichnet, dass sich eine Distanzschicht zwischen den optischen Elementen und der Reflexionsschicht befindet.

[0019] Wenn die Artikel ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband sind, umfassen die Artikel in der Regel des Weiteren eine oder mehrere Deckschichten, eine Basisschicht und eine Klebeschicht.

[0020] Wenn die Artikel retroreflektierende Elemente sind, umfassen die Artikel des Weiteren eine Kernschicht.

[0021] Die vorliegende Erfindung liefert auch ein Mittel zur Herstellung dieser retroreflektierenden Straßen-

markierungsartikel. Ein Verfahren umfasst die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines freiliegenden Linsenfilms, der eine Schicht aus freiliegenden linsenoptischen Elementen und eine Reflexionsschicht umfasst; und
- (b) Prägen dieses Films auf ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass sich eine Distanzschicht zwischen den optischen Elementen und der Reflexionsschicht befindet.

**[0022]** Alternativ können ein oder mehrere Bindemittelmaterialien auf den freiliegenden Linsenfilm aufgebracht werden, bevor der freiliegende Linsenfilm auf das vorgeformte Straßenmarkierungsband geprägt wird.

**[0023]** Der Film kann selektiv auf ein vorgeformtes Band aufgebracht werden. Der Film kann beispielsweise nur auf die vertikalen Oberflächen, nur auf die Vorsprünge, in einem kontinuierlichen Streifen, in Bahnrichtung oder quer zur Bahnrichtung, usw. aufgebracht werden, wenn er auf ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband aufgebracht wird.

**[0024]** Alternativ kann das Filmverbundmaterial mit freiliegenden Linsen an eine Basisschicht laminiert werden, die eine Vielzahl von Vorsprüngen aufweist.

#### Detaillierte Beschreibung der Zeichnung

**[0025]** [Fig. 1](#) ist ein Querschnitt eines retroreflektierenden Straßenmarkierungsartikels **10** mit einer Schicht aus optischen Elementen **12** mit einer freiliegenden Linsenoberfläche **11** und einer eingebetteten Linsenoberfläche **13**, einer Distanzschicht **14** und einer Reflexionsschicht **16**.

**[0026]** [Fig. 2](#) ist ein Querschnitt eines retroreflektierenden vorgeformten Straßenmarkierungsbands **20** mit einer Schicht aus optischen Elementen **12** mit einer freiliegenden Linsenoberfläche **11** und einer eingebetteten Linsenoberfläche **13**, einem Distanzstück **14**, einer Reflexionsschicht **16**, einer Deckschicht **22**, einer Basisschicht **24** und einer Klebeschicht **26** zum Binden des vorgeformten Bands an eine Straßenoberfläche **28**.

**[0027]** [Fig. 3](#) ist ein Querschnitt eines retroreflektierenden Straßenmarkierungsartikels **30** mit einer Schicht aus optischen Elementen **12**, wobei die optischen Elemente unterschiedliche durchschnittliche Durchmesser haben, einer Distanzschicht **14** und einer Reflexionsschicht **16**.

**[0028]** [Fig. 4](#) ist ein Querschnitt eines retroreflektierenden Straßenmarkierungsartikels **40** mit einer Schicht optischer Elemente **12** mit im Wesentlichen demselben durchschnittlichen Durchmesser, einer Distanzschicht **14** mit variabler Dicke und einer Reflexionsschicht **16**.

**[0029]** [Fig. 5](#) ist ein Querschnitt eines retroreflektierenden Straßenmarkierungsartikels **50** mit einer Schicht optischer Elemente **12** mit zwei unterschiedlichen Brechungsindexen, einer Distanzschicht **14** mit variabler Dicke und einer Reflexionsschicht **16**.

**[0030]** [Fig. 6](#) ist ein Querschnitt eines vorgeformten Straßenmarkierungsbands **60** mit Vorsprüngen, wobei die Vorsprünge eine Schicht optischer Elemente **12** mit einer Distanzschicht **14** auf der eingebetteten Linsenoberflächenseite der optischen Elemente und einer Reflexionsschicht **16** aufweisen, die auf die darin eingebettete Distanzschicht geschichtet ist. Das Band hat eine Bindemittelschicht **64** und eine Basisschicht **62**.

**[0031]** [Fig. 7](#) ist ein Querschnitt eines vorgeformten Straßenmarkierungsbands **70** mit einer Schicht optischer Elemente **12** mit einer Distanzschicht **14** auf der eingebetteten Linsenoberflächenseite der optischen Elemente und einer Reflexionsschicht **16**, die auf die Distanzschicht geschichtet ist, die in der Bindemittelschicht **64** auf der Oberseite des vorgebildeten Bands eingebettet ist.

**[0032]** [Fig. 8](#) ist ein Querschnitt einer vorgebildeten Straßenmarkierung **80** mit Vorsprüngen, mit einer Schicht optischer Elemente **12** mit einer Distanzschicht **14** auf der eingebetteten Linsenoberflächenseite der optischen Elemente und einer Reflexionsschicht **16**, die auf die Distanzschicht geschichtet ist, und retroreflektierenden Flocken **82**, die an dem vorgeformten Band **80** mit einer Bindemittelschicht **64** kleben.

**[0033]** Die Figuren, die idealisiert und nicht maßstabgerecht sind, sollen lediglich veranschaulichend und nicht einschränkend sein.

## Detaillierte Beschreibung illustrierender Ausführungsformen

**[0034]** Die vorliegende Erfindung liefert einen retroreflektierenden Straßenmarkierungsartikel, der eine Monoschicht freiliegender linsenoptischer Elemente, eine Distanzschicht und eine Reflexionsschicht umfasst. Die Straßenmarkierungen sind unter nassen oder trockenen Bedingungen retroreflektierend.

**[0035]** Die Straßenmarkierungsartikel kleben auf der Oberfläche einer Straße oder anderen Verkehrsfläche. Diese Artikel können vorgebildete Straßenmarkierungsbänder, retroreflektierende Flocken oder retroreflektierende Elemente sein. Die Bänder werden in der Regel mit einem Klebstoff an der Straße befestigt. Die retroreflektierenden Flocken können an ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband geklebt oder mit Straßenbindemittelmaterial an eine Verkehrsfläche gebunden werden. Die retroreflektierenden Elemente können an vorgeformtes Straßenmarkierungsband geklebt oder mit Straßenbindemittelmaterial an eine Verkehrsfläche gebunden werden.

**[0036]** Straßenmarkierungsartikel und andere im Wesentlichen horizontale Markierungen zeigen in der Regel hohe retroreflektierende Helle, wenn das Licht mit hohen Anleuchtungswinkeln (in der Regel größer als etwa 85°) einfällt. Retroreflektierende Folie und andere retroreflektierende Artikel, die an vertikalen Oberflächen kleben, neigen andererseits dazu, hohe retroreflektierende Helle bei niedrigeren Anleuchtungswinkeln (z. B. innerhalb von 30° bis 40° zur Senkrechten) zu zeigen. Die optischen Anforderungen an Straßenmarkierungsartikel unterscheiden sich also von den optischen Anforderungen an retroreflektierende Folie.

## Optische Elementeschicht

**[0037]** Eine weite Vielfalt optischer Elemente ist zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignet. Die optischen Elemente sind freiliegende Linsen. Freiliegende Linse ist hier so definiert, dass mindestens ein Abschnitt des optischen Elements nach anfänglicher Aufbringung auf eine Verkehrsfläche frei an der Luft liegt. Nach Verwendung auf der Verkehrsfläche kann der freiliegende Linsenabschnitt mit Öl, Staub, Straßenschutt, usw. beschichtet sein. Der Abschnitt des optischen Elements, der in Kontakt mit der Distanzschicht ist oder nicht der freiliegende Linsenabschnitt ist, ist der eingebettete Linsenabschnitt.

**[0038]** Es können auf der freiliegenden Linsenoberfläche der optischen Elemente jedoch verschiedene Oberflächenbehandlungen vorhanden sein. Diese Behandlungen können beispielsweise Restbeschichtungen sein, die zur Verstärkung der Adhäsion des optischen Elements an der Distanzschicht verwendet werden. Zusätzlich können auf der freiliegenden Linsenoberfläche Deckschlichtmaterialien mit niedriger Adhäsion vorhanden sein, damit ein vorgebildeter Straßenmarkierungsbandartikel mit einem Klebstoff aufgewickelt und abgewickelt werden kann. Bei retroreflektierenden Flocken oder Elementen können verschiedene Oberflächenbehandlungen in geringen Mengen auf der Oberfläche der freiliegenden Linsen- oder eingebetteten Linsenelemente vorhanden sein, um die Adhäsion der retroreflektierenden Flocke oder des retroreflektierenden Elements an dem Bindemittel oder Straßenbindemittel zu erhöhen oder die Dochtwirkung des Bindemittels oder Straßenbindemittels um die retroreflektierende Flocke oder das retroreflektierende Element herum zu modifizieren. In allen derartigen Fällen können die dünnen Filme oder Oberflächenbehandlungen auf den freiliegenden linsenoptischen Elementen das Benetzen der Oberfläche der Markierung mit Regen zeitweilig beeinträchtigen.

**[0039]** Für optimale Retroreflexionswirkung haben die optischen Elemente in der Regel einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 2,0 für optimale Trockenheit, vorzugsweise im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 1,8. Für optimale Nasshelligkeit haben die optischen Elemente einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,7 bis etwa 2,4, vorzugsweise im Bereich von etwa 1,9 bis 2,4 und insbesondere im Bereich von etwa 1,9 bis etwa 2,1.

**[0040]** Die Schicht aus optischen Elementen kann optische Elemente mit demselben oder ungefähr demselben Brechungsindex enthalten. Alternativ kann die Schicht der optischen Elemente optische Elemente mit zwei oder mehr Brechungsindeces enthalten. Optische Elemente mit höherem Brechungsindex verhalten sich im nassen Zustand im Allgemeinen besser, und optische Elemente mit einem niedrigeren Brechungsindex verhalten sich im trockenen Zustand besser. Wenn ein Gemisch optischer Elemente mit unterschiedlichen Brechungsindeces verwendet wird, ist das Verhältnis der optischen Elemente mit höherem Brechungsindex zu den optischen Elementen mit niedrigerem Brechungsindex vorzugsweise etwa 1,05 bis etwa 1,4 und insbesondere etwa 1,08 bis etwa 1,3.

**[0041]** Zur erfindungsgemäßen Verwendung sind im Allgemeinen optische Elemente mit etwa 50 bis etwa 1000 µm durchschnittlichem Durchmesser (vorzugsweise von etwa 50 bis etwa 500 µm durchschnittlichem

Durchmesser und insbesondere von etwa 150 bis etwa 350 µm durchschnittlichem Durchmesser) bevorzugt. Die optische Elementeschicht kann optische Elemente mit demselben oder ungefähr demselben durchschnittlichen Durchmesser enthalten. Alternativ kann die optische Elementeschicht optische Elemente mit zwei oder mehr durchschnittlichen Durchmessern enthalten. In der Regel verhalten sich die optischen Elemente mit größerem Durchmesser im trockenen Zustand besser, während sich die optischen Elemente mit kleinerem Durchmesser im nassen Zustand besser verhalten.

**[0042]** Gemische von optischen Elementen mit sowohl unterschiedlichem durchschnittlichem Durchmesser als auch unterschiedlichem Brechungsindex können verwendet werden. In der Regel wird ein optisches Element mit größerem durchschnittlichem Durchmesser und niedrigerem Brechungsindex verwendet, um bessere Trockenhelligkeit zu erreichen, während ein optisches Element mit kleinerem durchschnittlichem Durchmesser und höherem Brechungsindex verwendet wird, um bessere Nasshelligkeit zu erreichen.

**[0043]** Die optischen Elemente können wie gewünscht eine amorphe Phase, eine kristalline Phase oder eine Kombination enthalten. Die optischen Elemente enthalten vorzugsweise anorganische Materialien, die nicht abriebefähig sind. Geeignete optische Elemente schließen beispielsweise Mikrokugeln ein, die aus Glas gebildet sind, wie Natronkalksilikatglas.

**[0044]** Mikrokristalline keramische optische Elemente wie in US-A-3,709,706, US-A-4,166,147, US-A-4,564,556, US-A-4,758,469 und US-A-A-4,772,511 haben erhöhte Dauerhaftigkeit. Bevorzugte keramische optische Elemente sind in US-A-4,564,556, US-A-4,772,511 und US-A-4,758,469 offenbart. Diese optischen Elemente sind kratzfest und abplatzbeständig und vergleichsweise hart (etwa 700 Knoop-Härte). Diese keramischen optischen Elemente können Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid und Mischungen davon enthalten.

**[0045]** Die optischen Elemente können gefärbt sein, um eine Vielfalt von Farben zu retroreflektieren. Techniken zur Herstellung gefärbter keramischer optischer Elemente, die hier verwendet werden können, sind in US-A-4,564,556 beschrieben. Färbungsmittel wie Eisen(III)nitrat (für rot oder orange) können in einer Menge von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% des gesamten vorhandenen Metalloxids zugefügt werden. Farbe kann auch durch die Wechselwirkung zweier farbloser Verbindungen unter bestimmten Verarbeitungsbedingungen verliehen werden (z. B. können TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> in Wechselwirkung treten, um eine gelbe Farbe zu erzeugen). Die optischen Elemente können so gefärbt sein, dass beispielsweise nachts farblos, gelb, orange oder irgendeine andere Lichtfarbe retroreflektiert wird.

**[0046]** Die optischen Elemente sind in der Regel teilweise in der Distanzschicht in einer hexagonal dichtester Packungsanordnung eingebettet. In bestimmten Produktanwendungen ist es möglicherweise vorteilhaft, wenn die optischen Elemente in weniger als der am dichtesten gepackten Menge aufgebracht werden.

#### Distanzschicht

**[0047]** Die erfindungsgemäßen Straßenmarkierungsartikel enthalten eine Distanzschicht, die die optischen Elemente vorzugsweise "schalenförmig umgibt". Die Distanzschicht hat zwei Hauptoberflächen. Die erste Hauptoberfläche befindet sich in Kontakt mit der eingebetteten Linsenoberfläche der optischen Elemente. Die zweite Hauptoberfläche der Distanzschicht liegt neben der Reflexionsschicht und folgt einem Krümmungsradius (der Krümmungsradius ist vorzugsweise so, dass die Distanzschicht eine konzentrische Halbkugel in Bezug zu dem optischen Element bildet), der größer als das optische Element ist und einen Ursprung hat, der ungefähr in der Mitte des optischen Elements liegt. Dies bildet die "Schale".

**[0048]** Die Distanzschicht kann unter Verwendung verschiedener Techniken einschließlich, aber nicht begrenzt auf Lösungsbeschichtung, Florstreichverfahren, Extrusion, Laminierung und Pulverbeschichtung auf die optischen Elemente aufgebracht werden. Die Verarbeitung der Distanzschicht zu einer Schale kann Lösungsmittelverdampfen, Sackenlassen der Distanzschicht unter den Gravitationskräften, Verdrängung der Distanzschicht durch Fluidkräfte oder elektrostatisches Absetzen einschließen, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Verfestigung der Distanzschicht kann Trocknen, chemische Reaktion, temporäre ionische Bindungen oder Quenching einschließen, ist jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0049]** Die Distanzschicht enthält im Allgemeinen ein Harz wie Polyvinylbutyral, Polyurethane, Polyester, Acryle, Säure/Olefin-Copolymere wie Ethylen/Acrysäure, Ethylen/Methacrylsäure, Säure/Olefin-Copolymere, die mit Base neutralisiert sind: "Ionomer", Polyvinylchlorid und dessen Copolymeren, Epoxide, Polycarbonate und Mischungen davon.

**[0050]** Bei der Auswahl von Polymersystemen für die Distanzschicht ist in der Regel optische Transparenz erforderlich. Die Distanzschicht hat vorzugsweise im Allgemeinen 70 % oder mehr Transparenz für sichtbares Licht, insbesondere 80 % oder mehr und am meisten bevorzugt 90 % oder mehr.

**[0051]** Verschiedene Additive wie Stabilisatoren, Färbungsmittel, Ultraviolektabsorbentien, Antioxidantien, usw. können dem Distanzschichtmaterial zugefügt werden, um die Verarbeitung, Bewitterung oder Retroreflexionsfarbe zu beeinflussen.

**[0052]** Der Brechungsindex der Distanzschicht liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 1,4 bis etwa 1,7, vorzugsweise etwa 1,4 bis etwa 1,6 und insbesondere etwa 1,45 bis etwa 1,55.

**[0053]** Die Dicke der Distanzschicht variiert mit dem Brechungsindex und der Größe der optischen Elemente. Unter der Annahme, dass die optischen Elemente denselben Brechungsindex und dieselbe Größe oder denselben durchschnittlichen Durchmesser haben, sind die optischen Eigenschaften im Allgemeinen um so besser, wenn der Straßenmarkierungsartikel nass ist, je dicker die Distanzschicht ist. Die relative Dicke der Distanzschicht zu dem Radius des optischen Elements liegt in der Regel im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1,4, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 0,9 und insbesondere etwa 0,2 bis etwa 0,9.

**[0054]** Für Trockenhelligkeit ist die optimale Distanzschichtdicke relativ zu dem durchschnittlichen Radius des optischen Elements (für einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,5 bis etwa 1,85) durch die folgende Formel für eine Distanzschicht mit einem Brechungsindex von 1,5 gegeben: Distanzschichtdicke/Radius des optischen Elements =  $\exp[-6,89 \cdot (\text{Brechungsindex des optischen Elements}) + 10,2]$

**[0055]** Der bevorzugte Bereich der relativen Distanzschichtdicke ist etwa  $\pm 0,15$  für optische Elemente mit niedrigem Brechungsindex und etwa  $\pm 0,1$  für optische Elemente mit hohem Brechungsindex.

**[0056]** Für Nasshelligkeit ist die optimale Distanzschichtdicke relativ zu dem durchschnittlichen Radius des optischen Elements (für einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,7 bis etwa 2,4) durch die folgende Formel für eine Distanzschicht mit einem Brechungsindex von 1,5 gegeben: Distanzschichtdicke/Radius des optischen Elements =  $\exp[-3,99 \cdot (\text{Brechungsindex des optischen Elements}) + 7,20]$

**[0057]** Der bevorzugte Bereich der relativen Distanzschichtdicke ist für optische Elemente mit niedrigem Brechungsindex etwa  $\pm 0,20$  und für optische Elemente mit hohem Brechungsindex etwa  $\pm 0,1$ .

**[0058]** Bei anderen Brechungsindexes der Distanzschicht resultiert eine gewisse Variation der obigen Gleichung.

**[0059]** Distanzschichten mit niedrigerem Brechungsindex führen zu einer geringeren Distanzschichtdicke. Distanzschichten mit höherem Brechungsindex führen zu einer erhöhten Distanzschichtdicke. Dünne Distanzschichten verleihen dem retroreflektierenden Artikel im Allgemeinen verbesserte Retroreflexionswinkeligkeit.

**[0060]** Die Distanzschicht kann über den gesamten Straßenmarkierungsartikel dieselbe oder ungefähr dieselbe Dicke haben. Alternativ kann die Dicke der Distanzschicht in Bahnrichtung oder quer zur Bahnrichtung über den Straßenmarkierungsartikel variieren. Die Dicke der Distanzschicht kann auch sinusartig in Bahnrichtung oder quer zur Bahnrichtung variieren. Zu geeigneten Verfahren zum Variieren der Distanzschichtdicke gehören Extrusion mit variablen Ziehgeschwindigkeiten; Extrusion mit Profildüse; Pulverbeschichten mit unterschiedlichen Bahnleitfähigkeiten in Bahnrichtung oder quer zur Bahnrichtung und Lösungsbeschichtung mit einer Düse mit mehreren Öffnungen, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

#### Reflexionsschicht

**[0061]** Die Reflexionsschicht kann einen diffusen Reflektor oder einen Spiegelreflektor enthalten.

**[0062]** Der diffuse Reflektor enthält in der Regel ein diffuses Pigment. Beispiele für brauchbare diffuse Pigmente schließen Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Lithophon, Zirkoniumsilikat, Zirkoniumoxid, natürliche und synthetische Bariumsulfate und Kombinationen davon ein, sind jedoch nicht darauf begrenzt. Das diffuse Pigment wird durch eine polymere Beschichtung in der Regel an die Rückseite der Distanzschicht weitergegeben. Die polymere Beschichtung kann unter Verwendung einer Vielfalt von Techniken wie Rakelbeschichten, Walzenbeschichten, Extrusion oder Pulverbeschichten aufgebracht werden.

**[0063]** Illustrierende Beispiele für geeignete polymere Materialien schließen wärmeaushärtbare Materialien und thermoplastische Materialien ein. Geeignete polymere Materialien schließen Urethane, Epoxide, Alkyde, Acryle, Säure/Olefin-Copolymere wie Ethylen/Methacrylsäure, Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymere, usw. ein, sind jedoch nicht auf diese begrenzt.

**[0064]** Der Spiegelreflektor kann ein Spiegelpigment, eine metallisierte Schicht oder mehrschichtige dielektrische Materialien sein.

**[0065]** Ein Beispiel für ein brauchbares Spiegelpigment ist ein Perlglanzpigment. Brauchbare Perlglanzpigmente schließen AFFLAIR™ 9103 und 9119 (erhalten von EM Industries, Inc., New York), Mearlin Fine Pearl Nr. 139V und Bright Silver Nr. 139Z (erhalten von The Mearl Corporation, Briarcliff Manor, New York) ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0066]** Die reflektierende Schicht kann auch einen dünnen Metallfilm oder dünne Metallfilme enthalten. Diese dünnen Metallfilme können durch Ausfällung (z. B. Ausfällung von Silbernitrat), thermisches Verdampfen im Vakuum (z. B. Widerstandserhitzen von Ag, Al; Drahtexplosion; Laserverdampfen und dergleichen), Sputtern (z. B. Glühentladung) und chemische Verfahren (z. B. Galvanisieren, chemisches Aufdampfen (CVD)) aufgebracht werden. Widerstandserhitzen von Aluminium ist das derzeit bevorzugte Verfahren zum Beschichten mit dünnen Metallfilmen.

**[0067]** Eine weitere geeignete Reflexionsschicht schließt mehrere Viertelwellenlängenschichten aus verschiedenen dielektrischen Materialien ein. Eine ungerade Anzahl von Stapeln aus Filmen mit hohem und niedrigem Brechungsindex kann Reflexionen nahe an 100 % ergeben. Diese dünnen Mehrschichtfilme können durch thermisches Verdampfen und chemische Verfahren aufgebracht werden.

**[0068]** In der vorliegenden Erfindung können unterschiedliche Kombinationen von Distanzschichtdicke, Distanzschichtbrechungsindex, Durchmesser des optischen Elements und Brechungsindex des optischen Elements verwendet werden. Beispielsweise können zwei optische Elemente mit unterschiedlichem Brechungsindex mit ungefähr demselben durchschnittlichen Durchmesser mit einer Distanzschicht mit einer Dicke kombiniert werden, die quer zur Bahnrichtung variiert. Ein weiteres Beispiel für eine geeignete Kombination ist eine optische Elementeschicht, die zwei optische Elemente mit unterschiedlichem durchschnittlichen Durchmesser mit unterschiedlichen Brechungsindexen enthält, mit einer Distanzschicht mit ungefähr derselben Dicke in Bahnrichtung und quer zur Bahnrichtung.

#### Vorgeformte Straßenmarkierungsbänder

**[0069]** Gewünschtenfalls können vorgeformte Straßenmarkierungsbänder zusätzliche Schichten enthalten, um die Leistung des resultierenden Straßenmarkierungsbands zu verbessern.

**[0070]** Die Bänder können eine Deckschicht enthalten, die in der Regel eine Deckbeschichtung oder ein Deckfilm ist. Die Deckschicht liegt unter der Reflexionsschicht. Die Deckschicht haftet vorzugsweise gut an der Reflexionsschicht. Die Deckschicht kann als Bindemittelschicht wirken, um den retroreflektierenden Artikel an das vorgeformte Straßenmarkierungsband zu kleben. Alternativ kann sich die Deckschicht unter der Bindemittelschicht befinden, wenn die Bindemittelschicht vorhanden ist.

**[0071]** Im Stand der Technik sind brauchbare Deckschichten bekannt. Beispiele für geeignete Deckschichten schließen sowohl thermoplastische als auch wärmeaushärtbare polymere Materialien ein.

**[0072]** Geeignete polymere Materialien schließen Urethane, Epoxide, Alkyde, Acryle, Säure/Olefin-Copolymere wie Ethylen/Methacrylsäure, Polyvinylchlorid/Polyvinylacetat-Copolymere, usw. ein.

**[0073]** Die Deckschicht kann Pigmente für die Farbe enthalten. Illustrierende Beispiele für übliche Färbungsmittel schließen Titandioxid CI 77891 Pigment White 6 (E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE, USA), Chromgelb CI 77603 Pigment Yellow 34 (Cookson Pigments, Newark, NJ, USA), Arylidgelb CI 11741 Pigment Yellow 74 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA), Arylidgelb CI 11740 Pigment Yellow 65 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA), Diarylidgelb HR CI 21108 Pigment Yellow 83 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA), Naphtholrot CI 12475 Pigment Red 170 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA), IRGАЗINE™ 3RLTN PY 110 CI Pigment Yellow (Ciba Specialty Chemical Corp., Tarrytown, NY, USA), Benzimidazolon H2G CI Pigment Yellow 120 (Hoechst Celanese, Charlotte, NC, USA) und Isoindolinon CI Pigment Yellow 139 (Bayer Corp., Pittsburg, PA, USA) ein, sind jedoch nicht auf diese beschränkt.

**[0074]** Die vorgeformten Straßenmarkierungsbänder können auch eine Basisschicht (z. B. eine Formanpassungsschicht) oder eine Klebeschicht enthalten. Diese Schichten befinden sich unter der Deckschicht. Es sind viele brauchbare Beispiele für solche Schichten von vorgeformten Straßenmarkierungsbändern wohl bekannt, und die Auswahl geeigneter Wahlmöglichkeiten für spezielle Ausführungsformen der Erfindung kann durch einen Durchschnittsfachmann leicht erfolgen. Beispiele für geeignete Basisschichten schließen jene ein, die in US-A-4,117,192, US-A-4,490,432, US-A-5,114,193, US-A-5,316,406 und US-A-5,643,655 offenbart sind, sind jedoch nicht auf diese begrenzt. Geeignete Klebstoffe schließen Haftklebstoffe, Kautschukharzklebstoffe, Neoprenkontakteklebstoffe, usw. ein.

**[0075]** Erfindungsgemäße vorgeformte Straßenmarkierungsbänder können im Wesentlichen flach sein oder Vorsprünge aufweisen.

**[0076]** Veranschaulichende Beispiele für im Wesentlichen flache Straßenmarkierungsbänder, die modifiziert werden können, um die hier beschriebene Erfindung einzuschließen, schließen US-A-4,117,192, US-A-4,248,932, US-A-5,077,117 und US-A-5,643,655 ein, sind jedoch nicht auf diese begrenzt.

**[0077]** Veranschaulichende Beispiele für Bänder mit Vorsprüngen, die modifiziert werden können, um die hier beschriebene Erfindung einzuschließen, schließen US-A-4,388,359, US-A-4,988,555, US-A-5,557,461, US-A-4,969,713, US-A-5,139,590, US-A-5,087,148, US-A-5,108,218 und US-A-4,681,401 ein, sind jedoch nicht auf diese begrenzt. Ein bevorzugtes Straßenmarkierungsband mit Vorsprüngen ist in US-A-5,670,227 offenbart.

**[0078]** Die Bänder können für den kurzfristigen Gebrauch auch entfernbare sein.

#### Retroreflektierende Flocken

**[0079]** Die retroreflektierenden Flocken können die optische Schicht, die Distanzschicht und die Reflexionschicht enthalten. Die retroreflektierenden Flocken können auch eine oder mehrere Bodenschichten einschließen, die an der Reflexionsschicht kleben. Die retroreflektierenden Flocken sind im Allgemeinen diskrete Segmente des retroreflektierenden Artikels, die an vorgeformtes Straßenmarkierungsband oder auf einem Verkehrsflächensubstrat befestigt werden. Die retroreflektierenden Flocken werden in der Regel auf ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband mit Vorsprüngen geklebt. Die Flocken werden vorzugsweise selektiv nur an die vertikalen Oberflächen der Vorsprünge geklebt.

**[0080]** Bevorzugte Bindemittelmaterialien und Straßenbindemittelmaterialien werden nachfolgend beschrieben.

**[0081]** Die momentan bevorzugte Fläche der retroreflektierenden Flocken ist ungefähr 0,04 bis etwa 1 ( $\text{mm}^2$ ), und insbesondere sind die Flocken etwa 0,04 bis etwa 0,25 ( $\text{mm}^2$ ).

#### Retroreflektierende Elemente in einem Straßenbindemittel

**[0082]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein retroreflektierendes Element, das an einem vorgeformten Straßenmarkierungsband befestigt ist oder teilweise in Straßenbindemittel eingebettet ist.

**[0083]** Die retroreflektierenden Elemente enthalten die optische Schicht, die Distanzschicht, die Reflexionschicht und die Kernschicht.

**[0084]** Geeignetes Kernschichtmaterial schließt polymere Materialien, sowohl thermoplastische als auch wärmeaus härtbare Materialien und Mischungen davon ein. Fachleute können leicht spezielle Beispiele für geeignetes Material auswählen. Potentielle Kernschichtmaterialien können aus einem weiten Bereich thermoplastischer Materialien ausgewählt werden. Beispielsweise sind nicht vernetzte Elastomervorläufer (z. B. Nitrilkautschukvorläufer), Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, Polyester, Polyvinylacetat, Polyurethane, Polyharnstoffe, Acrylharze, Methacrylharze, Ethylen-Acrylat/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylbutyral und dergleichen brauchbar. Das Kernschichtmaterial kann ein oder mehrere Harzmaterialien enthalten.

**[0085]** Zu illustrierenden Beispielen für wärmeaus härtbare Materialien, die für die Kernschicht brauchbar sind, gehören Aminoharze, wärmeaus härtbare Acrylharze, wärmeaus härtbare Methacrylharze, Polyesterharze, trocknende Öle, Alkydharze, Epoxy- und Phenolharze, Polyurethane auf Basis von Isocyanaten, Polyharnstoffe auf Basis von Isocyanaten und dergleichen. Solche Zusammensetzungen sind detailliert in Organic Coa-

tings: Science and Technology, Band I: Film Formation, Components and Appearance, Herausgeber Zeno W. Wicks Jr., Frank N. Jones und S. Peter Pappas, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992 beschrieben.

**[0086]** Die momentan bevorzugten Abmessungen der retroreflektierenden Elemente sind ungefähr etwa 1 bis etwa 2,5 mm Dicke, etwa 0,5 bis etwa 1 cm Breite und etwa 0,5 bis etwa 10 cm Länge. Die retroreflektierenden Elemente können jede beliebige Form haben. Die Form ist in der Regel jedoch rechteckig oder quadratisch.

**[0087]** Der retroreflektierende Artikel ist an mindestens einer Oberfläche der Kernschicht befestigt und in der Regel an zwei oder mehr Oberflächen der Kernschicht befestigt.

**[0088]** Die retroreflektierenden Elemente können an entweder einem flachen oder einem Vorsprünge aufweisen vorgeformten Band befestigt werden. Wenn das vorgeformte Band Vorsprünge aufweist, werden die retroreflektierenden Elemente vorzugsweise nur auf die im Allgemeinen aufrechten oder "vertikalen" Oberflächen der Vorsprünge geklebt, wo sie die effizienteste Retroreflexion liefern. Die retroreflektierenden Elemente können jedoch auf der Deckoberfläche der Deckschicht des vorgeformten Bands befestigt werden.

**[0089]** Die retroreflektierenden Elemente oder Flocken können unter Verwendung eines Bindemittelmaterials an dem Band befestigt werden. Geeignete Bindemittelmaterialien schließen Polyurethane, Polyharnstoffe, Epoxyharze, Polyamide, Polyester und Mischungen davon sowie jene ein, die in US-A-4,248,932 und US-A-5,077,117 offenbart sind, die hier zum Zweck der Bezugnahme zitiert werden, sind jedoch nicht auf diese beschränkt.

**[0090]** Alternativ kann eine magnetische Schicht auf die Reflexionsschicht der retroreflektierenden Flocke oder des retroreflektierenden Elements aufgebracht werden. Die retroreflektierende Flocke oder das retroreflektierende Element kann dann in Gegenwart eines Magnetfelds auf ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband aufgebracht werden, um die Orientierung der retroreflektierenden Flocke oder des retroreflektierenden Elements zu unterstützen.

**[0091]** Straßenbindemittel für Straßenmarkierungsartikel sind in der Technik wohl bekannt. Geeignete Straßenbindemittelmaterialien schließen Nassanstriche, wärmeaus härbare Materialien oder heiße thermoplastische Materialien (z. B. US-A-3,849,351, US-A-3,891,451, US-A-3,935,158, US-A-2,043,414, US-A-2,440,584, US-A-4,203,878, US-A-5,478,596) ein, sind jedoch nicht auf diese beschränkt. Retroreflektierende Elemente oder retroreflektierende Flocken und schleuderfeste Partikel werden auf ein Straßenbindemittelmaterial, während es sich im flüssigen Zustand befindet, eingestreut oder anderweitig aufgebracht. Die retroreflektierenden Elemente oder Flocken oder Partikel werden in das Straßenbindemittelmaterial teilweise eingebettet, während es flüssig ist. Das Straßenbindemittelmaterial wird nachfolgend fest, was zu darin teilweise eingebetteten retroreflektierenden Elementen oder Flocken oder Partikeln führt. In der Regel bilden der Anstrich oder das wärmeaus härbare oder thermoplastische Material eine Matrix, die dazu dient, die Straßenmarkierungsartikel in teilweise eingebetteter und teilweise hervorstehender Orientierung zu halten. Die Matrix kann aus dauerhaften Zweikomponentensystemen gebildet werden, wie Epoxiden oder Polyurethanen, oder aus thermoplastischen Polyurethanen, Alkyden, Acrylen, Polyestern und dergleichen. Alternative Beschichtungszusammensetzungen, die als Matrix dienen und die hier beschriebenen Straßenmarkierungsartikel einschließen, werden auch als innerhalb des Schutzmfangs der vorliegenden Erfindung liegend angesehen.

#### Schleuderfeste Partikel

**[0092]** In der Regel enthält ein retroreflektierendes vorgeformtes Straßenmarkierungsband auch schleuderfeste Partikel. Illustrierende Beispiele für besonders brauchbare schleuderfeste Partikel schließen jene ein, die in US-A-5,124,178, US-A-5,094,902, US-A-4,937,127 und US-A-5,053,253 offenbart sind. Schleuderfeste Partikel können auch in ein retroreflektierendes Element eingebettet werden, oder in ein Straßenbindemittel eingebettet werden.

**[0093]** Im Allgemeinen werden schleuderfeste Partikel statistisch eingestreut und werden in das Bindemittelmaterial eingebettet, während es sich in einem erweichten Zustand befindet. Die schleuderfesten Partikel können auch in die Distanzschicht eingebettet werden.

#### Verfahren zur Herstellung von Straßenmarkierungsartikeln

**[0094]** Die erfindungsgemäßen retroreflektierenden Straßenmarkierungsartikel können hergestellt werden, indem zuerst ein Film mit freiliegenden Linsen hergestellt und danach dieser Film in vertikaler Orientierung un-

ter Verwendung eines Prägeverfahrens angeordnet wird.

**[0095]** Der retroreflektierende freiliegende Linsenfilm kann hergestellt werden, indem zuerst ein Schalenzieharz auf einen Liner wie Polyethylenterephthalat (PET), Papier oder dergleichen geschichtet wird (siehe beispielsweise US-A-4,505,967 (Bailey), Spalte 4, Zeile 63). Geeignete Schalenziehhärze schließen Harze ein, die bei der Verfahrenstemperatur eine erheblich niedrigere Viskosität als die Distanzschicht haben und die auch niedrige Adhäsion an der Distanzschicht zeigen (z. B. VITEL™ 3300 Harz, erhältlich von Bostik, Middleton, MA, USA). Das Schalenzieharz (im Allgemeinen etwa 0,05 bis etwa 0,25 mm dick) kann auf dem Liner (im Allgemeinen etwa 0,01 bis etwa 0,10 mm dick) durch Stabbeschichten und Umlufttrocknung, Extrusion oder Heißschmelzbeschichtung angeordnet werden. Der Schalenziehfilm kann nach dem Trocknen aufgewickelt werden.

**[0096]** Als nächstes wird die Distanzschicht (die in der Regel ein im Wesentlichen transparenter Film ist) oben auf die Schalenziehfolie geschichtet (z. B. extrudiert oder pulverbeschichtet), wodurch eine Verbunddistanzschicht gebildet wird. Die Distanzschicht kann beispielsweise PRIMACOR™ 3440 Harz (ein thermoplastisches Copolymer mit hohem Molekulargewicht von Extrusionsqualität, das vermutlich einen größeren Anteil Ethylenmonomer und einen geringeren Anteil Acrylsäuremonomer enthält und einen Schmelzindex von etwa 10 aufweist, erhältlich von Dow Chemical Co., Midland, MI, USA), ein Wetterstabilisierungssystem und ein Antioxidans enthalten. Diese Verbunddistanzschicht kann dann aufgewickelt werden.

**[0097]** Es sind mehrere Polymerverarbeitungstechniken zur Aufbringung der Distanzschicht auf die optischen Elemente brauchbar. Wenn die optischen Elemente einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa 100 µm haben, führt Rakelbeschichten einer polymeren Lösung oben auf einen optischen Elementefilm zu einer adäquat mit Schalen versehenen Distanzschicht.

**[0098]** Bei größeren retroreflektierenden Artikeln produziert Pulverbeschichtung eine Distanzschicht mit gleichförmiger Dicke auf den optischen Elementen. In einem Beispiel für Pulverbeschichtung wird ein Polymer mit etwa 30 µm mittlerer Partikelgröße hergestellt oder gemahlen. Das Pulver wird aufgewirbelt und mit Druckluft zu einer elektrostatischen Sprühpistole gefördert, wo das Pulver durch Korona- oder triboelektrische Verfahren aufgeladen wird. Das Pulver wird dann in Richtung des optischen Elementefilms gesprüht, der sich über einem leitenden Substrat oder einer Basisplatte befindet, die elektrisch geerdet gehalten wird. Wenn das geladene Pulver sich dem geerdeten optischen Elementefilm nähert, haften die Pulverpartikel infolge von elektrostatischer Anziehung. Die Dynamik der elektrostatischen Anziehung führt dazu, dass das Pulver sich über dem dreidimensionalen optischen Elementefilm mit einer gleichförmigen Dicke anzusammeln. Der pulverbeschichtete optische Elementefilm wird dann durch einen Ofen geleitet, um das Pulver auf das Substrat zu schmelzen. Es können alternativ verschiedene Wirbelbett-Pulverbeschichtungstechniken verwendet werden, um vor dem Pulverschmelzverfahrensschritt eine gleichförmige Pulverdicke über dem optischen Elemente enthaltenden Film abzuliefern. Dann kann weitere Verarbeitung erfolgen.

**[0099]** Ein zweiter Film (der üblicherweise als optischer Elementeträger dient) wird hergestellt, indem ein Polyolefin (z. B. Polyethylen) auf einen Liner wie PET, Papier oder dergleichen extrudiert wird. Die Dicke des Polyolefins entspricht dem durchschnittlichen Radius des optischen Elements. Der zweite Film wird auf eine Temperatur von etwa der Schmelztemperatur des Films (bei einem Polyethylenfilm über 135°C) erhitzt. Die optischen Elemente werden dann aus einem Spender fallen gelassen und teilweise, vorzugsweise etwa 30 % oder mehr ihres durchschnittlichen Durchmessers, in dem erweichten zweiten Film eingebettet, um eine Monoschicht aus optischen Elementen zu bilden. Dieser optische Elementefilmverbund kann dann aufgewickelt werden.

**[0100]** Die optischen Elemente können gegebenenfalls mit einer Oberflächenbehandlung wie Silan beschichtet werden, um das Kleben der optischen Elemente an der Distanzschicht zu unterstützen. Diese Oberflächenbehandlung kann beispielsweise durch Umkehrwalzenbeschichten einer Lösung von A1100 Silan (erhältlich von Union Carbide, Danbury, CT, USA) in entionisiertem Wasser und anschließendes Trocknen aufgebracht werden.

**[0101]** Der optische Elementefilmverbund wird dann auf die Verbunddistanzschicht laminiert, um die optischen Elemente teilweise in die Distanzschicht einzubetten. Dies kann bewirkt werden, indem die Verbunddistanzschicht erhitzt (z. B. über eine Heizkanne oder durch einen Ofen laufen gelassen wird) und dann die beiden Verbünde unter Verwendung einer Quetschwalze miteinander laminiert werden, um "das Laminat" zu bilden.

**[0102]** Der Schalenziehfilm hat während des Laminierungsschritts eine niedrigere Viskosität als die Distanz-

schicht. Dies unterstützt die Distanzschicht bei der Bildung einer gleichförmigeren Schale um das optische Element herum. Der Grad, bis zu dem die Distanzschicht das optische Element schalenförmig umgibt, hat eine Auswirkung auf die Winkligkeit des retroreflektierenden Artikels.

**[0103]** Als nächstes wird der Schalenziehfilm von der Verbunddistanzschicht abgestript, die nun an den optischen Elementen klebt. Die Distanzschicht wird freigelegt und wird gewünschtenfalls gehärtet (z. B. Ultravioletstrahlung, Elektronenstrahl). Eine Reflexionsschicht (z. B. Aufdampfen einer Aluminiummetallschicht) wird auf dem freiliegenden Abschnitt der Distanzschicht gebildet. Der optische Elementträger wird von dem Laminat gestript, wodurch die optischen Elemente freigelegt werden. Dann kann der resultierende Artikel aufgewickelt werden. Der resultierende Artikel schließt die optischen Elemente ein, und hinter den optischen Elementen befindet sich die Distanzschicht, auf deren Rückseite eine Reflexionsschicht liegt (z. B. eine Aluminiumdampfbeschichtung).

**[0104]** Vor oder nach Entfernung des optischen Elementträgers kann eine Deckschicht auf die Reflexionsschicht laminiert werden. Beispielsweise kann ein pigmentiertes thermoplastisches Harz (z. B. EMAA-Film) auf die Unterseite der Reflexionsschicht gegenüber den optischen Elementen laminiert werden. Die Deckschicht kann als Bindemittelschicht wirken, oder alternativ kann eine Bindemittelschicht verwendet werden, um den retroreflektierenden Artikel (hier einen Film) an einem vorgeformten Straßenmarkierungsband zu befestigen.

**[0105]** Dieser retroreflektierende Film kann dann auf der Oberseite eines vorgeformten Straßenmarkierungsbands angeordnet werden, indem der Film in eine Prägewalzenspalt eingespeist wird. Alternativ kann der Film zuerst mit einem Bindemittelmaterial beschichtet und dann an ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband mit Vorsprüngen laminiert werden.

**[0106]** Der Film kann selektiv durch Indexierung auf einem vorgeformten Straßenmarkierungsband angeordnet werden. Der Film kann geeignet beabstandet sein, so dass sich der Film, wenn er auf das vorgeformte Band aufgebracht wird, nur auf den vertikalen Oberflächen, nur auf dem Muster des Bands, nur auf den Vorsprüngen oder nur in Streifen in Bahnrichtung oder quer zur Bahnrichtung befindet. Vorzugsweise sind mindestens 5 % der Deckoberfläche des vorgeformten Straßenmarkierungsbands mit dem retroreflektierenden Film bedeckt.

#### Aufbringungsverfahren

**[0107]** Die erfindungsgemäßen vorgeformten Straßenmarkierungsbandartikel können mittels jeder beliebigen von einer Vielfalt von Vorrichtungen auf einer Straße oder anderen Stelle installiert werden, wie von Menschen durch Drücken bedienbaren Spendern, Spendern "hinter einem Laster" und "in einen Laster eingebauten" Spendern. US-A-4,030,958 (Stenemann) offenbart einen hinter einem Laster befindlichen Spender, der zum Aufbringen erfindungsgemäßer Artikel in Form von Bändern mit Kleberückseite auf eine Oberfläche verwendet werden kann.

**[0108]** Andere Mittel zum Installieren der erfindungsgemäßen Straßenmarkierungsbandartikel können verwendet werden, wie einfache manuelle Aufbringung oder Verwendung der bereits genannten mechanischen Befestiger.

#### Beispiele

**[0109]** Die folgenden Beispiele veranschaulichen weiter verschiedene spezielle Merkmale, Vorteile und andere Details der Erfindung. Die in diesen Beispielen genannten speziellen Materialien und Mengen sowie andere Bedingungen und Details sollen nicht in einer Weise ausgelegt werden, die den Schutzmfang dieser Erfindung zu sehr einschränken würde. Die Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

**[0110]** Straßenmarkierungsartikel **5** bis **66** und **76** bis **102** wurden wie folgt hergestellt. Die Deckoberfläche der freiliegenden linsenoptischen Elemente wurde mit Zahnpasta und einer Zahnbürste geschrubbt. Dieses Schrubben entfernt jegliche Verunreinigung mit niedriger Oberflächenenergie oben auf den optischen Elementen und erleichtert das Benetzen der Optik durch Regen. Die Reflexionsschichtseite der freiliegenden linsenoptischen Elementofilme wurde unter Verwendung eines selbstklebenden Klebstoffs auf LEXAN™-Stücke laminiert, die 10 cm lang, 0,64 cm breit und 3,0 mm hoch waren. Die freiliegenden Linsenfilme wurden an der 3,0 mm × 10 cm Seite befestigt. Die freiliegenden linsenoptischen Elementofilme wurden dann auf 3,0 mm × 10 cm geschnitten, wodurch ein retroreflektierendes Element hergestellt wurde. Die retroreflektierenden Ele-

mente wurden dann mit einem Abstand von etwa 5,8 cm auf einer Aluminiumplatte angebracht, die 1,5 mm Dicke mal 10 cm Breite mal 1,5 m Länge maß, um einen Straßenmarkierungsartikel herzustellen.

Brechungsindex	Typ	durchschnittlicher Durchmesser	Verteilungsbereich	Beschreibung
1,5	Glas	165 µm	150-180 µm	Potters Industries, Inc. Hasbrouck Heights, NJ, USA
1,5	Glas	200 µm	180-210 µm	Potters Industries, Inc.
1,5	Glas	1350 µm	1000-1700 µm	Potters Industries, Inc.
1,75	Keramik	200 µm	180-210 µm	Beispiel 4 aus US-A-4,564,556
1,75	Keramik	220 µm	180-250 µm	Beispiel 4 aus US-A-4,564,556
1,75	Keramik	250 µm	210-300 µm	Beispiel 4 aus US-A-4,564,556
1,75	Keramik	350 µm	300-420 µm	Beispiel 4 aus US-A-4,564,556
1,91	Keramik	165 µm	150-180 µm	Beispiel 1 aus US-A-4,772,511
1,91	Glas	275 µm	250-300 µm	Potters Industries, Inc.
1,91	Glas	460 µm	420-500 µm	Potters Industries, Inc.
1,93	Glas	65 µm	53-74 µm	Nippon Electric Glass, Osaka, Japan, Flex-O-Lite, St. Louis, MO, USA
2,26	Glas	65 µm	53-74 µm	Nippon Electric Glass; Flex-O-Lite

**[0111]** Es stehen verschiedene Verfahren zur Herstellung keramischer optischer Elemente mit einem Brechungsindex von 1,75 zur Verfügung, wie in Beispiel 4 von US-A-4,564,556 beschrieben ist. In jenem Beispiel wurde ein stabiles ionenausgetauschtes Zirkoniumdioxidsol hergestellt, indem ein nitratstabilisiertes Zirkoniumdioxidsol, das etwa 20 Gew.-%  $ZrO_2$  und etwa 0,83 M  $NO_3^-$  pro Mol  $ZrO_2$  enthielt (erhalten von Nyacol Products Company), mit Ionenaustauscherharz (Amberlyst A-21 Harz, hergestellt von Rohm & Haas Company) in einem Verhältnis von etwa 100 g Sol auf 15 g Harz gemischt wurde. Zu etwa 21 g des resultierenden stabilen Zirkoniumdioxidsols wurden etwa sieben Gramm Siliziumdioxidsol (Ludox LS) gegeben, und dann wurden etwa 2,5 g einer 50 % wässrigen Ammoniumacetatlösung unter Durchmischen zu dem Sol gegeben. Die resultierende Mischung (mit einem  $ZrO_2:SiO_2$ -Molverhältnis von etwa 1:1) wurde sofort unter Durchmischen in einem 600 ml Becherglas zu 500 ml 2-Ethylhexanol gegeben. Nachdem etwa fünf Minuten gerührt worden war, wurde die Mischung filtriert, um die Gelpartikel von dem Alkohol zu trennen. Es wurden sehr transparente, steif gelierte Kugeln bis zu und über 1 mm Durchmesser gewonnen. Die Partikel wurden getrocknet und nachfolgend bei 1000°C gebrannt. Es wurden intakte, transparente bis leicht durchscheinende Kugeln mit bis zu und mehr als 500 µm Durchmesser erhalten.

**[0112]** Es stehen verschiedene Verfahren zur Fertigung von keramischen optischen Elementen mit einem Brechungsindex von 1,91 zur Verfügung, wie in Beispiel 1 von US-A-4,772,511 beschrieben ist, wie hier modifiziert. In jenem Beispiel wurden 90,0 g wässriges kolloidales Siliziumdioxidsol, während es rasch gerührt wurde, durch Zugabe von 0,75 ml konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Das angesäuerte kolloidale Siliziumdioxid wurde zu 320,0 g rasch gerührter Zirkonylacetatlösung gegeben. 52,05 g Niacet-Aluminiumformoacetat (33,4 % gebrannte Feststoffe) wurden in 300 ml entionisiertes Wasser gemischt und durch Erwärmen auf 80°C gelöst. Die Lösung wurde, wenn sie abgekühlt war, mit der zuvor beschriebenen Zirkonylacetat-Siliziumdioxid-Mischung gemischt. Die resultierende Mischung wurde am Rotationsverdampfer auf 35 % gebrannte Feststoffe konzentriert. Die konzentrierte optische Elemente-Vorläuferlösung wurde tropfenweise in gerührtes heißes (88 bis 90°C) Erdnussöl gegeben. Die Größe der Vorläufertröpfchen wurde durch Durchmischen des Öls verringert, und die Vorläufertröpfchen gelierten.

[0113] Es wurde weiter durchmischt, um die meisten der resultierenden gelierten Tröpfchen in dem Öl zu suspendieren. Die Durchmischung wurde nach etwa einer Stunde gestoppt, und die gelierten Mikrokugeln wurden durch Filtration abgetrennt. Die gewonnenen gelierten Mikrokugeln wurden etwa 5 Stunden bei etwa 78°C in einem Ofen getrocknet, bevor sie gebrannt wurden. Die getrockneten Mikrokugeln wurden in eine Quarzschale getan und in Luft gebrannt, indem die Ofentemperatur langsam im Verlauf von 10 Stunden auf etwa 900°C erhöht wurde, etwa 900°C für eine Stunde gehalten wurde und die Mikrokugeln mit dem Ofen abgekühlt wurden. Der Anfangsbrand aller Proben erfolgte in einem Muffelofen, dessen Tür einen Spalt offenstand. Die Bestandteile des optischen Elements waren im Molverhältnis von  $ZrO_2:Al_2O_3:SiO_2$  von 3,00:1,00:0,81.

[0114] Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) in cd/Lux/m<sup>2</sup> gemäß Verfahren B von ASTM Standard E 809-94a wurde mit einem Anleuchtungswinkel von -4,0 Grad und einem Beobachtungswinkel von 0,2 Grad gemessen. Das für diese Messungen verwendete Photometer ist in der US-Sperrveröffentlichung Nr. T987,003 beschrieben.

[0115] Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$ , wurde für jeden Straßenmarkierungsartikel mit einer Geometrie gemessen, die ungefähr einem Kraftfahrzeug in 30 m Entfernung zur Probe entspricht. Die Straßenmarkierungsartikel wurden auf einem Tisch in einem dunklen Raum angeordnet. Über den Straßenmarkierungsartikeln befand sich ein Rohrleitungssystem, das einen gleichförmigen künstlichen Regen mit einer Rate von etwa 3,3 cm pro Stunde abgeben konnte. Die Straßenmarkierungsartikel wurden mit Projektionslampen beleuchtet. Der nominelle Anleuchtungswinkel der Proben betrug 88,8°. Ein Photometer (IL 1700 Research Radiometer/Photometer, von International Light, Inc., Newburyport, Mass., USA) wurde verwendet, um die Beleuchtungsstärke auf der Probe zu messen. Die typische Ausleuchtung der Prototypen betrug etwa 70 Lux. Ein Telephotometer (Digitalluminanzmessgerät Reihe L 1000, von LMT, Berlin, Deutschland) wurde etwa 30 m von den Proben entfernt in einer Höhe angeordnet, die einem Beobachtungswinkel von 1,05° entsprach. Die Luminanz von jeder der Proben wurde mit dem Telephotometer in Einheiten von cd/m<sup>2</sup> gemessen.  $R_L$  wird berechnet, indem die Luminanz der Probe durch die Beleuchtungsstärke geteilt wird.

[0116] Die Regenmessungen erfolgen auf zweierlei Weise. Die erste war ein Experiment mit raschem Ablauen. Die Straßenmarkierungsartikel wurden bereignet. Der Regen wurde unmittelbar von den Aluminiumplatten ablaufen gelassen, an denen die Straßenmarkierungsartikel befestigt waren. Wenn eine Regenluminanz im stationären Zustand erreicht war, wurde der Regen abgeschaltet. Die Luminanz wurde sich erholen gelassen, und die erholte Luminanz im stationären Zustand wurde wiederum gemessen. In der Regel benötigte die erholte Luminanz im stationären Zustand, nachdem der Regen an- oder abgeschaltet worden war, etwa 3 Minuten. In dem zweiten Experiment waren die Straßenmarkierungsartikel in einer Wanne enthalten. Die Wanne war nominell 15 cm breit und etwa 1,5 m lang und etwa 1,5 mm tief. Die Straßenmarkierungsartikel wurden so auf eine Höhe von etwa 1,5 mm angehoben und waren in einer Wanne von etwa 1,5 mm Tiefe enthalten. Diese Wanne führte zu einem deutlich langsameren Ablaufen des Wassers von den Straßenmarkierungsartikeln, was für eine höhere Regenrate steht. Die erholte Luminanz im stationären Zustand wurde während des Regens und nach der Erholung gemessen.

#### Vergleichsbeispiel 1

[0117] Ein Stück 3M STAMARK™ Hochleistungs-Straßenmarkierungsband Reihe 380 (erhältlich von Minnesota Mining and Manufacturing Co. ("3M"), St. Paul, MN, USA) wurde mehrere Monate auf einer Straße mit geringem Verkehrsaufkommen installiert, um die Schlichte mit niedriger Adhäsion von der Oberfläche des Produkts zu entfernen. Dieses Stück Band wurde dann von der Straße entfernt. Die Schlichte kann, falls vorhanden, zum Abstoßen von Wasser von der Straßenmarkierung beitragen, was eine Falschanzeige der gesamten Nasshelligkeitsleistung geben kann.

#### Vergleichsbeispiel 2

[0118] Diese Probe war ein Stück neues 3M STAMARK™ Hochleistungs-Straßenmarkierungsband Reihe 380.

#### Vergleichsbeispiel 3

[0119] Diese Probe war ein Stück 3M SCOTCHLANE™ entfernbare Band Reihe 750 (erhältlich von 3M), das ein Nasshelligkeitsprodukt hauptsächlich zum Gebrauch auf Baustellen ist.

## Vergleichsbeispiel 4

**[0120]** Diese Probe ist ein flaches vorgeformtes Straßenmarkierungsband mit optischen Elementen aus Glas mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1350 µm und einem Brechungsindex von 1,5. Die optischen Elemente wurden auf Polyurethan geschichtet (730 g/m<sup>2</sup>). Das Polyurethan enthielt 27 Gew.-% Titandioxidpigment. Eine Polyurethanlösung wurde unter Verwendung der folgenden Komponenten gemischt:

27,0 % Rutil-Titandioxidpigment (erhältlich als TIPURE™ R-960, E. I. DuPont de Nemours, New Johnsonville, TN, USA).

25,1 % TONE™ 0301 Polyesterpolyol (erhältlich von Union Carbide Corp., Danbury, CT, USA)

47,9 % DESMODUR™ N-100 aliphatisches Polyisocyanat (erhältlich von Bayer Corp., Pittsburgh, PA, USA).

**[0121]** Die Dicke und die Viskosität des Polyurethans wurden eingestellt, um nominell 50 % Einbettung der optischen Elemente zu liefern. Das Polyurethan wurde in einem Ofen etwa 15 Minuten bei etwa 120°C gehärtet.

**[0122]** Vergleichsbeispiele 1 bis 4 wurden auf Aluminiumplatten (1,5 mm dick, 10 cm breit und 1,5 m lang) angebracht. Dann wurden für jede Probe die R<sub>L</sub>-Werte gemessen.

Vergleichsbeispiel	Brechungsindex des optischen Elements	durchschnittliche Größe µm	Produkt	Reflexionsschicht
1	1,75	220	Bewittertes STAMARK™ Reihe 380 Band	TiO <sub>2</sub>
2	1,75	220	neues STAMARK™ Reihe 380 Band	TiO <sub>2</sub>
3	2,26	65	SCOTCHLANE™ Reihe 750 Band	retroreflektierende Folie mit eingeschlossenen Linsen
4	1,5	1350	Flachband	TiO <sub>2</sub>

Vergleichsbeispiel	berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – R <sub>L</sub> (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)					
	rasches Ablaufen von Wasser			langsam Ablaufen von Wasser		
	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung
1	980	32	48			
2	600	250	330	500	9	7
3	655	638	655	720	600	590
4	450	70	160	230	50	67

**[0123]** Wie während des langsamen Regenexperiments beobachtet werden konnte, lieferten R<sub>L</sub>-Werte von weniger als etwa 150 mCd/m<sup>2</sup>/Lx schlechten Kontrast und sind für Straßenmarkierungartikel nicht erwünscht. Bei R<sub>L</sub>-Werten von etwa 300 mCd/m<sup>2</sup>/Lx wurde adäquater Kontrast geliefert und es wurde für akzeptable deutliche Anzeige des Straßenmarkierungartikels gesorgt. Bei R<sub>L</sub>-Werten von etwa 600 mCd/m<sup>2</sup>/Lx wurden hervorragender Kontrast und hervorragende deutliche Anzeige der Straßenmarkierung erhalten. R<sub>L</sub>-Werte von mehr als 1000 mCd/m<sup>2</sup>/Lx sind für Straßenmarkierungartikel besonders erwünscht.

## Vergleichsbeispiele 5 bis 8

**[0124]** Die Polyurethanlösung von Vergleichsbeispiel 4 wurde mit einem Kerbstab auf einen Trennpapierliner geschichtet. Optische Elemente mit unterschiedlichen Brechungsindexes (wie in der folgenden Tabelle beschrieben) wurden dann auf die Oberfläche des Polyurethans flutbeschichtet und im Ofen etwa 15 Minuten bei etwa 120°C gehärtet. Der Retroreflexionskoeffizient (R<sub>A</sub>) wurde gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient R<sub>L</sub> der Stra-

ßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Vergleichsbeispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe $\mu\text{m}$	Distanzschicht	Reflexions-schicht
5	1,75	Keramik	220	keine	TiO <sub>2</sub>
6	1,91	Keramik	165	keine	TiO <sub>2</sub>
7	2,26	Glas	65	keine	TiO <sub>2</sub>
8	1,5	Glas	200	keine	TiO <sub>2</sub>

Ver-gleichs-beispiel	berechter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – R <sub>L</sub> (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)							
	trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langses Ablaufen von Wasser		
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung
5	8,5	0,8	2400	480	250	950	140	100

6	15,4	0,9	1500	300	390	1400	190	190
7	1,4	4,2	520	550	800	570	590	590
8	1,3	0,4	300	68	91	220	50	67

**[0125]** Diese Beispiele zeigen, dass selbst bei gemusterten Straßenmarkierungen mit minimierten nächtlichen Schatten Titandioxid-gefüllte Systeme keine adäquaten Nasskontrastniveaus haben, es sei denn, dass optische Elemente mit sehr hohem Brechungsindex (2,26) verwendet werden. Diese optischen Elemente mit sehr hohem Brechungsindex sind in der Regel Glas, das in der Regel schlechte Abriebbeständigkeit hat.

#### Vergleichsbeispiele 9 bis 11

**[0126]** Eine Polyurethanlösung wurde unter Verwendung der folgenden Komponenten gemischt:  
 35,0 % Perlglanzpigment (AFFLAIR™ 9119, erhältlich von EM Industries, Inc., Hawthorne, NY, USA)  
 22,3 % TONE™ 0301 Polyester  
 42,7 % DESMODUR™ N-100 aliphatisches Polyisocyanat

**[0127]** Die Polyurethanlösung wurde auf einen Trennpapierliner mit einem Kernstab aufgebracht. Optische Elemente mit unterschiedlichen Brechungsindexes (wie in der folgenden Tabelle beschrieben) wurden dann auf die Oberfläche des Polyurethans flutbeschichtet und etwa 15 Minuten bei etwa 120°C im Ofen gehärtet. Der Retroreflexionskoeffizient (R<sub>A</sub>) wurde dann gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient R<sub>L</sub> der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Vergleichsbeispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe $\mu\text{m}$	Distanzschicht	Reflexions-schicht
9	1,75	Keramik	220	keine	Perl
10	1,91	Keramik	165	keine	Perl
11	2,26	Glas	65	keine	Perl

Vergleichsbeispiel	berechter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ ( $\text{mCd}/\text{m}^2/\text{Lx}$ )									
	trocken		nass		rasches Ablaufen von Wasser			langsamtes Ablaufen von Wasser		
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung		
9	18,9	0,7	4300	1300	1900	3400	220	220		
10	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320		
11	1,1	14,9	390	1200	1700	400	1100	1100		

**[0128]** Diese Beispiele zeigen die Größenordnung des Einflusses, den Regen (langsamtes Ablaufen von Wasser) auf hocheffiziente gemusterte Straßenmarkierungsartikel mit reflektierenden Spiegelpigmenten und optischen Elementen mit hohem Brechungsindex (z. B. Brechungsindex von 1,91) hat. Optische Elemente mit sehr hohem Brechungsindex (z. B. 2,26) liefern hervorragenden Kontrast bei Regen. Diese optischen Elemente sind typischerweise Glas, das in der Regel schlechte Abriebbeständigkeit hat.

#### Beispiele 12 bis 17

**[0129]** Optische Glaselemente mit einem Brechungsindex von 1,9 und einem durchschnittlichen Durchmesser von 65  $\mu\text{m}$  wurden auf ungefähr 40 % ihres durchschnittlichen Durchmessers in polyethylenbeschichtetes Papier eingebettet. Das polyethylenbeschichtete Papier wurde auf etwa 135°C erwärmt und mit optischen Glaselementen flutbeschichtet, die auf etwa 135°C vorgeheizt waren. Die mit optischen Elementen beschichtete Bahn wurde etwa weitere 3 Minuten auf etwa 135°C gehalten, was dazu führte, dass die optischen Glaselemente mit etwa 40 % ihres durchschnittlichen Durchmessers eingebettet wurden. Eine Distanzschichtlösung wurde mit einem Kerbstab oben auf die optischen Elemente geschichtet. Der Kerbstabspalt lag im Bereich von 0 bis etwa 250  $\mu\text{m}$ . Die Distanzschichtlösung bestand aus:

23 % DOWANOL™ EB Ethylenglykolmonobutylether-Lösungsmittel (Dow Chemical USA, Midland, MI, USA)  
 48 % CYCLO-SOL™ 53 Nr. 100 Lösungsmittel (Shell Chemical Company, Baytown, TX, USA)  
 4 % AROPLAZ™ 1351 (Reichhold Chemicals Inc., Newark, NJ, USA)  
 18 % BUTVAR™ B76 (Solutia Inc., Trenton, MI, USA)  
 7 % Beckamine P138 (Reichhold Chemicals Inc., Newark, NJ, USA)  
 0,5 % Triethylamin (Air Products & Chemicals, Inc., Shakopee, MN, USA).

**[0130]** Die Distanzschichtlösung wurde in einer Ofenkette bei etwa 65°C, etwa 77°C, etwa 150°C, etwa 155°C und etwa 170°C jeweils etwa eine Minute getrocknet und gehärtet. Es wurde in Beispiel 12 keine Distanzschicht auf die optischen Elemente aufgebracht.

**[0131]** Die freiliegenden Abschnitte der Distanzschicht wurden wie folgt mit Aluminium bedampft: Der verwendete Vakuumverdampfer war ein NRC 3115, erhalten von Norton Company, Vacuum Equipment Division, Palo Alto, Kalifornien, USA. Eine Probe, die ungefähr 15 cm × 15 cm maß, wurde oben auf die Kammer in der Glöckchenflasche gelegt, so dass die Rückseite der Distanzschicht in direkter Reichweite der Aluminiumquelle war. Zwischen den Filamentelektroden wurde Aluminiumdraht angeordnet. Die Vakuumkammer wurde geschlossen und dann auf einen Druck von etwa  $10^{-6}$  Torr ( $1,3 \times 10^{-3}$  dyne/cm<sup>2</sup>) heruntergepumpt. Die Stromversorgung des Verdampfungsfilaments wurde angeschaltet und die Leistung auf ein zum Verdampfen des Aluminiumdrahts erforderliches Niveau erhöht. Zur Überwachung der Aluminiumabscheidung wurde ein Quarzkristalloszillatator verwendet. Die Verschlussklappe über der Aluminiumquelle wurde geschlossen, nachdem etwa 900 Å Aluminium abgeschieden worden waren. Dann wurde der retroreflektierende Artikel entfernt.

**[0132]** Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe $\mu\text{m}$	Distanzschicht	Reflexionsschicht
12	1,93	Glas	65	keine	Al Dampfbeschichtung
13	1,93	Glas	65	50 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
14	1,93	Glas	65	100 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
15	1,93	Glas	65	150 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
16	1,93	Glas	65	200 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
17	1,93	Glas	65	250 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung

Beispiel	berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ ( $\text{mCd}/\text{m}^2/\text{Lx}$ )										
	trocken		rasches Ablaufen von Wasser			langsames Ablaufen von Wasser			trocken	Regen	Erholung
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung						
12	536	0,8	8400	150	190	9000	120	120			
13	49,0	30,9	4100	650	1200	3300	780	810			
14	13,1	35,6	1700	1700	2700	1400	1700	1600			
15	11,6	115	870	2200	4100	900	2200	2600			
16	11,1	133	710	2000	4000	860	2100	2400			
17	10,5	46,0	600	940	1500	670	1000	1000			
Vergl. 6	15,4	0,9	1500	300	390	1400	190	190			
Vergl. 10	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320			
Vergl. 11	1,1	14,9	390	1200	1700	400	1100	1100			

**[0133]** Diese Beispiele illustrieren die hocherwünschten Niveaus von  $R_L$ , die im Regen (langsam Ablaufen von Wasser) unter Verwendung einer Distanzschicht erreicht werden können. Diese Artikel mit einer Distanzschicht haben viel höhere Trocken- $R_L$ -Werte als spiegelreflektierende Pigmentsysteme mit optischen Elementen mit sehr hohem Brechungsindex (Vergleichsbeispiel 11).

### Beispiele 18 bis 23

**[0134]** Proben wurden wie in Beispielen 12 bis 17 beschrieben hergestellt, wobei durch keramische optische Elemente mit 165  $\mu\text{m}$  durchschnittlichem Durchmesser ersetzt wurde. Die Stabspalte wurden außerdem von 0 bis etwa 250  $\mu\text{m}$  variiert. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Retroreflektierende Elemente wurden wie zuvor beschrieben hergestellt. Wie zuvor beschrieben wurde dann aus den retroreflektierenden Elementen ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  wurde dann

mit dem Straßenmarkierungsartikel gemessen (die Daten für langsames Ablaufen von Wasser wurden später erfasst).

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe $\mu\text{m}$	Distanzschicht	Reflexions-schicht
18	1,91	Keramik	165	keine	Al Dampfbeschichtung
19	1,91	Keramik	165	50 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
20	1,91	Keramik	165	100 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
21	1,91	Keramik	165	150 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
22	1,91	Keramik	165	200 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung
23	1,91	Keramik	165	250 $\mu\text{m}$ Stabspalt, lösungsmittelbeschichtet	Al Dampfbeschichtung

Beispiel	Retroreflektionskoeffizient ( $\text{Cd/Lx/m}^2$ )		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ ( $\text{mCd/m}^2/\text{Lx}$ )					
			trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langes Ablaufen von Wasser
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung
18	100	0,6	4500	270	380	4500	160	260
19	290	0,9	2700	280	310	5100	280	290
20	46,7	2,9	2200	270	300	4100	330	330
21	33,6	3,9	2000	300	340	3700	330	350
22	9,1	10,5	1400	570	600	2200	740	780
23	7,0	12,6	960	830	970	1500	970	970
6 (Vergleich)	15,4	0,9	1500	300	390	1400	190	190
10 (Vergleich)	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320
11 (Vergleich)	1,1	14,9	390	1200	1700	400	1100	1100

[0135] Diese Beispiele illustrieren den hervorragenden Kontrast, der im Regen (langes Ablaufen von Wasser) unter Verwendung einer Distanzschicht erreicht werden kann. Diese Artikel mit einer Distanzschicht haben viel höhere Trocken- $R_L$ -Werte als spiegelreflektierende Pigmentsysteme mit optischen Elementen mit sehr hohem Brechungsindex (Vergleichsbeispiel 11).

#### Beispiele 24 bis 66

[0136] PRIMACOR™ 3440 Harz (erhalten von Dow Chemical USA, Midland, MI, USA) wurde auf einen Poly-

esterfilm extrudiert. Die Extruderbedingungen und Bahngeschwindigkeiten wurden variiert, um Filmdicke im Bereich von etwa 50 bis etwa 150 µm in. Erhöhungsschritten von 12,5 µm zu produzieren. Die ursprünglichen extrudierten Filme wurden bei einer Temperatur von etwa 120°C zusammenlaminiert, um eine Dicke im Bereich von etwa 175 bis etwa 300 µm zu erhalten. Optische Elemente wurden wie folgt mit einer Distanzschicht beschichtet. Die extrudierten Filme wurden mit der Polyesterseite nach unten auf einer Heizplatte mit etwa 205°C angeordnet. Optische Elemente mit verschiedenen Größen wurden zuvor auf dieselbe Temperatur erhitzt und dann über die Oberfläche des extrudierten Films geflutet. Die optischen Elemente wurden sich etwa 30 Sekunden partiell selbst in den extrudierten Film einbetten gelassen. Die mit optischem Element beschichteten Filme wurden dann entfernt und gekühlt. Der Polyesterliner wurde entfernt. Der mit optischem Element beschichtete Film wurde dann mit der optischen Elementeseite nach unten etwa 5 Minuten bei etwa 205°C auf der Heizplatte angeordnet. Die Bedingungen ermöglichen der Extrusion, die optischen Elemente absacken zu lassen und eine konzentrische Distanzschicht durch Schalenbildung zu formen. Die mit Distanzschicht beschichteten optischen Elemente (oder der Distanzschichtverbund) wurde dann entfernt und in Wasser von Raumtemperatur gequencht.

#### Beispiele 24 bis 33

**[0137]** Keramische optische Elemente mit 165 µm durchschnittlichem Durchmesser wurden in eine extrudierte Distanzschicht mit einer Dicke im Bereich von 0 bis etwa 150 µm eingebettet. Nach Schalenbildung der Distanzschicht wurden die Filme mit etwa 900 Å Aluminium bedampft, wie in den Beispielen 12 bis 17 beschrieben ist. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe µm	Distanzschicht	Pigment
24	1,91	Keramik	165	keine	Al Dampfbeschichtung
25	1,91	Keramik	165	50 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
26	1,91	Keramik	165	63 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
27	1,91	Keramik	165	75 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
28	1,91	Keramik	165	88 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
29	1,91	Keramik	165	100 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
30	1,91	Keramik	165	113 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
31	1,91	Keramik	165	125 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
32	1,91	Keramik	165	138 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
33	1,91	Keramik	165	150 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung

Beispiel	Retroreflektionskoeffizient ( $\text{Cd/Lx/m}^2$ )		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ ( $\text{mCd/m}^2/\text{Lx}$ )					
	trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langsames Ablaufen von Wasser		
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung
24	100	0,6	4500	270	380	4500	160	260
25	19,0	1,0	2300	410	570	2300	300	370
26	18,0	3,0	1800	400	610	1600	330	460
27	15,0	7,0	980	540	860	910	520	690
28	9,0	22,0	570	1100	1700	570	1100	1400
29	8,0	57,0	520	1400	2200	500	1100	1200
30	8,0	78,0	470	950	1700	480	860	1600
31	7,0	38,0	430	380	820	420	270	370
32	7,0	41,0	470	470	980	470	440	660
33	5,0	9,0	520	300	590	510	180	240
Vergl. 6	15,4	0,9	1500	300	390	1400	190	190
Vergl. 10	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320
Vergl. 11	1,1	14,9	390	1200	1700	400	1100	1100

**[0138]** Diese Beispiele illustrieren, dass das Extrudieren von Distanzschichten auf größere optische Elemente (165 µm) verbesserte  $R_L$ -Werte im Regen (langes Ablaufen von Wasser) liefert als die lösungsmittelbeschichteten Distanzschichten der Beispiele 18 bis 23. Die Beispiele illustrieren auch, dass die Distanzschichtartikel bessere  $R_L$ -Werte bei Trockenheit und Regen haben können als spiegelreflektierende Pigmentsysteme (Vergleichsbeispiele 10 und 11).

#### Beispiele 34 bis 39

**[0139]** Proben wurden wie in den Beispielen 24 bis 33 beschrieben hergestellt, wobei die Aluminiumdampfbeschichtung durch eine diffuse Reflexionsschicht auf der Rückseite der Distanzschicht ersetzt wurde. Die diffuse Reflexionsschicht bestand aus mit 27 Gew.-% Titandioxid gefülltem Polyurethan, wie in Vergleichsbeispiel 4 beschrieben ist. Der Retroreflektionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Retroreflektierende Elemente wurden dann wie zuvor beschrieben hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe $\mu\text{m}$	Distanzschicht	Reflexions-schicht
34	1,91	Keramik	165	50 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>
35	1,91	Keramik	165	63 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>
36	1,91	Keramik	165	75 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>
37	1,91	Keramik	165	88 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>
38	1,91	Keramik	165	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>
39	1,91	Keramik	165	113 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>
Vergl. 6	1,91	Keramik	165	113 $\mu\text{m}$ extrudiert	TiO <sub>2</sub>

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient ( $\text{Cd/Lx/m}^2$ )		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ ( $\text{mCd/m}^2/\text{Lx}$ )						
	trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langsames Ablaufen von Wasser			
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung	
34	8,9	1,6	1000	290	370	770	200	230	
35	7,6	2,1	650	430	600	480	300	330	
36	7,0	3,0	490	480	670	380	370	530	
37	6,4	3,8	430	510	680	330	380	480	
38	6,7	4,5	400	490	620	320	400	550	
39	6,9	4,7	330	320	440	270	250	370	
Vergl. 6	15,4	0,9	1500	300	390	1400	190	190	

**[0140]** Diese Beispiele illustrieren, wie hocheffiziente gemusterte Straßenmarkierungsartikel mit Titandioxid-Reflexionsschichten (Vergleichsbeispiel 6) mittels einer Distanzschicht zwischen der optischen Elementeschicht und der Reflexionsschicht verbessert werden können. Hervorragender Kontrast im Regen (langsam Ablaufen von Wasser) kann erhalten werden, wobei die Trockenleistung besser als bei den meisten neu gemalten Linien ist.

#### Beispiele 40 bis 45

**[0141]** Proben wurden wie in den Beispielen 34 bis 39 beschrieben hergestellt. Ein Polyurethanschicht mit Perlglanzpigment (35 Gew.-% Perlglanzpigment-gefülltes Polyurethan, wie in Vergleichsbeispielen 9 bis 11 beschrieben) wurde auf die Rückseite der Distanzschicht anstelle der Aluminiumdampfbeschichtung geschichtet. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Retroreflektierende Elemente wurden dann wie zuvor beschrieben hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe $\mu\text{m}$	Distanzschicht	Reflexions-schicht
40	1,91	Keramik	165	50 $\mu\text{m}$ extrudiert	Perl
41	1,91	Keramik	165	63 $\mu\text{m}$ extrudiert	Perl
42	1,91	Keramik	165	75 $\mu\text{m}$ extrudiert	Perl
43	1,91	Keramik	165	88 $\mu\text{m}$ extrudiert	Perl
44	1,91	Keramik	165	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	Perl
45	1,91	Keramik	165	113 $\mu\text{m}$ extrudiert	Perl
Vergl. 10	1,91	Keramik	165	keine	Perl

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient ( $\text{Cd/Lx/m}^2$ )		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ ( $\text{mCd/m}^2/\text{Lx}$ )						
	trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langsames Ablaufen von Wasser			
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung	
40	13,3	1,4	1400	330	430	1200	250	250	
41	11,0	2,0	940	410	560	800	370	420	
42	8,6	5,2	510	560	780	470	520	670	
43	7,4	10,9	440	700	980	330	470	580	
44	6,9	30,3	330	320	460	270	320	480	
45	6,2	8,8	330	300	410	270	180	220	
10 (Ver-gleich)	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320	

[0142] Diese Beispiele illustrieren, wie hocheffiziente gemusterte Straßenmarkierungsartikel mit spiegelreflektierenden Pigmentreflexionsschichten (Vergleichsbeispiel 10) durch Verwendung einer Distanzschicht zwischen der optischen Elementeschicht und der Reflexionsschicht verbessert werden kann. Hervorragender Kontrast bei Regen (langsamtes Ablaufen von Wasser) kann erhalten werden, wobei die Trockenleistung besser als bei den meisten neu gemalten Linien ist.

#### Beispiele 46 bis 55

[0143] Proben wurden wie in den Beispielen 24 bis 33 beschrieben hergestellt. Die keramischen optischen Elemente der Beispiele 24 bis 33 wurden durch optische Glaselemente mit 275  $\mu\text{m}$  durchschnittlichem Durchmesser ersetzt. Die Distanzschichtdicke lag im Bereich von etwa 62,5 bis etwa 225  $\mu\text{m}$ . Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Retroreflektierende Elemente wurden dann wie zuvor beschrieben hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe µm	Distanzschicht	Reflexions-schicht
46	1,91	Glas	275	63 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
47	1,91	Glas	275	88 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
48	1,91	Glas	275	100 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
49	1,91	Glas	275	113 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
50	1,91	Glas	275	125 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
51	1,91	Glas	275	138 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
52	1,91	Glas	275	150 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
53	1,91	Glas	275	175 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
54	1,91	Glas	275	200 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
55	1,91	Glas	275	250 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
Vergl. 10	1,91	Keramik	165	keine	Perl

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient (Cd/Lx/m <sup>2</sup> )		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – R <sub>L</sub> (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)					
	trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langsames Ablaufen von Wasser		
	-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken	Regen	Erholung
46	52,0	1,0	3400	410	720	3900	250	360
47	36,0	1,0	2700	420	750	3000	340	450
48	9,2	5,0	1400	570	990	1500	580	870
49	6,9	8,0	990	1200	1700	1100	1100	1500
50	4,8	15,0	830	1400	1800	920	1400	2200
51	4,2	24,0	630	1800	2100	680	1700	2700
52	3,4	54,0	610	1800	2400	610	1700	2700
53	3,0	69,0	510	1300	2100	590	1100	1300
54	2,9	17,6	500	580	850	590	390	710
55	2,8	5,1	480	300	470	630	250	280
Vergl. 10	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320

[0144] Diese Beispiele illustrieren, dass große (275 µm) optische Elemente eine Distanzschicht aufweisen können, die erfolgreich durch Extrusion aufgebracht wird. Es können hocherwünschte R<sub>L</sub>-Werte bei Trockenheit und Regen erhalten werden.

## Beispiele 56 bis 66

**[0145]** Proben wurden wie in den Beispielen 24 bis 33 beschrieben hergestellt. Die keramischen optischen Elemente der Beispiele 24 bis 33 wurden durch optische Glaselemente mit 460 µm durchschnittlichem Durchmesser ersetzt. Die Distanzschichtdicke lag im Bereich von etwa 100 bis etwa 300 µm. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Retroreflektierende Elemente wurden dann wie zuvor beschrieben hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe µm	Distanzschicht	Reflexionsschicht
56	1,91	Glas	460	100 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
57	1,91	Glas	460	113 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
58	1,91	Glas	460	125 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
59	1,91	Glas	460	138 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
60	1,91	Glas	460	150 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
61	1,91	Glas	460	175 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
62	1,91	Glas	460	200 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
63	1,91	Glas	460	225 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
64	1,91	Glas	460	250 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
65	1,91	Glas	460	275 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung

66	1,91	Glas	460	300 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
Vergl. 10	1,91	Keramik	165	keine	Perl

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient (Cd/Lx/m <sup>2</sup> )		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – R <sub>L</sub> (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)					
	trocken	nass	rasches Ablaufen von Wasser			langsam Ablaufen von Wasser		
			-4/0,2	-4/0,2	trocken	Regen	Erholung	trocken
56	27,9	2,0	2700	650	760	3200	430	670
57	17,0	3,0	2100	650	750	2100	540	750
58	18,0	3,0	1900	660	700	2300	500	740
59	11,0	4,0	1500	690	840	1700	510	850
60	10,0	5,0	1200	740	870	1300	710	940
61	5,0	8,4	910	860	1300	1100	1000	1400
62	3,8	20,3	630	1300	1600	730	1200	1700
63	3,4	36,1	590	1500	2100	690	1200	2100
64	3,2	71,2	540	1100	2000	570	1100	1800
65	3,2	80,7	590	1600	2400	600	1000	2000
66	3,0	41,6	550	670	1000	570	460	800
Vergl. 10	61,3	1,0	2400	620	870	2100	370	320

**[0146]** Diese Beispiele illustrieren, dass sehr große (460 µm) optische Elemente eine Distanzschicht aufweisen können, die erfolgreich durch Extrusion aufgebracht wird. Es können hoherwünschte R<sub>L</sub>-Werte bei Trockenheit und Regen erhalten werden.

#### Beispiele 67 bis 74

**[0147]** Keramische optische Elemente (Brechungsindex 1,91) mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 165 µm wurden durch Flutbeschichten in einem Ofen bei 135°C auf etwa 30 % ihres durchschnittlichen Durchmessers in einen polyethylenbeschichtete Polyesterfilm eingebettet. Die optischen Elemente wurden mit einer 0,15 % verdünnten wässrigen Lösung von γ-Aminopropyltriethoxysilan (erhalten von Union Carbide Corporation, Danbury, CT, USA) benetzt, danach in einem Ofen bei etwa 120°C getrocknet. Ein selbstklebender Klebstoff wurde verwendet, um den optischen Elemente-Filmverbund unter Verwendung einer Handwalze an eine Aluminiumplatte zu laminieren. Die Aluminiumplatte wurde verwendet, um das Substrat während des Pulverbeschichtungsverfahrens elektrisch zu erden. Die Aluminiumplatte maß etwa 15,2 cm mal etwa 30,5 cm, was in etwa einem Standard-Nummernschild entsprach. Der optische Elementefilm wurde dann elektrostatisch mit einem Pulver mit ungefähr 30 µm Partikelgröße beschichtet, das aus Elvacite™ 2013 (einem Acrylcopolymer, erhältlich von ICI Acrylics Inc., Cordova, TN, USA) hergestellt war. Eine elektrostatische Pulversprühpistole von Nordson, die mit +80 Kilovolt arbeitete, wurde etwa 40 cm über elektrisch geerdeten Walzen angebracht. Die Aluminiumplatte, an die der optische Elementefilm laminiert war, wurde auf den geerdeten Walzen angeordnet. Die geerdeten Walzen wurden mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten angetrieben, um das Pulverbeschichtungsgewicht zu beeinflussen. Pulverbeschichtungsgewichte lagen im Bereich von etwa 3,4 g bis etwa 6,6 g für die 15 cm × 15 cm Platte.

**[0148]** Unter der Annahme einer durchschnittlichen Durchmessergröße des optischen Elements von 165 µm, perfekter Packung der optischen Elemente in dem optischen Elementträger, einer theoretischen optimalen Distanzschichtdicke von 71 % des Radius und eines spezifischen Gewichts des Elvacite™ 2013 Pulvers von 1,15 beträgt dann die berechnete theoretische Masse an Elvacite™ 2013 Pulver 5,5 Gramm pro Nummernschild.

**[0149]** Unmittelbar nach dem Sprühen wurden die Pulverbeschichtungen auf die optischen Elemente geschmolzen, für eine Gesamtzeit von 3 Minuten durch eine Reihe von Öfen mit höheren Temperaturen von etwa 245°C, etwa 255°C und etwa 320°C geführt. Die Bahntemperatur lag im Bereich von etwa 120°C bis 150°C. Die Distanzschicht wurde dann mit etwa 900 Å Aluminium dampfbeschichtet, wie in den Beispielen 12 bis 17 beschrieben ist. Die Dampfbeschichtungsseite wurde dann mit einem Epoxy auf ein steifes Aluminiumstück geschichtet. Nachdem das Epoxy gehärtet worden war, wurde der polyethylenbeschichtete optische Elementträger aus Polyester von den optischen Elementen gestript. Der Retroreflexionskoeffizient  $R_A$  wurde bei -4,0/0,2 sowohl bei Trockenheit als auch unter Wasserbedingungen gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Beispiel	Pulverbeschichtungsge- wicht auf 15 cm x 30 cm	Retroreflexionskoeffizient $R_A$ in Cd/Lx/m <sup>2</sup>	
		-4,0/0,2 trocken	-4,0/0,2 nass
67	6,6 g	6,9	7,2
68	6,1 g	6,8	18
69	5,5 g	4,9	27
70	5,0 g	8,4	44
71	4,3 g	15	34
72	4,0 g	8,3	11
73	3,4 g	23	3,2
74	3,0 g	19	4,8

**[0150]** Diese Beispiele illustrieren, dass unter Verwendung von Pulverbeschichten eine Distanzschicht auf optische Elemente von mäßiger Größe (165 µm) aufgebracht werden kann.

#### Beispiel 75

**[0151]** Zur Bildung einer weißen Basismaterialschicht wurden die Bestandteile in der folgenden Tabelle in einem Banbury-Innenmischer gemischt, wo sie eine Innentemperatur von ungefähr 150°C erreichten. Das Material wurde dann auf einer Kautschukmühle abgekühlt und zu einer Folie mit einer Dicke von etwa 1,4 mm kalandriert.

Komponente	Teile
nicht-vernetzter Acrylnitril/Butadien-Elastomervorläufer (NIPOL™ 1022, Zeon Chemicals, Inc., Louisville, KY, USA)	100
Talkumplättchen-Füllstoffpartikel mit durchschnittlich 2 µm Größe (MISTRON SUPERFROST™, Luzenac America, Inc., Englewood, CO, USA)	100

3 Denier Polyesterfilament, 6 mm lang (SHORT STUFF™ 6-3025, Mini Fibers, Inc., Johnson City, TN, USA)	10
Fasern aus Polyethylen mit hoher Dichte mit einem Molekulargewicht im Bereich zwischen 30 000 und 150 000 (SHORT STUFF™ 13038F, Mini Fibers, Inc.)	20
Antioxidans vom Phenoltyp (SANTO WHITE™ Kristalle, Monsanto Co., Nitro, WV, USA)	2
chloriertes Paraffin (CHLOREZ™ 700S, Dover Chemical Corp., Dover, OH, USA)	70
chloriertes Paraffin (PAROIL™ 140LV, Dover Chemical Corp., Lake Charles, LA, USA)	5
kugelförmiger Siliziumdioxid-Verstärkungsfüllstoff (HISIL™ 233, PPG Industries, Inc., Lake Charles, LA, USA)	20
Stearinsäure-Verarbeitungshilfsmittel (Hamko Chemical, Memphis, TN, USA)	1,0
Chelatbildner (VANSTAY™ SC, R. T. Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, TN, USA)	0,5
Ultramarinblau 5016 (Whittaker, Clark & Daniels, Inc., South Plainfield, NJ, USA)	0,5
Rutil-Titandioxidpigment (TIPURE™ R-960, E. I. DuPont de Nemours, New Johnsonville, TN, USA)	130
transparente Glasmikrokugeln mit ungefähr 100 µm durchschnittlichem Durchmesser und einem Brechungsindex von 1,5 (Flex-O-Lite, Inc., Muscatine, IA, USA)	280
Summe	739

**[0152]** Ein thermoplastischer Deckanstrich wurde hergestellt, indem ein mit einem Thermoplasten gemischtes Pigmentkonzentrat extrudiert wurde. Das Pigmentkonzentrat bestand aus 50 % Rutil-Titandioxid, das mit 50 % Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (NUCREL™ 699, ER. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Del., USA) kompoundiert wurde. Das Pigmentkonzentrat wurde von M. A. Hanna Color, Elk Grove Village, IL, USA, geliefert. 40 % des Pigmentkonzentrats wurden mit 60 zusätzlichem NUCREL™ 699 gemischt und zu einer Dicke von etwa 1,1 mm extrudiert. Die Extrusion wurde auf eine Breite von etwa 15 cm geschnitten.

**[0153]** Die mit Distanzschicht beschichteten und bedampften optischen Elemente von Beispiel 15 wurden in Streifen von etwa 1 cm Breite und 15 cm Länge geschnitten. Die Dampfbeschichtungsseite des Films wurde quer auf den extrudierten thermoplastischen Deckanstrich laminiert.

**[0154]** Die mit Distanzschicht beschichteten Streifen waren etwa 6 cm beabstandet. Der thermoplastische Deckanstrich wurde auf etwa 100°C erhitzt. Bei dieser Schicht haftete die Dampfbeschichtung enganliegend an dem Deckanstrich.

**[0155]** Ein 15 cm breites weißes Basisschichtmaterial wurde über eine Heizwalze geführt und auf eine Temperatur von etwa 140°C erhitzt. Die Basisschicht wurde dann durch einen Prägespalt geführt. Das Muster auf der Prägewalze war dasselbe, das zur Produktion des 3M STAMARK™ Hochleistungs-Straßenmarkierungsbands Reihe 380, erhältlich von 3M, verwendet wird. Die Prägewalze wurde auf einer Temperatur von etwa 40°C gehalten. Die Ambosswalze wurde auf einer Temperatur von etwa 25°C gehalten. Die Basisschicht wurde mit einem Druck von etwa 8000 Newton/cm geprägt. Der thermoplastische Deckanstrich mit der laminierten Distanzschicht wurde über die Musterwalze in den Prägespalt eingespeist. Die Distanzschichtseite des Deckanstrichs wies gegen die Musterwalze. Unmittelbar nach dem Prägen des thermoplastischen Deckanstrichs auf die Basisschicht wurde das Straßenmarkierungsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Betrachtung mit einer Taschenlampe hatten die mit Distanzschicht beschichteten optischen Elemente sehr gute Trockenhelligkeit. Die Straßenmarkierung wurde dann in Wasser untergetaucht. Bei Betrachtung mit einer Taschenlampe hatten die mit Distanzschicht beschichteten optischen Elemente verbesserte Helligkeit.

## Beispiele 76 bis 84

**[0156]** optische Glaselemente mit einem Brechungsindex von etwa 1,5 wurden in die extrudierte Distanzschicht der Beispiele 24 bis 66 eingebettet. Die Dicke der Distanzschicht wurde von etwa 50 bis etwa 150 µm variiert. Die optischen Glaselemente wurden eingebettet und durch die extrudierte Distanzschicht in ähnlicher Weise wie in Beispielen 24 bis 66 schalenförmig umgeben, außer dass die Temperatur etwa 175°C betrug. Nach Schalenbildung der Distanzschicht wurden die Filme mit etwa 900 Å Aluminium bedampft. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Retroreflektierende Elemente wurden dann wie zuvor beschrieben hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe µm	Distanzschicht	Reflexionsschicht
76	1,5	Glas	200	50 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
77	1,5	Glas	200	63 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
78	1,5	Glas	200	75 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
79	1,5	Glas	200	88 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
80	1,5	Glas	200	100 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
81	1,5	Glas	200	113 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
82	1,5	Glas	200	125 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
83	1,5	Glas	200	138 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung
84	1,5	Glas	200	150 µm extrudiert	Al-Dampfbeschichtung

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient in Cd/Lx/m <sup>2</sup>		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)		
	trocken	nass	langsame Ablauf von Wasser		
	-4,0/0,2	-4,0/0,2	trocken	Regen	Erholung
76	5,3	0,5			
77	9,5	0,8			
78	11	1,0			
79	22	1,3			
80	37	1,6			
81	63	2,0			
82	150	2,5	1500	120	180
83	110	2,7			

84	51	3,1			
Vergl. 8	1,3	0,4	220	50	67

**[0157]** Diese Beispiele illustrieren den großen Anstieg des  $R_L$  bei Trockenheit, der durch Einfügen einer Distanzschicht zwischen einer optischen Elementeschicht mit einem Brechungsindex von 1,5 und einer Reflexi-

onsschicht erreicht werden kann. Durch Verwendung einer Distanzschicht kann die Trockenheit unter Verwendung konventioneller optischer Glaselemente, die der Industriestandard sind, erheblich verbessert werden.

## Beispiele 85 bis 92

**[0158]** Keramische optische Elemente mit einem Brechungsindex von etwa 1,75 wurden in die extrudierte Distanzschicht der Beispiele 24 bis 66 eingebettet. Die Distanzschichtdicke wurde von etwa 50 bis etwa 88 µm variiert. Die optischen Glaselemente wurden durch die extrudierte Distanzschicht in ähnlicher Weise wie in den Beispielen 24 bis 66 eingebettet und schalenförmig umgeben, außer dass die Temperatur etwa 175°C betrug. Nach Schalenbildung der Distanzschicht wurden die Filme mit etwa 900 Å Aluminium bedampft, wie in den Beispielen 12 bis 17 beschrieben ist. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Brechungsindex des optischen Elements	Typ des optischen Elements	durchschnittliche Größe µm	Distanzschicht	Reflexionsschicht
85	1,75	Keramik	200	50 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
86	1,75	Keramik	200	63 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
87	1,75	Keramik	200	75 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
88	1,75	Keramik	200	88 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
89	1,75	Keramik	250	50 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
90	1,75	Keramik	250	63 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
91	1,75	Keramik	250	75 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
92	1,75	Keramik	250	88 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient in Cd/Lx/m <sup>2</sup>		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)		
	trocken	nass	langses Ablaufen von Wasser		
	-4,0/0,2	-4,0/0,2	trocken	Regen	Erholung
87	180	1,7	1700	130	130
88	60	2,3			
89	56	1,2			
90	12	5,0			
91	80	0,7			
92	130	1,0			
93	60	2,0			
94	60	2,5			
Vergl. 5	8,5	0,8	950	140	100

**[0159]** Diese Beispiele illustrieren den großen Anstieg des  $R_L$  bei Trockenheit, der durch Einfügen einer Distanzschicht zwischen einem optischen Element mit einem Brechungsindex von 1,75 und einer Reflexionsschicht erreicht werden kann.

## Beispiele 93 bis 97

**[0160]** Keramische optische Elemente mit einem Brechungsindex von etwa 1,91 wurden auf eine durchschnittliche Größe von etwa 165 µm gesiebt. Optische Glaselemente mit einem Brechungsindex von etwa 1,5 wurden auf eine durchschnittliche Größe von etwa 165 µm gesiebt. Mischungen der optischen Elemente wurden in die extrudierte Distanzschicht der Beispiele 24 bis 66 eingebettet. Die Dicke der Distanzschicht betrug etwa 113 µm. Die optische Elementemischung wurde durch die extrudierte Distanzschicht in ähnlicher Weise wie in Beispielen 24 bis 66 eingebettet und schalenförmig umgeben. Nach Schalenbildung der Distanzschicht wurden die Filme mit etwa 900 Å Aluminium bedampft, wie in den Beispielen 12 bis 17 beschrieben ist. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Gew.-% Keramik $N_D$ 1,91	Gew.-% Glas $N_D$ 1,5	Flächen.% Keramik $N_D$ 1,9	durchschnittliche Größe µm	Distanzschicht	Reflexionsschicht
93	0 %	100 %	0 %	165	113 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
94	34,8 %	65,2 %	25 %	165	113 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
95	61,5 %	38,5 %	50 %	165	113 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
96	82,8 %	17,2 %	75 %	165	113 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung
97	100 %	0 %	100 %	165	113 µm extrudiert	Al Dampfbeschichtung

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient in Cd/Lx/m <sup>2</sup>		berechneter Retroreflexionsluminanzkoeffizient – $R_L$ (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)		
	trocken	nass	langses Ablaufen von Wasser		
	-4,0/0,2	-4,0/0,2	trocken	Regen	Erholung
93	49	1,8			
94	31	8,6			
95	34	19			
96	17	35	530	200	280
97	3,0	57			
Vergl. 5	8,5	0,8	950	140	100
Vergl. 8	1,3	0,4	220	50	67

**[0161]** Diese Beispiele illustrieren, dass die  $R_L$ -Leistung unter Trockenheits- und Regenbedingungen für ein diffus reflektierendes optisches System mit optischen Elementen mit niedrigem Brechungsindex (Vergleichsbeispiel 8) durch Verwendung einer Distanzschicht zwischen einer Mischung aus optischen Elementen mit niedrigem (1,5) und hohem (1,9) Brechungsindex und der Reflektionsschicht deutlich erhöht werden kann.

## Beispiele 98 bis 102

**[0162]** Keramische optische Elemente mit einem Brechungsindex von etwa 1,91 wurden auf eine durchschnittliche Größe von etwa 165 µm gesiebt. Keramische optische Elemente mit einem Brechungsindex von etwa 1,75 wurden auf eine durchschnittliche Größe von etwa 350 µm gesiebt. Mischungen der optischen Elemente wurden in die extrudierte Distanzschicht der Beispiele 24 bis 66 eingebettet. Die Dicke der Distanzschicht betrug etwa 100 µm. Die optische Elementemischung wurde durch die extrudierte Distanzschicht in ähnlicher Weise wie in Beispielen 24 bis 66 eingebettet und schalenförmig umgeben. Nach Schalenbildung der Distanzschicht wurden die Filme mit etwa 900 Å Aluminium dampfbeschichtet, wie in den Beispielen 12 bis 17

beschrieben ist. Der Retroreflexionskoeffizient ( $R_A$ ) wurde gemessen. Dann wurden wie zuvor beschrieben retroreflektierende Elemente hergestellt. Aus den retroreflektierenden Elementen wurde dann wie zuvor beschrieben ein Straßenmarkierungsartikel hergestellt. Der Retroreflexionsluminanzkoeffizient  $R_L$  der Straßenmarkierungsartikel wurde dann gemessen.

Beispiel	Gew.-% Keramik $N_D$ 1,91 durch- schnittliche Größe 165 $\mu\text{m}$	Gew.-% Keramik $N_D$ 1,75 durch- schnittliche Größe 350 $\mu\text{m}$	Flächen.% Keramik ND 1,91 durch- schnittliche Größe 165 $\mu\text{m}$	Distanz- schicht	Reflexions- schicht
98	0 %	100 %	0 %	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	Al Dampf- beschichtung
99	13,5 %	86,5 %	25 %	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	Al Dampf- beschichtung
100	31,8 %	68,2 %	50 %	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	Al Dampf- beschichtung
101	58,4 %	41,6 %	75 %	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	Al Dampf- beschichtung
102	100 %	0 %	100 %	100 $\mu\text{m}$ extrudiert	Al Dampf- beschichtung

Beispiel	Retroreflexionskoeffizient in Cd/Lx/m <sup>2</sup>		berechneter Retroreflexionsluminanz- koeffizient – $R_L$ (mCd/m <sup>2</sup> /Lx)		
	trocken	nass	langses Ablaufen von Wasser		
	-4,0/0,2	-4,0/0,2	trocken	Regen	Erholung
98	140	0,90			
99	110	14			
100	85	27			
101	46	47	730	480	600
102	7,4	51			
Vergl. 5	8,5	0,8	950	140	100
Vergl. 6	15,4	0,9	1400	190	190

[0163] Diese Beispiele illustrieren, dass hervorragender Kontrast (sowohl trocken als auch nass) unter Verwendung eines Gemisches aus kleinen optischen Elementen mit hohem Brechungsindex (165  $\mu\text{m}$ , Brechungsindex 1,9) mit großen optischen Elementen mit mittlerem Brechungsindex (350  $\mu\text{m}$ , Brechungsindex 1,75) erhalten werden kann. Diffus reflektierende optische Elemente mit mittlerem und hohem Brechungsindex (Vergleich 5 und 6) können dieses Niveau der Nass- $R_L$ -Leistung nicht erreichen.

[0164] Dem Fachmann ergeben sich verschiedene Modifikationen und Änderungen dieser Erfindung, ohne den Schutzmfang dieser Erfindung wie in den angefügten Ansprüchen definiert zu verlassen, und es sei darauf hingewiesen, dass diese Erfindung durch die hier beschriebenen illustrierenden Ausführungsformen nicht übermäßig eingeschränkt werden soll.

#### Patentansprüche

1. Straßenmarkierungsartikel, der optische Elemente und eine Reflexionsschicht (16) umfasst, wobei die Elemente (12) in einer Monoschicht vorliegen und einen freiliegenden Linsenoberflächenabschnitt (11) aufweisen, wobei der Artikel (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80) eine Distanzschicht (14) aufweist, die sich in Kontakt mit der Reflexionsschicht (16) befindet, dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Elemente teilweise in die Distanzschicht (14) eingebettet sind, so dass diese Elemente auch einen eingebetteten Linsenoberflächenabschnitt aufweisen, und dass die durchschnittliche Dicke der Distanzschicht relativ zu dem durchschnittlichen

Radius der optischen Elemente so ist, dass der Artikel bei Nässe eine größere Retroreflektivität aufweist als ein Artikel, der ohne die Distanzschicht hergestellt ist.

2. Straßenmarkierungsartikel nach Anspruch 1, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Elemente (12) einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von etwa 50 µm bis etwa 1000 µm haben.

3. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) auf die eingebettete Oberfläche (13) der optischen Elemente (12) geschichtet ist.

4. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylbutyral, Polyurethanen, Polyester, Acrylen, Säure/Olefin-Copolymeren, Polyvinylchlorid und dessen Copolymeren, Epoxiden, Polycarbonaten und Mischungen davon, umfasst.

5. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,4 bis etwa 1,7 hat.

6. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) eine durchschnittliche Dicke von etwa dem 0,05- bis etwa dem 1,4-fachen des durchschnittlichen Radius der optischen Elemente (12) hat und einem Krümmungsradius folgt, der größer als der durchschnittliche Radius der optischen Elemente (12) ist.

7. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) in Bahnrichtung und quer zur Bahnrichtung dieselbe durchschnittliche Dicke hat.

8. Straßenmarkierungsartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) zwei oder mehrere Dicken in Bahnrichtung hat.

9. Straßenmarkierungsartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 8, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) zwei oder mehr Dicken quer zur Bahnrichtung hat.

10. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Distanzschicht (14) sich um die optischen Elemente herum wölbt.

11. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Reflexionsschicht (16) ein diffuses Pigment, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Lithopon, Zirkoniumsilikat, Zirkoniumoxid, natürlichen und synthetischen Bariumsulfaten und Mischungen davon, umfasst.

12. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die Reflexionsschicht (16) einen Spiegelreflektor, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Spiegelpigment, einer metallisierten Schicht oder einem dielektrischen Material, umfasst.

13. Straßenmarkierungsartikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel (20, 60, 70, 80) ein vorgeformtes flaches oder gemustertes Straßenmarkierungsband ist.

14. Straßenmarkierungsartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Dicke der Distanzschicht (14) relativ zu dem durchschnittlichen Radius der optischen Elemente (12) von  $(-0,2 + \exp(-3,99 \cdot \text{Brechungsindex des optischen Elements}) + 7,2)$  bis  $(0,2 + \exp(-3,99 \cdot \text{Brechungsindex des optischen Elements}) + 7,2)$  ist.

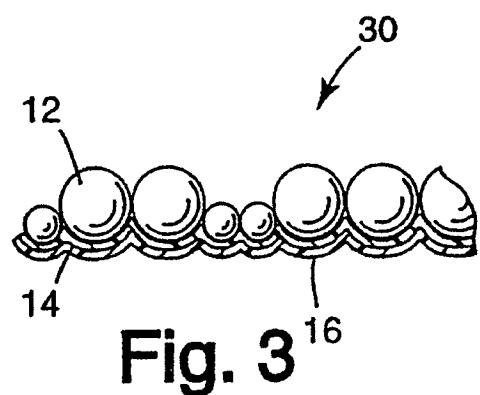
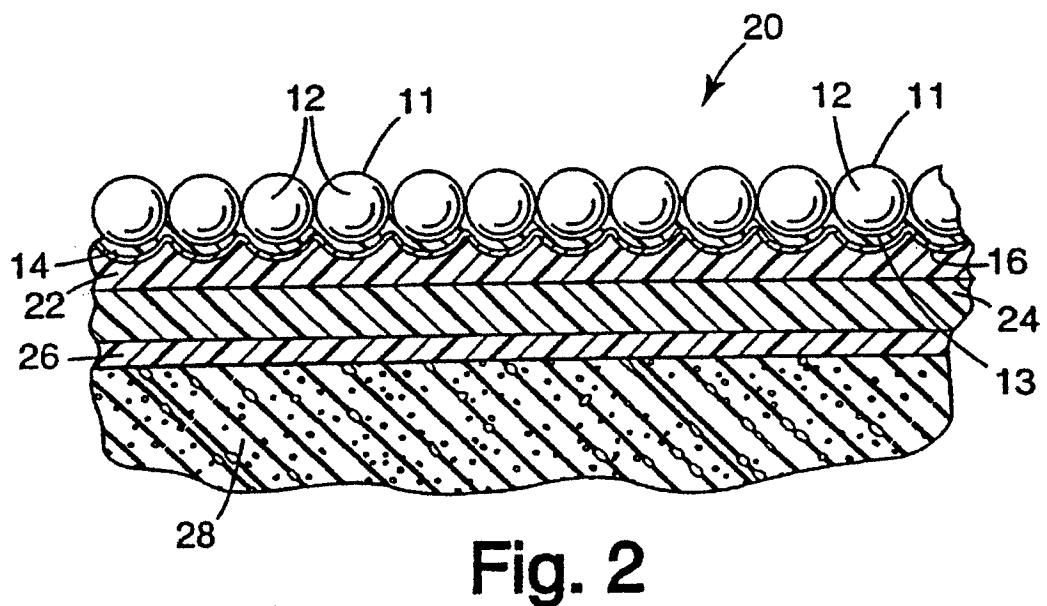
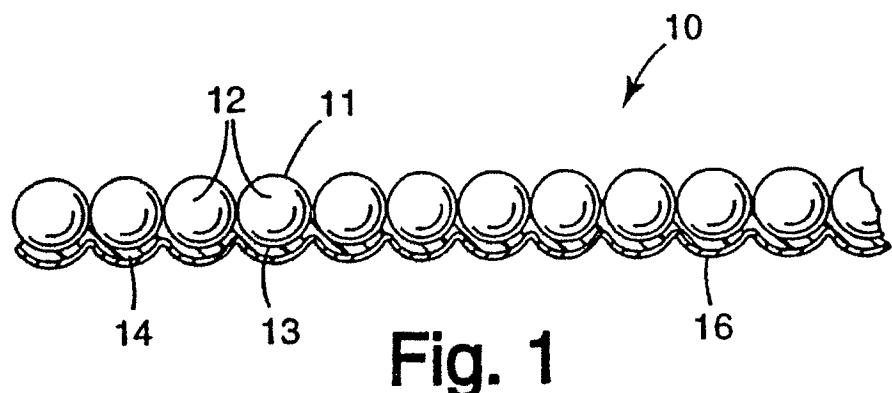
15. Straßenmarkierungsartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder 14, des Weiteren dadurch gekennzeichnet, dass die optischen Elemente (12) einen Brechungsindex im Bereich von etwa 1,7 bis etwa 2,4 haben und eine Retroreflektivität bei Nässe liefern und die Monoschicht (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80) auch freiliegende linsenoptische Elemente (12) umfasst, um eine Rückstrahlung bei Trockenheit zu liefern.

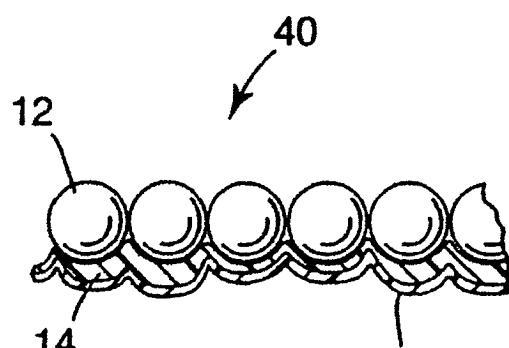
16. Straßenmarkierungsartikel nach Anspruch 15, bei dem die durchschnittliche Dicke der Distanzschicht (14) relativ zu dem durchschnittlichen Radius der optischen Elemente (12) zur Bereitstellung von Retrorefle-

tivität bei Trockenheit ( $-0,15 + \exp(-6,89 \cdot (\text{Brechungsindex des optischen Elements}) + 10,2)$ ) bis ( $0,15 + \exp(-6,89 \cdot (\text{Brechungsindex des optischen Elements}) + 10,2)$ ) beträgt.

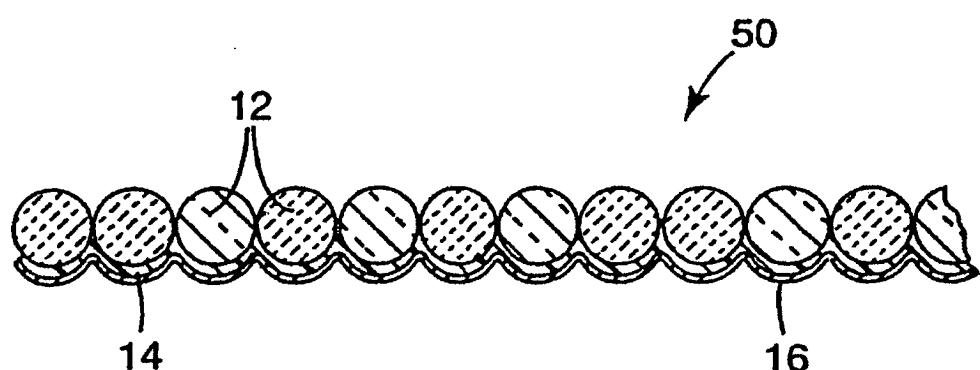
17. Verfahren zur Herstellung eines retroreflektierenden Straßenmarkierungsbands, das freiliegende linsenoptische Elemente (12) umfasst, gekennzeichnet durch den Schritt des Prägens einer Folie, die einen Straßenmarkierungsartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 umfasst, auf ein vorgeformtes Straßenmarkierungsband.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen





**Fig. 4**



**Fig. 5**

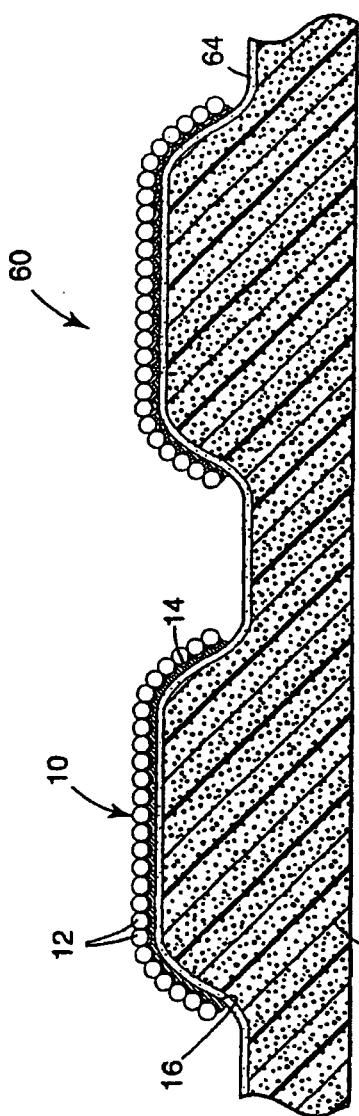


Fig. 6

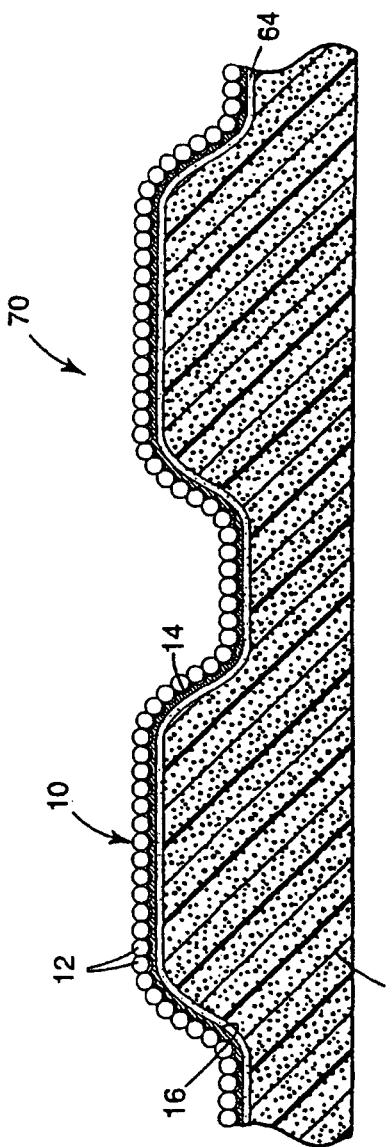
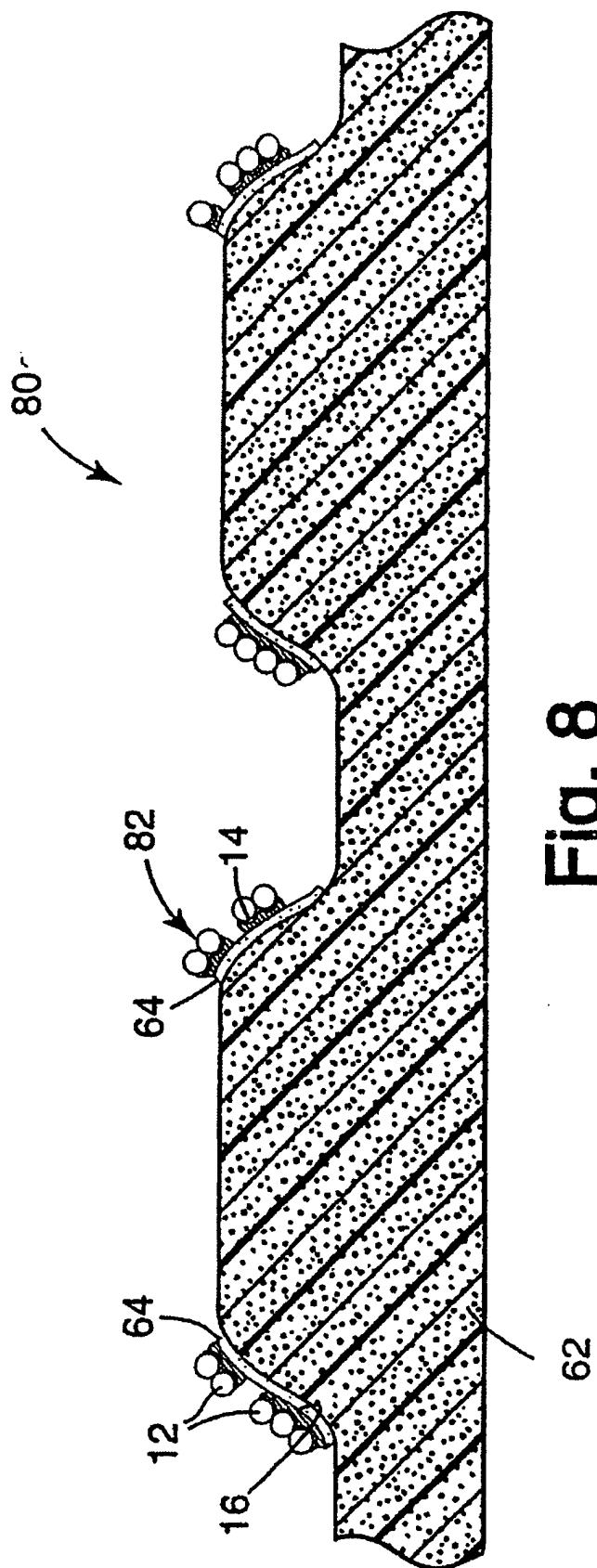


Fig. 7



**Fig. 8**