



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 25 600 T2** 2009.04.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 502 131 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 25 600.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/01921**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 707 547.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/065188**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **22.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.02.2005**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **12.03.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.04.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **G02B 5/124** (2006.01)

**G02B 5/128** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**783361 14.02.2001 US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**OWUSU, Osei A., Saint Paul, MN 55133-3427, US;  
CARTER, Brandt K., Saint Paul, MN 55133-3427,  
US**

(54) Bezeichnung: **RETROREFLEKTIERENDER GEGENSTAND UND VERFAHREN**

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

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

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die Erfindung betrifft retroreflektierende Gegenstände und andere Gegenstände, die für verschiedene Anwendungen brauchbar sind, wie reflektierende Fußbekleidung, reflektierende Kleidung und retroreflektierende Beschilderung und Fahrbahnmarkierungen.

## ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

**[0002]** Weich-Polyvinylchlorid-(PVC)-Filme und Bänder werden konventioneller Weise für viele verschiedene retroreflektierende Gegenstandsanwendungen eingesetzt, einschließlich reflektierender Fußbekleidung, reflektierender Kleidung und retroreflektierenden Beschilderungen und Fahrbahnmarkierungen. PVC hat viele Vorteile, die dazu geführt haben, dass es in derartigen Anwendungen ein Material der Wahl geworden ist. Weich-PVC-Filme können beispielsweise leicht auf viele unregelmäßige Oberflächen aufgebracht werden. Ein retroreflektierender Film auf PVC-Basis kann somit auf etwas mehr als Raumtemperatur erwärmt und über Niet- und in kleine Vertiefungen gereckt werden, wie sie auf den Substraten vorhanden sein können, auf die solche retroreflektierende Folien angewendet werden können. Es ist bei vielen Materialien, die als Ersatzstoffe für PVC probiert wurden, gefunden worden, dass sie Einschnüren oder andere nicht-affine Verformungen aufweisen, wenn sie gereckt werden, wodurch solche Materialien für Anwendungen ungeeignet werden, bei denen eine ungleichmäßige Verformung während des Reckens inakzeptabel wäre.

**[0003]** Weichmacher werden in der Regel in PVC-Filmen verwendet, um die Filme flexibler und besser streckbar zu machen. PVC-Weichmacher können die Leistung angrenzender Klebstoffschichten jedoch verschlechtern, wodurch das Haften einer retroreflektierenden Folie an einem Substrat reduziert wird. PVC-Weichmacher können auch in das retroreflektierende Folienmaterial migrieren und dadurch dessen Leistung verschlechtern.

**[0004]** Es gibt außerdem zunehmend Bedenken, insbesondere auf den Europäischen und Japanischen Märkten, hinsichtlich des ökologischen Einflusses von PVC-Materialien auf Deponien oder bei der Müllverbrennung. PVC ist nur begrenzt recyclingfähig.

**[0005]** Eine Vielfalt von steifen Verpackungsfilmen mit relativ hohem Modul (z. B. Dreheinschlagfilme zum Verpacken von Bonbons) sind aus isotaktischem (kristallinem) Polypropylen und Kohlenwasserstoffharzen hergestellt worden, einschließlich der Filme, die in US-A-3,278,646, US-A-3,361,849, US-A-3,666,836, US-A-4,032,493, US-A-4,289,831, US-A-4,394,235, US-A-5,091,237, US-A-5,128,183, US-A-5,212,009, US-A-5,213,744, US-A-5,246,659, US-A-5,290,635, US-A-5,451,455, US-A-5,543,223, US-A-5,560,948 und US-A-5,777,055 sowie in der Europäischen Patentbeschreibung Nr. EP-B1-0 681 914 beschrieben sind. US-A-5,085,943 beschreibt auch einen Drehfilm, der aus Polypropylen und Kohlenwasserstoffharz hergestellt ist, wobei angegeben wird, dass der Film eine erhöhte Steifheit hat. Die Internationalen PCT-Anmeldungen Nr. WO 98/38041, WO 99/2331 und WO 99/51432 beschreiben Mehrschichtfilme mit einer Kernschicht, die isotaktisches Propylen und verschiedene Modifizierungsmittel einschließlich ataktischem Polypropylen enthält. Die Europäische Patentbeschreibung Nr. EP-A1-0 763 422 bezieht sich auf verschiedene Mehrschichtfilme, die Polypropylen mit niedrigem Modul in einer inneren Schicht enthalten, und bezieht sich auf Folienschichten, die ein Gemisch aus Polypropylen mit niedrigem Modul und Kohlenwasserstoffharz enthalten, gibt diese jedoch nicht als Beispiele.

**[0006]** Aus isotaktischem Polypropylen und Kohlenwasserstoffharzen hergestellte Fasern sind beispielsweise in US-A-4,115,620 und US-A-5,171,628 und in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 0 399 792 A3 beschrieben.

**[0007]** Heißschmelzklebstoffe, Siegelmittel und andere Zusammensetzungen, die unter anderem ataktisches (amorphes) Polypropylen und verschiedene Kohlenwasserstoffharze enthalten, sind in vielen Druckschriften beschrieben, einschließlich US-A-3,341,626, US-A-3,983,206, US-A-4,048,376, US-A-4,081,415 und US-A-4,279,659. US-A-4,999,231 beschreibt gegossene Heißschmelzklebefilme zur Verwendung auf Teppichrückseiten, wobei der Film unter anderem ataktisches Polypropylen, Kohlenwasserstoffharz und Calciumcarbonatfüllstoff enthält. US-A-4,692,370 beschreibt eine Faserbeschichtung, die aus geblasenen Strängen eines Heißschmelzmaterials hergestellt ist, das unter anderem aus ataktischem Polypropylen und einem Polyterpenharz hergestellt ist. US-A-5,047,462, US-A-5,248,719 und US-A-5,472,764 beschreiben Beschichtungszusammensetzungen, die unter anderem verschiedene ataktische Copolymere und Kohlenwasserstoffharz enthalten. Die Europäische Patentanmeldung Nr. 0 557 593 A2 beschreibt Verpackungsfilme, die unter anderem ein

Kohlenwasserstoffharz und ein Wachs enthalten. Als ein mögliches Wachs ist ataktisches Polypropylen genannt.

**[0008]** PVC-Ersatzfilme sind unter anderem in US-A-5,112,674, US-A-5,132,074 und US-A-5,460,861 beschrieben.

#### KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Die vorliegende Erfindung liefert gemäß einem Aspekt einen retroreflektierenden Gegenstand, umfassend mehrere retroreflektierende Elemente und einen Film, umfassend ein Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, wobei das Polyolefin semikristallin ist und einen geeigneten Kristallinitätsgrad und ein geeignetes Molekulargewicht hat, oder das Polyolefin amorph ist und ein ausreichend hohes Molekulargewicht hat, und in dem Gemisch ausreichend Kohlenwasserstoffharz vorhanden ist, so dass ein aus dem Gemisch hergestellter, 0,05 bis 0,1 mm dicker Film, der mindestens 7 bis 10 Tage gealtert worden ist, einer Weich-Polyvinylchloridfilmprobe ähnlicher Stärke ähnelt, wenn er zwischen Daumen und Zeigefinger angeordnet und gebogen oder anderweitig von Hand bei Raumtemperatur befühlt wird.

**[0010]** Der Film ist in einigen Ausführungsformen der Erfindung elastomer, und in anderen Ausführungsformen ist der Film nicht-elastomer. In weiteren Ausführungsformen der Erfindung ist der Film anschmiegsam, drapierbar oder affin von Hand verformbar. In weiteren Ausführungsformen sind die Filme ausreichend orientiert, so dass der Film einen Verformungsindex hat, der unter etwa 1,1 liegt.

**[0011]** Die Erfindung liefert in einem anderen Aspekt retroreflektierende Gegenstände, umfassend mehrere retroreflektierende Elemente und einen Mehrschichtfilm, umfassend einen Kern aus dem oben genannten Gemisch und eine oder mehrere zusätzliche Schichten, die aus einem anderen Material hergestellt sind.

**[0012]** Die Erfindung liefert auch ein Verfahren zur Herstellung eines retroreflektierenden Gegenstands, umfassend die Schritte: Bereitstellen eines retroreflektierenden Körpers mit mehreren retroreflektierenden Elementen, Extrudieren eines Films, umfassend das Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, und Befestigen des Films an dem retroreflektierenden Körper.

**[0013]** Die Erfindung liefert retroreflektierende Gegenstände mit vinylartigen Eigenschaften und vinylartigem Verhalten. Die erfindungsgemäßen retroreflektierenden Gegenstände und das erfindungsgemäße Verfahren können maßgeschneidert werden, um spezielle gewünschte physikalische Eigenschaften bei Raumtemperatur (20°C) und erhöhten Temperaturen zu liefern, und können funktionsfähige Ersatzstoffe für retroreflektierende Gegenstände liefern, die bestehende Weich-PVC-Filme verwenden. Bei den momentanen Rohstoffpreisen ermöglicht die Erfindung eine gewünschte Reduktion der Rohstoffkosten, verglichen mit vielen PVC-Filmen.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

**[0014]** [Fig. 1](#) ist eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands mit freiliegender Linse.

**[0015]** [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) sind Querschnittansichten eines retroreflektierenden Gegenstands mit eingeschlossener Linse.

**[0016]** [Fig. 4](#) ist eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands mit verkapselter Linse.

**[0017]** [Fig. 5](#) ist eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands vom freiliegenden Prisma-typ.

**[0018]** [Fig. 6](#) ist eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands vom umschlossenen Prisma-typ.

**[0019]** [Fig. 7](#) ist eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands vom verkapselten Prisma-typ.

**[0020]** [Fig. 8](#) ist eine Explosionsquerschnittansicht eines aufgewickelten Beschilderungsgegenstands.

**[0021]** [Fig. 9a](#) ist eine Querschnittansicht eines flexiblen retroreflektierenden Gegenstands, der durch Bonding des Trägerkörpers von [Fig. 8](#) an den retroreflektierenden Gegenstand vom verkapselten Prisma-typ von

[Fig. 7](#) hergestellt worden ist.

[0022] [Fig. 9b](#) ist eine Querschnittansicht eines weiteren flexiblen retroreflektierenden Gegenstands.

[0023] [Fig. 10](#) ist eine Seitenansicht eines Laminierungsverfahrens, das zur Herstellung eines retroreflektierenden Gegenstands vom verkapselten Prisma typisch brauchbar ist.

[0024] [Fig. 11](#) ist eine graphische Darstellung, die  $\tan \delta$  gegen Temperatur für verschiedene Gemische aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz illustriert.

[0025] [Fig. 11a](#) ist eine graphische Darstellung, die  $\tan \delta$  gegen Temperatur für drei Weich-PVC-Harze illustriert.

[0026] [Fig. 12](#) ist eine graphische Darstellung, die den Speichermodul gegen Temperatur für mehrere Gemische aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz illustriert.

[0027] [Fig. 12a](#) ist eine graphische Darstellung, die den Speichermodul gegen Temperatur für drei Weich-PVC-Harze illustriert.

[0028] [Fig. 13](#) ist eine graphische Darstellung, die den Zugmodul von mehreren Gemischen aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz als Gießfilme oder in verschiedenen biaxialen Orientierungsverhältnissen illustriert.

[0029] [Fig. 14](#) ist eine graphische Darstellung, die den Verformungsindex von mehreren Gemischen aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz als Gießfilme oder in verschiedenen biaxialen Orientierungsverhältnissen illustriert.

[0030] [Fig. 14a](#) ist eine graphische Darstellung, die Spannungs-Formänderungs-Kurven für Filme, die ein 50:50-Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz enthalten, als Gießfilm und in zwei biaxialen Orientierungsverhältnissen zeigt.

[0031] [Fig. 15](#) ist eine graphische Darstellung, die die Restspannung von mehreren Gemischen aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz als Gießfilme oder in verschiedenen biaxialen Orientierungsverhältnissen illustriert.

[0032] [Fig. 16](#) ist eine graphische Darstellung, die die Formänderungserholung von mehreren Gemischen aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz als Gießfilme oder in verschiedenen biaxialen Orientierungsverhältnissen illustriert.

[0033] [Fig. 17](#) ist eine graphische Darstellung, die den Zugmodul mehrerer Blasfilme illustriert, die aus Gemischen von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz hergestellt sind, gemessen in Maschinen- und in Querrichtung.

[0034] [Fig. 18](#) ist eine graphische Darstellung, die den Verformungsindex mehrerer Blasfilme illustriert, die aus Gemischen von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz hergestellt sind, gemessen in Maschinen- und in Querrichtung.

[0035] [Fig. 19](#) ist eine graphische Darstellung, die die Restspannung mehrerer Blasfilme illustriert, die aus Gemischen von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz hergestellt sind, gemessen in Maschinen- und in Querrichtung.

[0036] [Fig. 20](#) ist eine graphische Darstellung, die die Formänderungserholung mehrerer Blasfilme illustriert, die aus Gemischen von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz hergestellt sind, gemessen in Maschinen- und in Querrichtung.

[0037] [Fig. 21](#) ist eine graphische Darstellung, die  $\tan \delta$  gegen Temperatur und Speichermodul gegen Temperatur für ein Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz und für Weich-PVC illustriert.

[0038] [Fig. 22](#) ist eine graphische Darstellung, die die Veränderung von 60° Glanz von Gemischen aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, welche Stabilisatoren enthalten, nach Bewitterung illustriert.

[0039] **Fig. 23** ist eine graphische Darstellung, die die Farbveränderung von Gemischen aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, welche Stabilisatoren enthalten, nach Bewitterung illustriert.

[0040] **Fig. 24** ist eine graphische Darstellung, die  $\tan d$  gegen Temperatur für verschiedene Gemische aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz illustriert.

[0041] Diese Figuren, die idealisiert sind, sind nicht maßstabgetreu und sollen lediglich veranschaulichend und nicht einschränkend sein.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0042] Die retroreflektierenden Elemente in einem retroreflektierenden Gegenstand sind in der Regel Perlen (z. B. transparente Glas- oder Keramikperlen) oder mikrostrukturierte Prismen (z. B. Würfeckenreflektoren oder andere prismatische Strukturen). Die Elemente reflektieren in der Regel einfallendes Licht über einen Lichtweg, der den Durchgang durch die Elementreflexion aus einer geeigneten Beschichtung (z. B. einer Metallschicht) oder anderen Grenzfläche (z. B. einer Luftgrenzfläche), die sich in einer kooperierenden optischen Beziehung hinter dem Element befindet, und einen Weg zurück durch das Element und danach in Richtung der Lichtquelle beinhaltet. Zu geeigneten retroreflektierenden Gegenständen gehören geperlte und prismatische Gegenstände vom Typ freiliegendes Element, eingeschlossenes Element oder verkapseltes Element. Illustrierende Beispiele für retroreflektierende Gegenstände mit freiliegender Linse umfassen jene, die in US-A-2,326,634 (Gebhard et al.), US-A-2,354,018 (Heltzer et al.), US-A-2,354,048 (Palmquist), US-A-2,354,049 (Palmquist), US-A-2,379,702 (Gebhard) und US-A-2,379,741 (Palmquist) offenbart sind. Illustrierende Beispiele für retroreflektierende Gegenstände mit eingeschlossener Linse umfassen jene, die in US-A-2,407,680 (Palmquist et al.), US-A-3,551,025 (Bingham et al.), US-A-3,795,435 (Schwab), US-A-4,530,859 (Grunzinger, Jr.), US-A-4,664,966 (Bailey et al.), US-A-4,950,525 (Bailey), US-A-5,064,272 (Bailey et al.) und US-A-5,882,771 (Klein et al.) offenbart sind. Illustrierende Beispiele für retroreflektierende Gegenstände mit verkapselter Linse umfassen jene, die in US-A-3,190,178 (McKenzie), US-A-4,025,159 (McGrath), US-A-4,663,213 (Bailey et al.), US-A-5,069,964 (Tolliver et al.), US-A-5,714,223 (Araki et al.), US-A-5,812,316 (Ochi et al.) und US-A-5,784,198 (Nagaoka) offenbart sind. Illustrierende Beispiele für retroreflektierende Gegenstände vom prismatischen Typ umfassen jene, die in US-A-5,138,488 (Szczech), US-A-5,450,235 (Smith et al.), US-A-5,614,286 (Bacon et al.), US-A-5,691,846 (Benson et al.), US-A-5,706,132 (Nestegard et al.), US-A-5,714,223 (Araki et al.), US-A-5,754,338 (Wilson et al.) und US-A-5,914,812 (Benson et al.) offenbart sind.

[0043] **Fig. 1** illustriert einen retroreflektierenden Gegenstand **20** mit einer Perlenbindungsschicht **26** mit einer ersten Hauptbetrachtungsoberfläche **13** und einer gegenüberliegenden Hauptoberfläche **17**. Die Perlenbindungsschicht **26** kann in einer Ausführungsform unserer Erfindung aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz geformt werden und kann mehrere transparente Perlen tragen. Die Perlen haben einen der Luft ausgesetzten Anteil und einen gegenüberliegenden halbkugelförmigen Anteil mit einer reflektierenden Beschichtung **24** darauf. Diese freiliegenden Linsengegenstände können beispielsweise als reflektierender Saum für Kleidung oder Fußbekleidung und als Folienmaterial auf Verkehrsleitkegel (Pylo-nen) brauchbar sein.

[0044] **Fig. 2** illustriert einen reflektierenden Gegenstand **30** mit eingeschlossener Linse mit einem Vorderseitenkörper **32** mit Betrachtungsoberfläche **33** und einer gegenüberliegenden Hauptfläche **37** mit einer Klebeschicht **36** darauf. Die transparenten Perlen **22** haben einen ersten halbkugelförmigen Anteil, der von Vorderseitenkörper **32** umschlossen ist, und einen zweiten gegenüberliegenden halbkugelförmigen Anteil, der durch Distanzbeschichtungsschicht **35** in kooperativer Position in Bezug auf die reflektierende Schicht **34** gehalten wird. Der Vorderseitenkörper **32** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet sein. Diese Gegenstände mit eingeschlossener Linse können beispielsweise als reflektierendes Folienmaterial für Autobahnbeschilderung oder Kraffahrzeugkennzeichen brauchbar sein.

[0045] **Fig. 3** illustriert einen retroreflektierenden Gegenstand **38** mit eingeschlossener Linse ähnlich derjenigen aus **Fig. 2**, jedoch mit einer transparenten Deckbeschichtung **39** darauf. Die transparente Deckbeschichtung **39** oder der Vorderseitenkörper **32** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet sein. Diese Gegenstände mit eingeschlossener Linse können beispielsweise für Autobahnbeschilderung, Kraffahrzeugkennzeichen oder Fahrbahnmarkierungen brauchbar sein.

[0046] **Fig. 4** illustriert einen retroreflektierenden Gegenstand **40** mit verkapselter Linse, dessen mehrschichtiger Vorderseitenkörper **41** eine Sichterfläche **43**, eine der Luft ausgesetzte Schicht **42**, die Bewitterung

aushalten kann, eine Kernschicht **44** und eine darunter liegende Schicht **45** aufweist, die über ein Muster aus Siegelschenkeln **48** an den Siegelkörper **46** gebunden werden kann. Transparente Perlen **22** haben einen ersten halbkugelförmigen Anteil und einen zweiten gegenüberliegenden halbkugelförmigen Anteil mit einer reflektierenden Beschichtung **24** darauf, und sind in ein Siegelkörper **46** eingebettet. Der Siegelkörper **46** hat eine Hauptoberfläche **47** gegenüber der Betrachtungsoberfläche **43**. Der Vorderseitenkörper **41**, der Siegelkörper **46** und das Muster der Siegelschenkel **48** bilden mehrere verkapselte Luftzellen **49**, die den der Luft ausgesetzten Anteil der Perlen **22** umgeben. Die Kernschicht **44**, freiliegende Schicht **42** oder darunter befindliche Schicht **45** des Vorderseitenkörpers **41** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet werden. Diese Gegenstände mit verkapselter Linse können beispielsweise als reflektierende Oberfläche auf Notfallmarkierungen (z. B. Sicherheitsanwendungen im maritimen Bereich zum Überleben auf See) und als Folienmaterial für Autobahnbeschilderung brauchbar sein.

[0047] **Fig. 5** illustriert einen reflektorbeschichteten retroreflektierenden Gegenstand **50** vom prismatischen Typ mit einem mehrschichtigen Vorderseitenkörper **51** mit einer Hauptbetrachtungsoberfläche **53**, einer der Luft ausgesetzten Schicht **52**, die Bewitterung oder Wäsche aushalten kann, einer Kernschicht **54** und einer darunter befindlichen Schicht **55**, die an die retroreflektierenden Elemente **56** gebunden werden kann. Die retroreflektierenden Elemente **56** haben mikrostrukturierte Prismenseiten **58**, die unbeschichtet sein können oder eine optionale reflektierende Beschichtung **59** darauf aufweisen können. Die retroreflektierenden Elemente **56** können auf vielerlei Weisen gebildet werden, einschließlich des Gießens eines lighthärtbaren Sirups in eine geeignete Form, Prägen eines thermoplastischen Films und anderer Techniken, die Fachleuten bekannt sind. Die Kernschicht **54**, freiliegende Schicht **52** oder darunter befindliche Schicht **55** des Vorderseitenkörpers **51** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet werden. Die freiliegende Schicht **52** und darunter befindliche Schicht **55** können gleich sein oder sich voneinander unterscheiden. Prismatische retroreflektierende Gegenstände, wie Gegenstand **50**, können beispielsweise auf reflektierender Fußbekleidung, reflektierender Kleidung und als Folienmaterial für Autobahnbeschilderung brauchbar sein.

[0048] **Fig. 6** illustriert einen prismatischen retroreflektierenden Gegenstand **60** wie derjenige aus **Fig. 5**, jedoch mit einer darunter befindlichen Schicht **65**, die gegen die optionale reflektierende Beschichtung **59** angeordnet ist, wodurch sie vor Umwelteinwirkungen geschützt ist, und wobei die retroreflektierenden Elemente **56** eingeschlossen sind. Die darunter befindliche Schicht **65**, Kernschicht **54**, freiliegende Schicht **52** oder darunter befindliche Schicht **55** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz geformt werden. Die freiliegende Schicht **52** und darunter befindliche Schicht **55** können gleich sein oder sich voneinander unterscheiden. Prismatische retroreflektierende Gegenstände, wie Gegenstand **60**, können beispielsweise auf reflektierender Fußbekleidung, reflektierender Kleidung und als Folienmaterial für Autobahnbeschilderung brauchbar sein.

[0049] **Fig. 7** illustriert eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands **70** vom verkapselten prismatischen Typ mit einem Vorderseitenkörper **71** mit einer Hauptbetrachtungsoberfläche **73**, retroreflektierendem Körper **74** mit retroreflektierenden Elementen **75**, die eine mikrostrukturierte Oberfläche bilden, und Siegelkörper **76** mit einer Hauptoberfläche **77**. Wie Fachleuten bekannt sein wird, kann der Siegelkörper **76** an die mikrostrukturierte Oberfläche oder an das Innere des retroreflektierenden Körpers **74** oder an den Vorderseitenkörper **71** gebunden sein, um Siegelschenkel **78** zu bilden, die mehrere verkapselte Luftzellen **79** umgeben. Der Vorderseitenkörper **71** oder Siegelkörper **77** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz geformt sein. Der retroreflektierende Körper **74** kann auch ein sogenannter Körper mit "erhöhtem Kamm" sein, wie er in der oben genannten US-A-5,914,812 gezeigt ist. Diese prismatischen retroreflektierenden Gegenstände können beispielsweise auf reflektierender Fußbekleidung, reflektierender Kleidung und als Folienmaterial für Autobahnbeschilderung brauchbar sein.

[0050] **Fig. 8** illustriert eine Explosionsquerschnittansicht einer Aufrollbeschilderung **80** mit einem Vorderseitenkörper **81**, retroreflektierendem Körper **82**, Siegelkörper **83**, Gaze **85** (einschließlich Multifilamentsträngen **86**) und Trägerkörper **87**. In einer bevorzugten Ausführungsform bildet Siegelkörper **83** Siegelschenkel **84** mit retroreflektierendem Körper **82** (oder, falls gewünscht, Vorderseitenkörper **81**), um Luftzellen **89** hinter Prismen **88** zu definieren. Wenn das Zeichen zusammengesetzt wird, verkapseln Trägerkörper **87** und Siegelkörper **83** Gaze **85**. Der Vorderseitenkörper **81** oder Siegelkörper **83** oder der Trägerkörper **87** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet sein.

[0051] **Fig. 9a** illustriert eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands **90**, der allgemein demjenigen aus **Fig. 8** ähnlich ist, jedoch unter Verwendung eines Mehrschichtfilms **91** anstelle des Trägerkörpers **87** hergestellt ist. Mehrschichtfilm **91** hat eine innere Siegelschicht **92**, eine Kernschicht **93** und eine äu-

ßere Schicht **94**. Die innere Siegelschicht **92**, die Kernschicht **93** oder äußere Schicht **94** kann aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet sein.

**[0052]** [Fig. 9b](#) illustriert eine Querschnittansicht eines retroreflektierenden Gegenstands **95**, der allgemein demjenigen von [Fig. 8](#) ähnlich ist, jedoch unter Verwendung der Mehrschichtfilme **96**, **97** und **98** anstelle des Vorderseitenkörpers **81**, Siegelkörpers **83** beziehungsweise Trägerkörpers **87** hergestellt ist, wobei eine andere Siegelschenkelkonstruktion verwendet wird. Der mehrschichtige Vorderseitenkörper **96** hat eine der Luft ausgesetzte Schicht **99**, eine Kernschicht **100** und eine darunter befindliche Schicht **101**. Der retroreflektierende Körper **82** weist Prismen **88** auf. Der mehrschichtige Siegelkörper **97** hat eine Bindungsschicht **102**, die über die Siegelschenkel **88b** an die darunter befindliche Schicht **101** gebunden ist, und eine Kernschicht **103**, die an den mehrschichtigen Trägerkörper **98** binden kann. Trägerkörper **98** hat eine Kernschicht **104** mit einer daran laminierten bewitterbaren Schicht **105**. Die Gazestränge **86** sind sandwichartig zwischen Siegelkörper **97** und Trägerkörper **98** angeordnet. Eine oder mehrere der Schichten der Mehrschichtfilme **96**, **97** und **98** können aus dem oben beschriebenen Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz gebildet werden.

**[0053]** [Fig. 10](#) illustriert ein Verfahren zur Herstellung flexibler retroreflektierender Gegenstände mit Mehrschichtfilm **106** und retroreflektierendem Körper **107** durch Wärmelaminierung. Mehrschichtfilm **106** weist Siegelschicht **108**, Kernschicht **109** und bewitterbare Schicht **110** auf. Die Siegelschicht **108** und bewitterbare Schicht **110** können gleich sein oder sich voneinander unterscheiden. In einer typischen Thermoformungstechnik zur Herstellung der Siegelschenkel **111** werden der Mehrschichtfilm **106** und der retroreflektierende Körper **107** zwischen der gemusterten Prägwalze **112** und der Gegenwalze **113** hindurchgeführt. Die gemusterten Vorsprünge **114** auf der Prägwalze **113** drücken die Siegelschicht **108** in einige der Vertiefungen **111** auf dem retroreflektierenden Körper **107**. Die Temperatur der Prägwalze **112** wird vorzugsweise ausreichend hoch gehalten, damit sich an den Siegelschenkeln **111** eine dauerhafte thermische Bindung bildet. Die Gegenwalze **113** kann nahe Umgebungstemperatur gehalten werden. Die Siegelschicht kann gewünschtenfalls tief in den retroreflektierenden Körper **107** unter die Basis der Prismen und in eine darunter befindliche Schicht (in [Fig. 10](#) nicht gezeigt), falls vorhanden, geschoben werden. Zusätzlich zu den Thermoformungstechniken können auch andere Techniken, wie Ultraschallschweißen, Radiofrequenzschweißen, thermisches Schmelzen und Reaktivschweißen verwendet werden.

**[0054]** Das oben genannte Gemisch von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz kann in ähnlicher Weise wie bestehende PVC-Filme in einem retroreflektierenden Gegenstand verwendet werden. Die physikalischen Eigenschaften des Gemisches können in gewisser Weise verändert werden, wie nachfolgend detaillierter erörtert wird. Die Gemische können das Verhalten von PVC in retroreflektierenden Gegenständen nachahmen oder sich absichtlich davon unterscheiden. Einige der Gemische sind in der gleichzeitig anhängigen Anmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 09/783,356 mit dem Titel "REPLACEMENT FOR PLASTICIZED POLYVINYL CHLORIDE", eingereicht am 14. Februar 2001, beschrieben, deren Offenbarung hier zum Zweck der Bezugnahme zitiert wird.

**[0055]** Wir haben beobachtet, dass die gemessenen physikalischen Eigenschaften einiger erfindungsgemäß verwendeter Gemische sich kurz nach der Herstellung des Gemisches ändern können. Wir bevorzugten dann, diese Eigenschaften durch Formen des Gemisches, Verarbeiten desselben zu einem Film und anschließendes Abwarten für mindestens weitere 7 bis 10 Tage (insbesondere mindestens etwa 1000 Stunden) zu messen, bevor die Messungen der physikalischen Eigenschaft durchgeführt werden. Wir wollen üblicherweise die Gemische bilden und danach sofort das Gemisch zu einem fertigen Film verarbeiten. Wegen der wechselnden Beschaffenheit der physikalischen Eigenschaften einiger erfindungsgemäß verwendeten Gemische kann es in einigen Fällen erwünscht sein, die Gemische zu formen, eine geeignete Zeit abzuwarten, so dass die physikalischen Eigenschaften des Gemisches einen gewünschten Zustand erreichen, und das Gemisch zu einer fertigen Form zu verarbeiten.

**[0056]** Der Begriff "vinylartig" wird im Zusammenhang mit dieser Erfindung zur Bezeichnung des Charakteristikums einer Filmprobe mit einer Dicke von etwa 0,05 bis 0,1 mm verwendet, die mindestens 7 bis 10 Tage wie oben beschrieben gealtert wurde. Dieses Charakteristikum kann bei Raumtemperatur von Hand bewertet werden. Die Filmprobe kann bewertet werden, um zu bestimmen, ob sie im Wesentlichen vinylartig ist, indem eine Filmprobe zwischen Daumen und Zeigefinger angeordnet und gebogen oder anderweitig die Filmprobe von Hand befühlt wird, um festzustellen, ob sie einer Weich-PVC-Filmprobe mit ähnlicher Stärke ähnelt.

**[0057]** Einige der erfindungsgemäß verwendeten Gemische sind "nicht-elastomer". Eine Filmprobe kann bewertet werden, um zu bestimmen, ob sie nicht-elastomer ist, indem zwei beabstandete Bezugsmarkierungen auf der Filmprobe markiert werden, die Filmprobe gedehnt wird, bis die Länge zwischen den Bezugsmarkie-

rungen sich verdoppelt hat (oder, in anderen Worten, bis die Probe um 100% gedehnt worden ist), die gedehnte Probe im nicht festgehaltenen Zustand relaxieren gelassen wird (z. B. auf einer Werkbankplatte) und die Länge zwischen den Bezugsmarkierungen nach 5 Minuten gemessen wird. Bei einer nicht-elastomeren Filmprobe ist die Länge zwischen den Bezugsmarkierungen nach 5 Minuten mindestens 150% der ursprünglichen Länge. Die Filmprobe wird bei einigen erfindungsgemäßen Gemischen oder Verfahren weitere Relaxation eingehen, und die Länge zwischen den Bezugsmarkierungen wird nach 24 Stunden weniger als 150% der ursprünglichen Länge betragen. Eine derartige weitere Relaxation ist jedoch nicht erforderlich, und für eine bevorzugte Unterklasse der erfindungsgemäßen Gemische und Verfahren bleibt die Länge zwischen den Bezugsmarkierungen nach 24 Stunden mindestens 150% der ursprünglichen Länge.

**[0058]** Einige Ausführungsformen der Erfindung verwenden Gemische, deren Filme anschmiegsam, drapierbar, affin verformbar oder jegliche Kombination dieser Charakteristika sind. Diese Begriffe werden zur Bezeichnung der Charakteristika einer Filmprobe mit einer Dicke von etwa 0,05 bis 0,1 mm verwendet, die mindestens 7 bis 10 Tage wie oben beschrieben gealtert wurde. Diese Charakteristika können bei Raumtemperatur von Hand bewertet werden. Eine Filmprobe kann bewertet werden, um zu bestimmen, ob sie im Wesentlichen "anschmiegsam" ist, indem ein quadratisches 10 cm × 10 cm Stück der Filmprobe straff gehalten wird und versucht wird, einen Daumen durch die Filmprobe zu stoßen, ohne die Filmprobe zu zerreißen, um zu bestimmen, ob ein mindestens 2 cm tiefer, im Wesentlichen formwahrender Daumeneindruck in dem Film hinterlassen werden kann und ob ein mindestens 1 cm tiefer Eindruck verbleibt, wenn der Daumen zurückgezogen wird. Eine Filmprobe kann bewertet werden, um zu bestimmen, ob sie im Wesentlichen "drapierbar" ist, indem ein 5 mm breites und 10 cm langes Filmprobenstück über einen horizontal ausgestreckten Zeigefinger gehängt wird, um festzustellen, ob die Enden der Filmprobe vertikal hängen. Eine Filmprobe kann bewertet werden, um festzustellen, ob sie im Wesentlichen "affin verformbar" ist, indem die Enden einer 1 cm breiten und 10 cm langen Filmprobe gegriffen und die Enden der Filmprobe ungefähr 5 cm auseinandergezogen werden, um zu bestimmen, ob sich die Filmprobe ohne Auftreten einer sichtbaren Einschnürung oder Kaltziehzone verformt, welche die Verformung lokalisiert. Affine Verformung wird in F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, Seite 199 (McGraw Hill, 1970) wie folgt erläutert: "When we stretch the whole piece of rubber, we move the ends of the segment to new positions in the same proportion as we do the whole piece." (Wenn wir das gesamte Kautschukstück recken, bewegen wir die Enden des Segments in derselben Proportion in neue Positionen, wie wir es bei dem gesamten Stück tun).

**[0059]** Die oben beschriebenen Charakteristika können gewünschtenfalls auch unter Verwendung von Filmproben mit anderen Stärken bewertet werden. Fachleute werden erkennen, dass, wenn eine Filmprobe mit einer Stärke von mehr als 0,1 mm ein oder mehrere der obigen Charakteristika hat, Filme mit einer Stärke von etwa 0,1 mm sich ebenso gut verhalten werden. Fachleute werden auch erkennen, dass die gewünschte Stärke eines erfindungsgemäßen Films in Abhängigkeit von der vorgesehenen Anwendung des retroreflektierenden Gegenstands variiert, und dass Filme mit vielen verschiedenen Stärken verwendet werden können, einschließlich Filmen, deren Stärken unter 0,05 mm oder über 0,1 mm liegen.

**[0060]** Es können erfindungsgemäß viele verschiedene Polyolefine verwendet werden. Das Polyolefin ist vorzugsweise ein Polymer eines Monomers oder ein Copolymer von Monomeren mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen. Polyolefine zur erfindungsgemäßen Verwendung enthalten mehr als einen Strukturtyp über ihre Kettenlänge. Das Polyolefin kann beispielsweise stereoreguläre, isotaktische oder syndiotaktische Strukturen sowie amorphe, ataktische Strukturen oder Kombinationen davon enthalten. "Isotaktische" Polymere sind gemäß der Definition von Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12. Auflage) jene, deren Struktur derart ist, dass Gruppen von Atomen, die nicht Teil der Grundgerüststruktur sind, sich entweder alle oberhalb oder alle unterhalb der Atome in der Grundgerüstkette befinden, wenn sich letztere alle in einer Ebene befinden. "Syndiotaktische" Polymere sind gemäß der Definition von Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12. Auflage) jene, deren Struktur derart ist, dass Gruppen von Atomen, die nicht Teil der Grundgerüststruktur sind, sich in einer symmetrischen und wiederkehrenden Weise oberhalb und unterhalb der Atome in der Grundgerüstkette befinden, wenn sich letztere alle in einer Ebene befinden. "Ataktische" Polymere sind gemäß der Definition des Hawley's Condensed Chemical Dictionary (12. Auflage) jene, deren Struktur derart ist, dass Gruppen von Atomen statistisch oberhalb und unterhalb der Grundgerüstkette von Atomen angeordnet sind, wobei sich letztere alle in einer Ebene befinden. Es ist allgemein bekannt, dass im Wesentlichen ataktische Polymere amorph sind und keinen gut definierten kristallinen Schmelzpunkt aufweisen.

**[0061]** Zur erfindungsgemäßen Verwendung sind weder hoch stereoreguläre oder syndiotaktische noch hoch ataktische Polyolefine erwünscht. Die Verwendung von übermäßig stereoregulären (hochkristallinen) Polyolefinen macht Filme, die diese Polyolefine enthalten, zu steif und unflexibel, was von dem gewünschten vinylartigen Verhalten wegführt. Wenn das Molekulargewicht des Polymers nicht ausreichend hoch ist, macht die Ver-



wendung von übermäßig viel amorphen Polyolefinen Filme, die diese Polyolefine enthalten, zu weich und schwach. Das Polyolefin sollte somit in ausreichendem Maße semikristallin sein und ein geeignetes Molekulargewicht haben, oder das Polyolefin sollte amorph sein und ein ausreichend hohes Molekulargewicht haben, so dass ein aus dem Polyolefin und dem Kohlenwasserstoffharz hergestellter Film wie oben beschrieben im Wesentlichen vinylartig ist. Der erforderliche Kristallinitätsgrad (im Fall eines semikristallinen Materials) und das erforderliche Molekulargewicht (im Fall eines semikristallinen oder amorphen Materials) hängen teilweise von den relativen Mengen und dem Typ des verwendeten Polyolefins und verwendeten Kohlenwasserstoffharzes ab. Es hängt auch davon ab, ob Orientierung eingesetzt wird, da bei einigen Gemischen die Verwendung von Orientierung die Verarbeitung eines ansonsten spröden Gemisches zu einem im Wesentlichen vinylartigen Film ermöglicht, wie nachfolgend detaillierter erläutert wird.

**[0062]** Polyolefine zur erfindungsgemäßen Verwendung beinhalten Polyethylene oder Polypropylene, wie Ethylen- oder Propylencopolymer, Polypropylene mit gemischter Taktizität, Ethylen/Propylen-Copolymere, Ethylen/Propylen/1-Guten-Terpolymere, Ethylen/Buten-Copolymere (z. B. Ethylen/1-Guten-Copolymere), Propylen/Guten-Copolymere (z. B. Propylen/1-Buten-Copolymere), Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Ethylen/Methylacrylat- und Ethylen/Styrol-Copolymere. Bevorzugte Polyolefine umfassen jene, die als "Flexible Polyolefin-" ("FPO") oder "thermoplastische Polyolefin-" ("TPO")-Legierungen bekannt sind, wie REXFLEX™ FPO der Polypropylenreihen 100, 200 und 300 und REXFLEX™ WL203 Polypropylen (zuvor von Huntsman Corp. erhältlich), ADFLEX™ thermoplastische Polyolefine und Polybuten 1710A von Bassell Polyolefins, ATTANE™, AFFINITY™ und INDEX™ Ethylencopolymere von Dow Chemical Co., EASTOFLEX™ ataktisches Polypropylen oder Propylen/Ethylen-Copolymere von Eastman Chemical Products, ENGAGE™ Polyolefine von DuPont Dow Elastomers, EXACT™ Ethylencopolymere, wie die Copolymere der Reihen D201 bis 9018 von Exxon Chemical Products, syndiotaktische Propylene der "EOD"-Reihen, wie EOD 9628, modifiziertes Polypropylen "Type 4280" und Propylen/Ethylen-Copolymer 29470 von Fina Oil and Chemical Co., VESTOPLAST™ Ethylen/Propylen/Guten-Copolymere von Creanova Inc., einer Tochtergesellschaft von Degussa-Huls Corp., sowie Gemische davon.

**[0063]** Es können erfindungsgemäß viele verschiedene Kohlenwasserstoffharze verwendet werden. Geeignete Kohlenwasserstoffharze haben eine aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische und aromatische Struktur. Das Kohlenwasserstoffharz enthält normalerweise einen gewissen Ungesättigtheitsgrad. Das Kohlenwasserstoffharz kann jedoch vollständig oder teilweise hydriert werden, um den Ungesättigtheitsgrad und andere Eigenschaften des Kohlenwasserstoffharzes zu ändern, wie seine  $T_g$  oder seine thermische Oxidationsbeständigkeit. Die Polymerisationsbedingungen oder andere Verfahrensparameter können auch variiert werden, um Harzeigenschaften, wie Farbe, Molekulargewicht, Schmelzviskosität und dergleichen, zu verändern. Zu geeigneten Kohlenwasserstoffharzen gehören die Reihen PICCO™, PICCODIENE™ und PICCOVAR™ der aromatischen Kohlenwasserstoffharze (z. B. PICCO 1104, 2100, 5120, 5140, 6085 und 6100, PICCODIENE 2215 und PICCOVAR AP10 und AP25), die PICCOTAC™ und PICCOPALE™ Reihen der aliphatischen Kohlenwasserstoffharze (z. B. PICCOTAC 95 und 115, und PICCOPALE 100), die ADTAC™ Reihen der flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffharze (z. B. ADTAC LV), die HERCOTAC™, MBG™ und PICCOLYTE™ Reihen der gemischten aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffharze (z. B. HERCOTAC AD1115, AD4100, 1148 und 1149, MBG223, und PICCOLYTE HM90, HM106 und C135), die REGALITE™, REGALREZ™ und "DCPD" (Dicyclopentadien)-Reihen der teilweise oder vollständig hydrierten Kohlenwasserstoffharze (z. B. REGALITE V1100, V1120, V3100, V3120, R1090, R1100, R1125, R5100, R7100S, T1090, T1105, T1125 und T1140, und REGALREZ 1018, 1085, 1094, 1126, 1128, 1139, 3102 und 6108), die HERCOLITE™, KRISTALEX™, PICCOTEX™, PICCOLASTIC™ und ENDEX™ Reihen von Styrol- oder Methylstyrol-"Reinmonomer"-Kohlenwasserstoffharzen (z. B. KRISTALEX 1120, 3070, 3085, 3100, 3115 und 5140, PICCOTEX 75, LC, 100 und 120, PICCOLASTIC A5, A75 und D125, ENDEX 155 und 160, und HERCOLITE 240 und 290) und die PICCOLYTE™ Reihen der Terpenharze, die alle von Hercules, Inc., im Handel erhältlich sind, ARKON™ Kohlenwasserstoffharze von Arakawa Chemical, Kohlenwasserstoffharze von Arizona Chemical Co., ESCOREZ™ Kohlenwasserstoffharze von Exxon Chemical Co., Kohlenwasserstoffharze von Ferguson & Menzies, WINGTACK™ Kohlenwasserstoffharze von Goodyear Chemical, CLEARON™ Kohlenwasserstoffharze von Yasuhara Vushi Kogyo, sowie Gemische davon.

**[0064]** Es sollte ausreichend Kohlenwasserstoffharz verwendet werden, so dass ein aus dem Material hergestellter Film im Wesentlichen vinylartig und nicht-elastomer wie oben beschrieben ist. Die erforderliche Menge an Kohlenwasserstoffharz hängt teilweise von der Menge und dem Typ des Polyolefins und dem Typ des verwendeten Kohlenwasserstoffharzes ab. Als allgemeine Richtlinie sind Gemische bevorzugt, die mindestens etwa 5 Gew.-%, insbesondere mindestens etwa 10 oder sogar etwa 20 Gew.-% und am meisten bevorzugt etwa 30 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz enthalten. Unorientierte oder nur schwach orientierte Filme können bei höheren Kohlenwasserstoffharzgehalten (z. B. mehr als etwa 50 Gew.-%) und in Ab-

hängigkeit von den verwendeten Materialien schlechte (z. B. schwache) mechanische Eigenschaften zeigen. Filme, die diese höheren Kohlenwasserstoffharzgehalte enthalten und mit ausreichend hohen Orientierungsverhältnissen (z. B.  $3 \times 3$  oder mehr) orientiert worden sind, haben jedoch verbesserte mechanische Eigenschaften. Der Begriff "Orientierungsverhältnis" bezieht sich auf das Verhältnis der Länge einer Filmprobe nach dem Recken zu der Länge derselben Filmprobe vor ihrem Recken. Orientierungsverhältnisse, die in einem Format wie " $3 \times 3$ " angegeben werden, beziehen sich auf biaxiale Orientierung, wobei die angegebenen Orientierungsverhältnisse in jeder der beiden, üblicherweise senkrechten, Richtungen sind.

**[0065]** Das Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz ist vorzugsweise "kompatibel". Hiermit ist gemeint, dass das Gemisch keine grobe Phasentrennung aufweist, wenn es mit bloßem Auge bei Raumtemperatur betrachtet wird. Man kann auch sagen, dass Kompatibilität vorliegt, wenn das Gemisch eine einzige  $T_g$  oder eine einzige Schmelztemperatur zeigt, oder wenn ein aus dem Gemisch hergestellter Film keine Bereiche mit diskontinuierlicher Phase (die von den Kristalliten des Polyolefins verschieden sind) mit einem Durchmesser von größer als etwa 100 Nanometern, insbesondere nicht größer als etwa 20 Nanometern enthält, gemessen mittels Rasterelektronenmikroskopie. Eine aus dem Gemisch hergestellte Filmprobe ist somit vorzugsweise im Wesentlichen klar (z. B. transparent) und im Wesentlichen frei von signifikanter Trübung oder anderen Anzeichen grober Phasentrennung. Das Gemisch muss jedoch nicht vollständig kompatibel sein. Es sind in einigen Fällen möglicherweise teilweise mischbare Gemische gegenüber vollständig kompatiblen Gemischen bevorzugt, da ein teilweise mischbares Gemisch einen kleinen sekundären  $T_g$ -Peak aufweisen kann und demzufolge verbreiterte Einsatztemperaturen haben kann (z. B. erhöhte Tieftemperaturflexibilität), verglichen mit einem vollständig kompatiblen Gemisch. In einigen Fällen zeigen teilweise mischbare Polyolefinmischungen, die selbst einige Anzeichen von Inkompatibilität zeigen, reduzierte Inkompatibilität, wenn sie mit einem oder mehreren Kohlenwasserstoffharzen gemischt werden.

**[0066]** Die erfindungsgemäßen Gegenstände bilden bei einigen Anwendungen anschmiegsame Filme. Die Anschmiegsamkeit kann wie oben beschrieben von Hand bewertet werden, oder indem runde Filmstücke auf einen halbkugelförmigen Dorn mit 150 mm Durchmesser aufgebracht werden. Bei einem anschmiegsamen Film kann eine Filmprobe von mindestens 100 mm Durchmesser, insbesondere mindestens 120 und am meisten bevorzugt mindestens 140 mm Durchmesser bei Raumtemperatur ohne Faltenbildung auf den Dorn aufgebracht werden.

**[0067]** Die erfindungsgemäßen Gegenstände bilden bei einigen Anwendungen drapierbare Filme. Die Drapierbarkeit kann wie oben beschrieben von Hand bewertet werden, oder durch Messen des Zugmoduls. Der Zugmodul ist ein Maß für die Steifheit eines Gegenstands. Der Zugmodul von im Handel erhältlichen Weich-PVC-Materialien variiert, bei hochwertigen Weich-PVC-Sorten liegt der Zugmodul allgemein im Bereich zwischen etwa 100 und etwa 1000 MPa bei Raumtemperatur. Der Zugmodul kann unter Verwendung eines Zugfestigkeit bei Bruch-Tests bewertet werden, wie nachfolgend in Beispiel 2 beschrieben ist. Die erfindungsgemäß verwendeten Gemische von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz haben wünschenswerterweise einen ausreichend niedrigen Zugmodul, so dass sich ein aus dem Gemisch hergestellter Film wie Weich-PVC verhält. Oberhalb eines ausreichend hohen Orientierungsverhältnisses (z. B. bei einer Orientierung von mehr als etwa  $2 \times 2$  oder  $3 \times 3$ ) neigt die Orientierung dazu, den Zugmodul des orientierten Gemisches zu erhöhen. Der Zugmodul des Gemisches neigt bei Vergleich mit dem Polyolefin allein jedoch dazu, bei niedrigeren Temperaturen steifer (höherer Modul) und bei erhöhten Temperaturen beweglicher (niedrigerer Modul) zu sein. Diese Charakteristika erleichtern die Herstellung von Filmen mit einem Zugmodul, der das temperaturabhängige Verhalten von Weich-PVC-Filmen imitiert. Die erfindungsgemäßen Gemische können beispielsweise, indem die Menge an Kohlenwasserstoffharz und das Orientierungsverhältnis maßgeschneidert werden, zur Fertigung dünner Filme verwendet werden, die bei Raumtemperatur ausreichend steif sind, so dass sie leicht auf ein Substrat angewendet werden können, während sie bei etwas erhöhten Temperaturen (z. B. Erwärmen des Films mit einer Heizpistole) ausreichend anschmiegsam werden, damit die Filme zur Konformität mit Oberflächenunregelmäßigkeiten in dem Substrat (z. B. Nieten und Wellen an den Seiten von Lastwagenaufbauten) gebracht werden können. Diese Charakteristika sind für Filme, die in einigen retroreflektierenden Gegenständen (z. B. retroreflektierendem Folienmaterial für mit Planen bedeckten Lastkraftwagen) verwendet werden, sehr erwünscht und lassen sich unter Verwendung von anderen Polymeren oder Polymergemischen sehr schwer imitieren. Die wahrgenommene Steifheit eines solchen Films ist proportional zu seinem Zugmodul und zu der dritten Potenz der Filmdicke. Der Film hat vorzugsweise einen Zugmodul von weniger als etwa 1400 MPa, insbesondere zwischen etwa 10 MPa und etwa 700 MPa und am meisten bevorzugt zwischen etwa 300 und etwa 650 MPa, gemessen bei Raumtemperatur.

**[0068]** Die erfindungsgemäßen Gegenstände bilden bei einigen Anwendungen Filme, die affin von Hand verformbar sind, wie oben beschrieben ist. Das affine Verformungsverhalten kann auf vielerlei Weise charakteri-

siert werden. Das Nachgiebigkeitsverhalten eines Gegenstands kann beispielsweise mit einem Spannungs-Formänderungs-Teste gemessen werden, wie er in Beispiel 2 verwendet wird und in [Fig. 14a](#) gezeigt ist. Die Streckgrenze ist allgemein der Spannungswert, bei dem ein Gegenstand bei weiterer Anwendung der Formänderung deutliche plastische Verformung zeigt. Bei der nicht-affinen Verformung zeigt sich die Streckgrenze in einer Spannungs-Formänderungs-Auftragung als der erste Punkt, an dem ein Anstieg der Formänderung ohne einen Anstieg der Spannung auftritt. Dies steht in der Regel für ein lokales Maximum der Spannungs-Formänderungs-Kurve, wenn die Probe soeben beginnt, lokal ungleichförmige Dehnung einzugehen. Die Kurve **140** in [Fig. 14a](#) zeigt nicht-affine Verformung. Der Punkt **143** ist die beobachtete Streckgrenze der Kurve **140**. Bei der affinen Verformung zeigt die Spannungs-Formänderungs-Kurve in der Regel kein lokales Maximum, sondern zeigt stattdessen eine Spannung, die im Verlauf der Verformung ansteigt. Eine derartige Kurve zeigt üblicherweise bei irgendeinem Formänderungsgrad eine deutliche Änderung der Neigung. Dieser Wendepunkt wird in der Regel als die Streckgrenze für ein affin verformbares Material angesehen. Die Kurve **142** in [Fig. 14a](#) zeigt affine Verformung. Punkt **146** ist der Wendepunkt und wird als Streckgrenze für Kurve **142** angesehen.

**[0069]** Die Streckgrenze ist die Spannung bei der beobachteten oder angenommenen Streckgrenze. Die Ziehspannung ist bei der nicht-affinen Verformung das lokale Minimum der Spannung unmittelbar nach der beobachteten Streckgrenze. Die vertikale Höhe von Punkt **143** in [Fig. 14a](#) zeigt die Streckgrenze für Kurve **140**, und die vertikale Höhe von Punkt **144** zeigt die Ziehspannung für Kurve **140**. Es gibt bei der affinen Verformung kein lokales Minimum der Spannung nach der angenommenen Streckgrenze und somit keine Ziehspannung.

**[0070]** Die Fließformänderung ist die Formänderung bei der beobachteten oder angenommenen Streckgrenze. Die Ziehformänderung ist bei der nicht affinen Verformung die Formänderung nach der beobachteten Streckgrenze, bei der die Spannung wieder gleich der Streckgrenze ist. Die horizontale Größe von Punkt **143** in [Fig. 14a](#) zeigt die Fließformänderung für Kurve **140**, und die horizontale Größe von Punkt **145** zeigt die Ziehformänderung für Kurve **140**. Es gibt bei der affinen Verformung kein lokales Minimum der Formänderung nach der angenommenen Streckgrenze und somit keine Ziehformänderung.

**[0071]** Der "Einschnürungsindex" ist das Verhältnis der Ziehformänderung zu der Fließformänderung und ist eine Zahl größer als oder gleich eins. Der Einschnürungsindex wird bei der affinen Verformung als gleich eins angesehen.

**[0072]** Der "Verformungsindex" ist das Verhältnis der Fließspannung zu der Ziehspannung und ist eine Zahl größer als oder gleich eins. Der Verformungsindex wird bei der affinen Verformung als gleich eins angesehen.

**[0073]** Der Einschnürungsindex und Verformungsindex dienen beide als Maß für die Ungleichförmigkeit der Verformung. Jeder dieser Indexe kann zum Charakterisieren eines Materials verwendet werden. Wir konzentrieren uns bei der folgenden Erörterung auf den Verformungsindex. Wenn sich der Verformungsindex eins nähert, wird die Verformung des Gegenstands eher affin. Der Verformungsindex von im Handel erhältlichen Weich-PVC-Materialien variiert, bei hochwertigen Weich-PVC-Sorten liegt der Verformungsindex allgemein jedoch im Bereich zwischen etwa 1,0 und etwa 1,1 bei Raumtemperatur. Die erfindungsgemäß verwendeten Gemische von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz haben wünschenswerterweise einen ausreichend niedrigen Verformungsindex, so dass ein aus dem Gemisch hergestellter Film affine Verformbarkeit aufweist. Die Zugabe des Kohlenwasserstoffharzes zu dem Polyolefin neigt dazu, den Verformungsindex des Gemisches zu erhöhen, und Orientierung neigt dazu, den Verformungsindex des orientierten Gemisches herabzusetzen. Diese Charakteristika erleichtern die Herstellung von Filmen mit einem Verformungsindex, der das affine Verformungsverhalten von Weich-PVC-Filmen imitiert. Das Erreichen affiner Verformungseigenschaften ist besonders schwierig und für retroreflektierende Filme von besonderer Bedeutung. Wenn bebilderte retroreflektierende Filme auf unregelmäßigen Oberflächen gereckt werden, sollte das Bild beispielsweise nicht wesentlich verformt werden, und das vorgesehene visuelle Aussehen des Bildes sollte erhalten bleiben. Die erfindungsgemäßen Gemische können durch Maßschneidern der Menge an Kohlenwasserstoffharz und des Orientierungsverhältnisses zur Fertigung von Filmen verwendet werden, die sich affin verformen, während eine erwünschte viskoelastische Reaktion der hohen Spannungsrelaxation und niedrigen Erholung nach Formänderung erhalten bleiben. Dieses Verhalten erleichtert die Fertigung von Filmen mit Eigenschaften des bleibenden Reckens von Hand und bleibenden Verformungscharakteristika, wie jenen, die Weich-PVC zeigt. Diese Charakteristika sind für retroreflektierende Filme sehr erwünscht und lassen sich mit anderen Polymeren oder Polymergemischen sehr schwer imitieren. Das Gemisch hat vorzugsweise einen Verformungsindex unter etwa 1,2, insbesondere unter etwa 1,1 und am meisten bevorzugt gleich etwa 1,0.

**[0074]** Die erfindungsgemäßen Gegenstände bilden bei einigen Anwendungen Filme, die "bleibende

Reck"-Charakteristika zeigen. Mit "bleibendem Recken" meinen wir, dass ein erfindungsgemäßer retroreflektierender Gegenstand, wenn er über seine Streckgrenze hinaus gereckt wird, gleichförmig verformt wird und nach Lösen der Spannung seine Konfiguration im verformten Zustand im Wesentlichen behält und minimale Erholung zeigt. Bleibendes Reckverhalten kann auch von Hand oder unter Verwendung von Instrumenten bewertet werden. Das bleibende Reckverhalten kann unter Verwendung von Instrumenten zweckmäßig charakterisiert werden, indem die Restspannungs- und Formänderungserholungswerte gemessen werden. Sowohl Restspannung als auch Formänderungserholung sind zeit- und temperaturabhängige Materialeigenschaften. Die Restspannung ist ein Maß für die Spannung, die ein Gegenstand behält, der um 100% (100% Formänderung) gereckt und eine Minute in der gereckten Position gehalten wurde. Formänderungserholung ist ein zeit- und temperaturabhängiges Maß für den Grad, mit dem der gereckte Gegenstand nach Aufhören der Spannung wieder zu seiner ursprünglichen Länge zurückkehrt. Die Restspannungs- und Formänderungserholungswerte für im Handel erhältliche Weich-PVC-Materialien variieren, die Restspannung liegt bei einigen hochwertigen Weich-PVC-Sorten jedoch im Allgemeinen zwischen etwa 3 und etwa 10 MPa nach 60 Sekunden bei Raumtemperatur, und die Formänderungserholung liegt nach 24 Stunden bei Raumtemperatur allgemein im Bereich zwischen etwa 65 und etwa 98%. Die erfindungsgemäß verwendeten Gemische von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz haben wünschenswerterweise Restspannungs- und Formänderungserholungswerte, die so gewählt werden, dass sich ein aus dem Gemisch hergestellter Film wie Weich-PVC verhält. Allgemein variieren bei erfindungsgemäßen Filmen die Restspannungs- und Formänderungserholungswerte unabhängig voneinander. In anderen Worten führen Änderungen, die zum Anstieg des Restspannungswerts führen, oft (jedoch nicht immer) dazu, dass der Formänderungserholungswert absinkt. Wir haben jedoch gefunden, dass die Zugabe des Kohlenwasserstoffharzes zu dem Polyolefin das Relaxationsverhalten des Gemisches bei 100% Formänderung in nicht-linearer Weise verändert. Die Restspannung nimmt bei niedrigeren Kohlenwasserstoffharzzugabemengen zu, wenn das Orientierungsverhältnis erhöht wird. Bei ausreichend hohen Zugabemengen des Kohlenwasserstoffharzes und ausreichend hohen Orientierungsverhältnissen sinkt die Restspannung jedoch ab, wenn der Kohlenwasserstoffharzgehalt erhöht wird. Die Formänderungserholung neigt zum Absinken, wenn die Kohlenwasserstoffharzzugabemenge erhöht wird. Dieses Verhalten erleichtert die Fertigung von Filmen mit einer Kombination von Restspannungs- und Formänderungserholungswerten, die das Verhalten einer Vielfalt von Weich-PVC-Filmen genau imitieren können. Diese Charakteristika sind für Filme in retroreflektierenden Gegenständen sehr erwünscht und lassen sich mit anderen Polymeren oder Polymergemischen sehr schwer imitieren. Das Gemisch hat vorzugsweise eine Restspannung nach 60 Sekunden bei Raumtemperatur, die unter etwa 20 MPa, insbesondere unter etwa 15 MPa und am meisten bevorzugt unter etwa 5 MPa liegt. Das Gemisch hat vorzugsweise eine Formänderungserholung nach 24 Stunden bei Raumtemperatur, die unter etwa 80% liegt, insbesondere unter etwa 60% und am meisten bevorzugt unter etwa 40%.

**[0075]** Als allgemeine Richtlinie für das Ersetzen von PVC in einer vorgesehenen Anwendung sollten das Polyolefin, das Kohlenwasserstoffharz, beliebige optionale weitere Materialien und die Verarbeitungsbedingungen für das Gemisch so gewählt werden, dass ein retroreflektierender Gegenstand bereitgestellt wird, dessen Eigenschaften an der vorgesehenen Einsatztemperatur den Eigenschaften eines ansonsten ähnlichen retroreflektierenden, unter Verwendung von PVC hergestellten Gegenstands ähneln oder diesen überlegen sind. Der Begriff "vorgesehene Einsatztemperatur" bezieht sich auf die Temperatur oder den Temperaturbereich, der bzw. dem der retroreflektierende Gegenstand in der Regel während des Gebrauchs ausgesetzt sein wird (z. B. nach Anwendung auf ein Substrat). Die vorgesehene Einsatztemperatur ist in vielen Fällen Raumtemperatur. Der retroreflektierende Gegenstand kann jedoch vorgesehenen Einsatztemperaturen ausgesetzt werden, die deutlich oberhalb oder unterhalb von Raumtemperatur liegen, z. B. wenn der retroreflektierende Gegenstand auf ein draußen befindliches Substrat angewendet wird oder längere Zeit (z. B. ein Jahr oder länger) den Bedingungen draußen ausgesetzt wird. Fachleute werden erkennen, dass die gewählten Eigenschaften sowohl in Bezug auf den Typ als auch in Bezug auf die Größe infolge der weiten Vielfalt der potentiell vorgesehenen Anwendungen und Anwendungstemperaturen stark variieren können. Ein retroreflektierender erfindungsgemäßer Folienträger hat beispielsweise bei Raumtemperatur einen Zugmodul von etwa 10 bis etwa 1000 MPa, insbesondere etwa 15 bis etwa 100 MPa. Bei der vorgesehenen Einsatztemperatur haben einige bevorzugte erfindungsgemäße retroreflektierende Gegenstände vorzugsweise auch eine Bruchdehnung von mindestens etwa 80%, insbesondere mindestens etwa 200%, wenn sie gemäß ASTM D882-95A bewertet werden.

**[0076]** Einige erfindungsgemäß verwendete Gemische haben bessere Antiblockiereigenschaften (das heißt die Fähigkeit, sich zu Filmen verarbeiten zu lassen, die auf sich selbst aufgewickelt und danach abgewickelt werden können, ohne an benachbarten Filmschichten zu haften) als typische Weich-PVC-Filme. Dies unterstützt die Rollenverarbeitung (das heißt die Fertigung auf im Wesentlichen kontinuierlicher Basis unter Verwendung einer Bahn, die aufgewickelt und gegebenenfalls abgewickelt und erneut auf eine Rolle oder Rollen aufgewickelt wird) von retroreflektierenden Gegenständen, die erfindungsgemäß verwendete Gemische enthal-

ten.

**[0077]** Erfindungsgemäß können, wie bereits gesagt, Mehrschichtfilme verwendet werden. Die Filme können beispielsweise einen Kern haben, umfassend ein Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, und eine oder mehrere zusätzliche (z. B. Haut)-Schichten, die aus einem anderen polymeren Material hergestellt sind. Die zusätzlichen Schichten können die gewünschten Oberflächen-, Massen- oder optischen Eigenschaften liefern, wie Förderung der Adhäsion, adhäsive Trennung, erhöhte Blockierbeständigkeit oder Verbesserungen von Eigenschaften wie Aufnahmefähigkeit für Tinte, Nähbarkeit, Waschbarkeit, Schweißbarkeit, Bewitterungsbeständigkeit, Kratz- oder Abriebfestigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Graffiti-Beständigkeit oder Lichtmanagement (z. B. Lichtstreuung, Reflexion, Brechung, Polarisierung, Glanz, Antireflexion oder Färbung). Die Verwendung zusätzlicher Schichten kann die Reduktion der Gesamtkosten eines retroreflektierenden Gegenstands, enthaltend das Gemisch, ebenfalls unterstützen. Die zusätzlichen Schichten können gleich sein oder sich voneinander unterscheiden. Wenn erfindungsgemäße Mehrschichtfilme schmelzverarbeitet werden, müssen die Materialien in benachbarten Schichten nicht vollständig chemisch oder physikalisch kompatibel sein oder gut zueinander passen, insbesondere in Bezug auf Schmelzviskositäten, obwohl sie gewünschtenfalls aneinander angepasst werden können. Obwohl Materialien in benachbarten polymeren Fließströmen relative Schmelzviskositäten (ein Verhältnis ihrer Viskositäten) innerhalb eines Bereichs von etwa 1:1 bis etwa 1:2 haben können, müssen sie nicht derartige sehr aneinander angepasste Schmelzviskositäten haben. Die Materialien der benachbarten polymeren Fließströme können stattdessen relative Schmelzviskositäten von mindestens etwa 1:5 und möglicherweise bis zu etwa 1:50 haben.

**[0078]** In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtfilmen werden die Schichten gleichzeitig gebildet, miteinander verbunden, während sie sich im geschmolzenen Zustand befinden, und abgekühlt. Die Schichten werden also vorzugsweise im Wesentlichen gleichzeitig schmelzverarbeitet, und die Schichten werden insbesondere im Wesentlichen gleichzeitig coextrudiert. Auf diese Weise geformte Filme besitzen einen einheitlichen Aufbau und sind für viele verschiedene Anwendungen nützlich. Derartige Mehrschichtfilme haben einen Aufbau von mindestens 2 Schichten, insbesondere mindestens 3 Schichten. Die Schichten von Mehrschichtfilmen können gewünschtenfalls auch individuell geformt und später aneinander laminiert werden, oder eine Schicht kann als Bewegungsbahn hergestellt und Folgeschichten auf diese gegossen werden. Es kann auf vielerlei Weise, z. B. durch Zugabe eines Farbstoffs zu der zusätzlichen Schicht oder durch Anwenden einer Tinte oder eines anderen geeigneten Färbungsmittels auf die Oberfläche der zusätzlichen Schicht, eine farbige zusätzliche Schicht gebildet werden. Eine Schicht kann auch eine separate Schicht sein, wie eine schützende Übersicht oder eine entfernbare Schicht, wie ein Trennliner.

**[0079]** Zu repräsentativen Materialien für zusätzliche Schichten gehören Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, wie jene, die unter der Handelsbezeichnung ELVAX™ von E. I. DuPont de Nemours, Inc., erhältlich sind, modifizierte Ethylen/Vinylacetat-Copolymere, wie jene, die unter der Handelsbezeichnung BYNEL™ von E. I. DuPont de Nemours, Inc., erhältlich sind (z. B. BYNEL 3101 acrylatmodifiziertes Ethylen-Vinylacetat mit einem Vinylacetatgehalt von 18 Gew.-%, und BYNEL 3860 anhydridmodifiziertes Ethylen-Vinylacetat), Copolymere von Ethylen und Methylacrylat, wie jene, die unter der Handelsbezeichnung POLY-ETH 2205 EMA™ von Gulf Oil and Chemicals Co. im Handel erhältlich sind, Ethylen/(Meth)acrylsure-Copolymer, wie jenes, das unter der Handelsbezeichnung SURLYN™ von E. I. DuPont de Nemours, Inc., erhältlich ist, mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polyolefine und Copolymere von Polyolefinen, wie jenes, das unter der Handelsbezeichnung MO-DIC™ von Mitsubishi Chemical Co. im Handel erhältlich ist, Polyolefine, die homogen dispergierte Vinylpolymere enthalten, wie jene, die unter der Handelsbezeichnung VMX™ von Mitsubishi Chemical Co. im Handel erhältlich sind (z. B. FN-70, ein Produkt auf Ethylen/Vinylacetat-Basis mit einem Gesamtvinylacetatgehalt von 50% und JN-70, ein Produkt auf Ethylen/Vinylacetat-Basis, das dispergiertes Polymethylmethacrylat enthält und einen Vinylacetatgehalt von 23% und einen Methylmethacrylatgehalt von 23% hat), POLYBOND™ (vermutlich ein Polyolefin, das mit Acrylsäure gepfropft ist) von B. P. Chemicals Inc., PLEXAR™ (vermutlich ein Polyolefin, das mit funktionalen Gruppen gepfropft ist) von Quantum Chemicals, Inc., ein Copolymer von Ethylen und Acrylsäure, wie dasjenige, das unter der Handelsbezeichnung PRIMACOR™ von Dow Chemical Co. im Handel erhältlich ist, ein Copolymer von Ethylen und Methacrylsäure, wie dasjenige, das unter der Handelsbezeichnung NUCREL™ von E. I. DuPont de Nemours, Inc., im Handel erhältlich ist, ein Copolymer von Ethylen und Methylacrylat, wie jenes, das von Eastman Chemicals, Inc., erhältlich ist, ein Terpolymer, das Ethylen, Glycidylmethacrylat, Methylmethacrylat enthält, wie dasjenige, das unter der Handelsbezeichnung LOTADER™ AX 8900 von Elf Atochem North America, erhältlich ist, und thermoplastische Polyurethane, wie dasjenige, das unter der Handelsbezeichnung MORTHANE™ PN09-200 von Morton Chemicals, Inc., erhältlich ist.

**[0080]** Das Gemisch von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz kann mit verschiedenen Hilfsstoffen kombiniert werden, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Kristallkeimbildnern, Weichmachern, Antio-

xidantien, Flammschutzmitteln, UV-Stabilisatoren oder -Absorbentien, Wärmestabilisatoren und Verarbeitungshilfsmitteln, wie Extrusionshilfsmitteln und Schmiermitteln. Tone, hydratisierte Siliciumdioxide, Calciumsilikate, Siliciumaluminat und feine Ofenruße und thermische Ruße können beispielsweise zugefügt werden, um Kohäsionsfestigkeit und Steifheit zu erhöhen. Blattpigmente und Füllstoffe, wie Glimmer (Mica), Graphit und Talkum, können zur Erhöhung der Säure- und chemischen Beständigkeit und zur Herabsetzung der Gasdurchlässigkeit zugefügt werden. Es können verschiedene Hilfsmittel zugefügt werden, um Eigenschaften, wie Aufnahmefähigkeit für Tinte, Nähbarkeit, Waschbarkeit und Schweißbarkeit unter Verwendung von z. B. RF-, HF-, thermischer oder Ultraschallenergie, zu verleihen oder zu modifizieren. Es können auch Pigmente, Füllstoffe und Farbstoffe verwendet werden, um die optischen Eigenschaften des Gemisches zu modifizieren, wie Farbe, Opazität und Glanz. Zu anderen Füllstoffen können Glas- oder Polymerperlen oder -bläschen, Metallpartikel, Fasern und dergleichen gehören. Pigmente und Füllstoffe werden in der Regel in Mengen von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% verwendet, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Hilfsstoffe können in ähnlicher Weise jeglichen zusätzlichen Schichten zugefügt werden, die in den erfindungsgemäßen retroreflektierenden Gegenständen verwendet werden.

**[0081]** Vernetzungsmittel, wie multifunktionale Acrylate, Benzophenon, Derivate von Benzophenon und substituierte Benzophenone, wie Acryloyloxybenzophenon, können einigen erfindungsgemäß verwendeten Gemischen zugefügt werden, und können verwendet werden, um Eigenschaften des Gemisches zu verbessern, wie Lösungsmittelbeständigkeit, affine Verformungscharakteristika oder Zugmodul. Diese Vernetzungsmittel werden vorzugsweise nicht thermisch aktiviert, sondern stattdessen durch eine Quelle für elektromagnetische Strahlung aktiviert, wie ultraviolettes Licht oder Elektronenstrahlstrahlung. Wenn ein Vernetzungsmittel verwendet wird, wird es in der Regel in einer Menge von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 5,0 Gew.-% zugefügt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Vernetzungsmittel können in ähnlicher Weise auch jeglichen zusätzlichen Schichten zugefügt werden, die in den erfindungsgemäßen retroreflektierenden Gegenständen verwendet werden.

**[0082]** Es können Flammschutzmittel zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Entflammen oder Flammenfortpflanzung zugefügt werden. Beispiele umfassen bromierte aromatische Verbindungen, wie Decabromdiphenyloxid, Antimonverbindungen, wie Antimontrioxid oder Antimonpentoxid, Aluminiumtrihydrat, die Flammschutzmittel, die in WO 99/28128 beschrieben sind, und das flammhemmende Polyethylenkonzentrat, das unter der Handelsbezeichnung PE Konzentrat 1 Nat-2P-W von M. A. Hanna Corp. im Handel erhältlich ist und ein flammhemmendes Gemisch aus einem bromierten Imid, Antimontrioxid und Polyethylenpolymer enthält. Flammhemmstoffe werden in der Regel, falls verwendet, in Mengen von etwa 1 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% verwendet, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Flammhemmstoffe können in ähnlicher Weise auch jeglichen zusätzlichen Schichten zugefügt werden, die in den erfindungsgemäßen retroreflektierenden Gegenständen verwendet werden.

**[0083]** Antioxidantien, Ultraviolettabsorbentien (UVAs) oder Stabilisatoren können verwendet werden, um die Verarbeitung zu verbessern oder Schutz vor umweltbedingter Alterung zu liefern, die durch UV-Licht oder Wärme verursacht wird. Zu geeigneten Antioxidantien gehören gehinderte Phenole und gehinderte Phosphite. Zu geeigneten UVAs gehören Benzophenone, Benzotriazole und Benzoxazinone. Zu geeigneten Stabilisatoren gehören Radikalfänger (z. B. gehinderte Amine und gehinderte Benzoate) und Hydroperoxid-Zersetzungsmittel (z. B. gehinderte Amine und Phosphate). Antioxidantien, UVAs und Stabilisatoren werden in der Regel in Mengen von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5,0 Gew.-% verwendet, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Antioxidantien, UVAs und Stabilisatoren können in ähnlicher Weise auch jeglichen zusätzlichen Schichten zugefügt werden, die in den erfindungsgemäßen retroreflektierenden Gegenständen verwendet werden.

**[0084]** Das Mischen von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz und jeglichen optionalen Hilfsstoffen kann nach jedem Verfahren durchgeführt werden, das zu einer im Wesentlichen homogenen Verteilung der Bestandteile führt. Geeignete Verfahren umfassen Schmelzmischen, Lösungsmittelmischen, physikalisches Mischen und Coextrusion. Geeignete Mischgeräte sind leicht erhältlich und sind Fachleuten bekannt.

**[0085]** Aus dem Gemisch können mit vielen verschiedenen Gerätetypen und einer Reihe von Schmelzverarbeitungstechniken (in der Regel Extrusionstechniken), die in der Technik gut bekannt sind, Filme hergestellt werden. Derartige Geräte und Techniken sind beispielsweise in US-A-3,565,985 (Schrenk et al.), US A-5,427,842 (Bland et al.), US-A-5,589,122 (Leonard et al.), US-A-5,599,602 (Leonard et al.) und US-A-5,660,922 (Herridge et al.) offenbart. In Abhängigkeit von der gewünschten Schichtenzahl und den Typen der extrudierten Materialien können Ein- und Mehrfachverteilerdüsen, Spinddüsen, Full-Moon-Zuführungsblöcke (wie jene, die in US-A-5,389,324 von Lewis et al. beschrieben sind) oder andere Typen von Schmelzverarbeitungsgeräten verwendet werden. Schichtmultiplikatoren, bei denen ein Film in mehrere indi-

viduelle Subfilme aufgeteilt wird, die dann aufeinander gestapelt werden, um die Zahl der Schichten in dem fertigen Film zu erhöhen, können auch verwendet werden.

**[0086]** Es können gewünschtenfalls Verbindungsschichten verwendet werden, um die Adhäsion zwischen Schichten in erfindungsgemäßen mehrschichtigen retroreflektierenden Gegenständen zu erhöhen. Zu den in den Verbindungsschichten brauchbaren Materialien gehören, ohne darauf begrenzt zu sein, die verschiedenen bereits genannten Materialien für die zusätzlichen Schichten.

**[0087]** Die Filme können (gegebenenfalls mithilfe von Lösungsmitteln) auf einen geeigneten Kollektor gegossen oder extrudiert und als solche verwendet werden. Die Filme können gewünschtenfalls unter Verwendung von z. B. Kalandrieren, Oberflächenbehandlungen, nachfolgenden Beschichtungsstufen oder anderen Verarbeitungstechniken, die Fachleuten vertraut sein werden, weiter verarbeitet werden. Die Filme werden für einige Anwendungen vorzugsweise vor Gebrauch orientiert (z. B. gereckt), um die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Films zu ändern. Geeignete Orientierungsgeräte sind leicht erhältlich und sind Fachleuten bekannt. Uniaxiale oder biaxiale Orientierung können mit einer oder mehreren Reckstufen und bei einer oder mehreren Recktemperaturen durchgeführt werden. Die Orientierung wird beim maschinellen Recken vorzugsweise bei einer Temperatur oder Temperaturen zwischen der  $T_g$  und  $T_m$  des Gemisches durchgeführt, indem der Film unter Verwendung geeigneter Reckvorrichtungen in Längsrichtung oder Querrichtung gereckt wird. Diese Vorrichtungen können sequentiell oder simultan betrieben werden. Die Orientierung wird bei Glasfilmen vorzugsweise bei einer Temperatur oder Temperaturen nahe oder oberhalb der  $T_m$  des Gemisches durchgeführt, indem ein Schlauch aus dem Film aufgeblasen wird, um den Durchmesser des Schlauchs zu erhöhen.

**[0088]** Die Filme können nach der Orientierungsstufe oder den Orientierungsstufen gegebenenfalls bei einer gewählten Temperatur (in der Regel unter dem Schmelzpunkt des Gemisches) wärmebehandelt werden, um für verbesserte Dimensionsstabilität zu sorgen. Es können beliebige geeignete Wärmebehandlung und Wärmebehandlungsverfahren verwendet werden. Der Gegenstand wird vorzugsweise während der Wärmebehandlung gehalten. Der Film kann beispielsweise nach der Orientierung durch ein geheizte Kammer geführt werden.

**[0089]** Die Filme haben allgemein eine Dicke von etwa 25  $\mu\text{m}$  bis etwa 500  $\mu\text{m}$ . In Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung können auch Dicken von weniger als 25  $\mu\text{m}$  oder mehr als 500  $\mu\text{m}$  verwendet werden.

**[0090]** Auf die Filme können gewünschtenfalls eine oder mehrere funktionale Schichten angewendet werden. Beispielsweise kann auf mindestens eine der Hauptoberflächen des Films eine Klebeschicht angewendet werden. Die Klebeschicht kann durch Druck, Wärme, elektromagnetische Energie, Lösungsmittel oder jegliche Kombination davon aktiviert werden und kann eine Vielfalt von chemischen Zusammensetzungen aufweisen. Geeignete Klebstoffe können beispielsweise auf Poly(a-olefin), Blockcopolymer, Acrylat, Kautschuk/Harz oder Silikon basieren. Der Klebstoff kann unter Verwendung einer beliebigen konventionellen Beschichtungsvorrichtung, wie Rotationsstabdüse, Schlitzdüse oder einer Gravurwalze, in konventionellen Beschichtungsgewichten (z. B. 0,0001 bis 0,02  $\text{g}/\text{cm}^2$ ) angewendet werden. Es können auch andere funktionale Schichten verwendet werden. Beispielsweise können eine Tintenaufnahmeschicht, Schleifschicht, retroreflektierende oder andere Lichtmanagementschicht, lichtempfindliche Schicht, Trennschicht oder andere funktionale Schichten verwendet werden. Die Oberfläche der Filme kann behandelt werden (z. B. mit einer chemischen Grundierungsbeschichtung, Flammenbehandlung, Koronaentladungsbehandlung oder anderen Oberflächenbehandlung, die Fachleuten bekannt sein wird), um die Adhäsion einer funktionalen Schicht daran zu erhöhen.

**[0091]** Andere Charakteristika (z. B. Dicke, Materialien, Brechungsindex, Siegelmuster und dergleichen) der erfindungsgemäßen retroreflektierenden Gegenstände sind, wenn noch nicht erwähnt, Fachleuten bekannt.

**[0092]** Die erfindungsgemäßen Gegenstände haben viele verschiedene Anwendungen, einschließlich reflektierender Fußbekleidung (z. B. Sportschuhe), Kleidung (z. B. Oberbekleidung, kurze Sporthosen, T-Shirts, Trainingsanzüge, usw.), Sicherheitsbekleidung (z. B. Westen, Hüte, Hosen und Handschuhe), Schweißbänder (z. B. Stirnbänder und Armbänder), Paspelierung oder Verzierungen für beliebige der genannten und dergleichen.

**[0093]** Einige Ausführungsformen und bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den folgenden Punkten zusammengefasst:

1. Retroreflektierender Gegenstand, umfassend mehrere retroreflektierende Elemente und einen Film, umfassend ein Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, wobei das Polyolefin semikristallin ist und einen geeigneten Kristallinitätsgrad und ein geeignetes Molekulargewicht hat, oder das Polyolefin amorph

ist und ein ausreichend hohes Molekulargewicht hat, und in dem Gemisch ausreichend Kohlenwasserstoffharz vorhanden ist, so dass ein aus dem Gemisch hergestellter, 0,05 bis 0,1 mm dicker Film, der mindestens 7 bis 10 Tage gealtert worden ist, einer Weich-Polyvinylchloridfilmprobe ähnlicher Stärke ähnelt, wenn er zwischen Daumen und Zeigefinger angeordnet und gebogen oder anderweitig von Hand bei Raumtemperatur befühlt wird.

2. Gegenstand nach Punkt 1, wobei die retroreflektierenden Elemente transparente Perlen oder mikrostrukturierte Prismen umfassen.
3. Gegenstand nach Punkt 1 oder Punkt 2, wobei der Film auch anschmiegsam, drapierbar oder in ähnlicher Weise von Hand verformbar ist.
4. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei der Film orientiert ist.
5. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei der Film einen Mehrschichtfilm mit einer oder mehreren Schichten, umfassend das Gemisch, und einer oder mehreren zusätzlichen Schichten umfasst.
6. Gegenstand nach Punkt 5, wobei mindestens eine der zusätzlichen Schichten eine Tinte aufnehmende, Klebe- oder kratz feste Schicht umfasst.
7. Gegenstand nach Punkt 5, wobei mindestens eine der zusätzlichen Schichten eine an eine Schicht retroreflektiver Elemente geklebte Rezeptorschicht umfasst.
8. Gegenstand nach Punkt 5, wobei mindestens eine der zusätzlichen Schichten eine Glanzschicht umfasst.
9. Gegenstand nach Punkt 8, wobei die Glanzschicht farbig ist.
10. Gegenstand nach Punkt 5, wobei der Kern farbig ist.
11. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei der Gegenstand nährbar, waschbar und schweißbar ist.
12. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei der Gegenstand reflektierende Fußbekleidung, Kleidung, Sicherheitskleidung, ein Schweißband, eine Paspelierung oder Verzierung für beliebige der Genannten ist.
13. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, der mindestens etwa 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
14. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Gemisch mindestens etwa 10 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
15. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Gemisch mindestens etwa 20 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
16. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Gemisch mindestens etwa 30 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
17. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Punkte, wobei das Gemisch etwa 40 bis etwa 60 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
18. Verfahren zur Herstellung eines retroreflektierenden Gegenstands nach Punkt 1, umfassend die Schritte: Bereitstellen eines retroreflektierenden Körpers mit mehreren retroreflektierenden Elementen, Extrudieren eines Films, umfassend das Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, und Befestigen des Films an dem retroreflektierenden Körper.
19. Verfahren nach Punkt 18, ferner umfassend den Schritt des Formens der retroreflektierenden Elemente durch Prägen eines thermoplastischen Films.
20. Verfahren nach Punkt 18 oder 19, ferner umfassend das Behandeln der Oberfläche des Films, um die Adhäsion einer Schicht retroreflektierender Elemente daran zu erhöhen.
21. Verfahren nach einem der Punkte 18 bis 20, ferner umfassend den Schritt des Formens von einer oder mehreren zusätzlichen Schichten auf dem Film.
22. Verfahren nach Punkt 21, wobei mindestens eine der zusätzlichen Schichten eine Glanzschicht umfasst.
23. Verfahren nach einem der Punkte 18 bis 22, wobei das Gemisch mindestens etwa 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
24. Verfahren nach einem der Punkte 18 bis 23, wobei das Gemisch mindestens etwa 10 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
25. Verfahren nach einem der Punkte 18 bis 24, wobei das Gemisch mindestens etwa 20 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.

**[0094]** Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gegenstände werden in den folgenden Beispielen näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.



## BEISPIEL 1

**[0095]** Mehrere Gemische, die auf Mischungen von REXFLEX WL203 Polypropylen FPO (Huntsman Corp.) und PICCOLYTE C135 Terpen-Kohlenwasserstoffharz (Hercules Inc.) basierten, wurden mit einem BRABENDER™-Mischkopf (C. W. Grabender Instruments, Inc.) mit 70%, 60%, 50% oder 40% Polyolefingehalt und 30%, 40%, 50% oder 60% Kohlenwasserstoffharzgehalt compoundiert. Eine Kontrollzusammensetzung, die kein Kohlenwasserstoffharz enthielt, und die Gemische wurde 3 Minuten bei 80°C und einer Rotorgeschwindigkeit von 100 UpM compoundiert. Die compoundierte Kontrollzusammensetzung und Gemische wurden dann mit einer Hydraulikpresse, deren Platten auf 180 bis 200°C geheizt worden waren, zu ungefähr 0,5 bis 1 mm dicken Filmen gepresst. Die gepressten Filme wurden von den geheizten Platten entfernt und sofort in einer zweiten Presse wieder zwischen wassergekühlte Platten eingesetzt und unter Druck gesetzt, um die Filme zu quenchen. Die manuelle Manipulation der Filme zeigte, dass die Filme sich vinylartig anfühlten und nicht-elastomer, anschmiegsam und drapierbar waren. Gemische, die 30% oder 40% Kohlenwasserstoffharz enthielten, wurden auch affin von Hand verformt. Obwohl die Filme von Hand mit niedrigen Dehnungsgeschwindigkeiten bleibend reckbar waren, waren sie mit hohen Dehnungsgeschwindigkeiten von Hand reißbar. Diese Charakteristika imitieren typische Weich-PVC-Filme genau.

**[0096]** Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Filme wurden 7 bis 10 Tage später unter Verwendung eines RHEOMETRICS™ Solid Analyzer II mit 1 Hz und einer nominellen Formänderung von 0,1% unter Verwendung eines Temperaturscans gemessen, der mit 3°C/Min von -60°C bis 80°C erhöht wurde.

**[0097]** Die Kurven **112**, **113**, **114**, **115** und **116** in [Fig. 11](#) zeigen die resultierenden Kurven der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA), die  $\tan \delta$  gegen Temperatur für 100% Polypropylen (Kurve **112**) und für Gemische illustrieren, die 30%, 40%, 50% beziehungsweise 60% Kohlenwasserstoffharz enthielten (Kurven **113**, **114**, **115** beziehungsweise **116**). Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) stieg mit zunehmendem Kohlenwasserstoffharzgehalt systematisch an, wie durch die Verschiebung der Position des  $\tan \delta$ -Peaks deutlich wird. Die einzelne  $T_g$  jedes Gemisches zeigt, dass die Gemische kompatibel und mischbar waren. Kurven **117**, **118** und **119** in [Fig. 11a](#) illustrieren die DMA-Ergebnisse von  $\tan \delta$  gegen Temperatur für drei repräsentative Weich-PVC-Harze. Diese Harze haben unterschiedliche  $T_g$ -Werte, die durch Auswahl eines geeigneten Gemisches von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz leicht imitiert werden können. Dies erleichtert das Angleichen an das temperaturabhängige Verhalten von PVC-Filmen oder Imitieren desselben.

**[0098]** Kurven **122**, **123**, **124**, **125** und **126** in [Fig. 12](#) zeigt die Speichermodule für 100% Polypropylen (Kurve **122**) und für Gemische, die 30%, 40%, 50% und 60% Kohlenwasserstoffharze enthalten (Kurven **123**, **124**, **125** beziehungsweise **126**). Die Kurven **127**, **128** und **129** in [Fig. 12a](#) illustriert die Speichermodule für drei repräsentative Weich-PVC-Harze. Wie in [Fig. 12](#) gezeigt ist, führt die Erhöhung des Kohlenwasserstoffharzanteils dazu, dass der Lagermodul des Gemisches bei Raumtemperatur ebenfalls zunimmt. Dies erleichtert das Angleichen oder Imitieren des Speichermodulverhaltens und "Handgefühls" von PVC-Filmen. Die Erhöhung des Anteils des Kohlenwasserstoffharzes führt auch dazu, dass der Speichermodul des Gemisches bei erhöhter Temperatur abnimmt (z. B. bei 60°C bis 70°C). Dieser letztere Effekt kann, wie bereits erörtert, das Anwenden von aus diesen Gemischen hergestellten Filmen auf unregelmäßige Oberflächen erleichtern, weil Wärme verwendet werden kann, um den Film zu Schmiegsamkeit mit einer derartigen Oberfläche zu bringen (zu erweichen). Das 60% Kohlenwasserstoffharz enthaltende Gemisch hatte in der Tat eine bessere Schmiegsamkeit bei erhöhten Temperaturen als die Vergleichs-PVC-Filme, die in den Kurven von [Fig. 12a](#) gezeigt sind.

## BEISPIEL 2

**[0099]** Mit einer 254 mm breiten CLOEREN™ Coextrusionsflügeldüse, einer wassergekühlten Gießwalze und nachgeordneten Aufwickleinrichtungen wurden mehrere Dreischichtfilme hergestellt. In einem gleichsinnigen 34 mm BERSTORFF™-Doppelschneckenextruder wurden Gemische compoundiert, die 60%, 50% oder 40% REXFLEX WL203 FPO Polyolefin und 40%, 50% oder 60% PICCOLYTE C135 Terpen-Kohlenwasserstoffharz enthielten, und in die mittlere Schicht der Düse eingespeist. Die beiden Oberflächenschichten der Düse wurden mit ELVAX™ 3134 (DuPont Co.) Polyethylen-co-vinylacetat mit 12,0% Vinylacetatgehalt und einem Schmelzfließindex von 8,0 beschickt, die von zwei unabhängigen Einschneckenextrudern abgegeben wurden. Die Durchflussraten der drei Extruder wurden so eingestellt, dass die Oberflächenschichten jeweils 15% des Gesamtfilms betragen und die mittlere Schicht 70% des Gesamtfilms betrug. Die Gießwalze wurde auf 23°C gekühlt. Aus jedem Gemisch wurden sowohl 0,08 mm dicke als auch 0,8 mm dicke Filme gegossen. Die dickeren Filme wurden zur Herstellung von biaxial gereckten Filmen bei einer Temperatur von 75°C und einer Reckgeschwindigkeit von 100%/s verwendet. Das gesamte Recken erfolgte simultan zur Herstellung von Filmen mit ausgewogenen Ziehverhältnissen von 2 × 2, 3 × 3, 4 × 4 und 6 × 6.

**[0100]** Die manuelle Manipulation der Filme zeigte, dass die Filme sich vinylartig anfühlten und nicht-elastomer, anschmiegsam, drapierbar und von Hand affin verformbar waren. Obwohl die Filme von Hand mit niedrigen Dehnungsgeschwindigkeiten bleibend reckbar waren, waren sie mit hohen Dehnungsgeschwindigkeiten von Hand reißbar. Die Filme hatten ein im Wesentlichen isotropes Verhalten, das heißt, dass ihre physikalischen Eigenschaften in jeder der beiden orthogonalen Richtungen in Filmebene (in diesem Fall in den beiden Orientierungsrichtungen) im Wesentlichen gleich waren.

**[0101]** Das mechanische Testen der dünnen Giefolien (0,08 mm) und der biaxial gereckten Filme erfolgte 7 bis 10 Tage später mit einem Test der Zugkraft bis zum Bruch, einem Spannungsrelaxationstest und einem Formnderungserholungstest.

**[0102]** Der Zugmodul und Verformungsindex wurden unter Verwendung eines Tests der Zugkraft bis zum Bruch erhalten, der wie folgt durchgeführt wurde. Filmproben mit einer Breite von 12,7 mm wurden in einem Zugtestgert mit einer Messlänge von 50,8 mm angeordnet. Das Zugtestgert wurde mit einer Traversengeschwindigkeit von 25,4 mm/Min (50%/Min) bis 1% Formänderung betrieben und danach mit 305 mm/Min (600%/Min) bis zum Versagen der Probe betrieben. Der Zugmodul wurde als Sekantenmodul zwischen 0,5% und 1% Formänderung aufgezeichnet. Der Verformungsindex wurde als Verhältnis von Fließspannung zu Ziehspannung aufgezeichnet.

**[0103]** Die Restspannung und die Formänderungserholung wurden mit einem Spannungsrelaxationstest erhalten, der wie folgt durchgeführt wurde. Filmproben mit einer Breite von 12,7 mm wurden in einem Zugtestgert mit einer Messlänge von 50,8 mm angeordnet. Zwei Bezugsmarkierungen wurden 50,8 mm voneinander entfernt auf der Probe angeordnet. Das Zugtestgert wurde mit einer Traversengeschwindigkeit von 305 mm/Min (600%/Min) bis 100% Formänderung betrieben, so dass die Bezugsmarkierungen 101,6 mm voneinander entfernt waren. Die Probe wurde 60 Sekunden lang auf 100% Formänderung gehalten und die Restspannung aufgezeichnet. Die Probe wurde aus dem Zugtestgert entfernt und 24 Stunden bei Raumtemperatur im nicht gehaltenen Zustand auf einer Werkbankplatte erholen gelassen. Die neue Länge zwischen den Bezugsmarkierungen wurde aufgezeichnet und die Formänderungserholung als Prozentsatz des ursprünglichen Formnderungsverlusts berechnet, als sich die Probe auf der Werkbankplatte erholte.

**[0104]** Die Daten der Gießfilme und biaxial gereckten Filme gehen aus den [Fig. 13](#), [Fig. 14](#), [Fig. 15](#) und [Fig. 16](#) hervor. [Fig. 13](#) zeigt das Verhältnis von Zugmodul zu Recken für Gemische, die 40%, 50% oder 60% Kohlenwasserstoffharz enthalten (Kurven **134**, **135** beziehungsweise **136**). Die Zugabe des Kohlenwasserstoffharzes zu dem Polyolefin erhöht den Zugmodul des Gemisches. Oberhalb eines ausreichend hohen Orientierungsverhältnisses (z. B. oberhalb eines Minimum- oder Wendepunkts, die dazu neigen, bei einer Orientierung von ungefähr  $2 \times 2$  oder  $3 \times 3$  zu erscheinen) erhöht dieverstrkte Orientierung auch den Zugmodul des orientierten Gemisches. Der Zugmodul wurde durch den Kohlenwasserstoffharzgehalt jedoch stärker beeinflusst als durch das Reckverhältnis. Aus Gemischen, die 60% Kohlenwasserstoffharz enthielten und  $4 \times 4$  oder  $6 \times 6$  gereckt waren, wurden Zugmodule von etwa 620 bis etwa 700 MPa erhalten. Filme, die biaxial mit niedrigeren Reckverhltnissen gereckt waren und 60% Kohlenwasserstoffharzgehalt enthielten, neigen zur Sprödigkeit, wobei vor der Streckgrenze Versagen auftrat. Wenn das biaxiale Reckverhältnis auf  $3 \times 3$  und darüber hinaus erhöht wurde, wurden diese Filme duktiler, und Dehnungen über die Streckgrenze hinaus konnten realisiert werden. Obwohl Filme, die 60% Kohlenwasserstoffharz enthielten und gegossen oder biaxial bis zu  $2 \times 2$  gereckt wurden, spröde waren, zeigten Filme, die biaxial auf  $3 \times 3$ ,  $4 \times 4$  und  $6 \times 6$  gereckt wurden, Bruchdehnungen von 283%, 211% beziehungsweise 163%.

**[0105]** [Fig. 14a](#) zeigt Spannungs-Formänderungs-Kurven **140**, **141** und **142** für Filmproben, die gegossen waren (Kurve **140**), oder  $2 \times 2$  (Kurve **141**) beziehungsweise  $3 \times 3$  (Kurve **142**) gereckt waren, und aus dem 50% Kohlenwasserstoffharz enthaltenden Gemisch hergestellt waren. Kurve **140** zeigt nicht-affine Verformung. Kurven **141** und **142** in [Fig. 14a](#) zeigen zunehmend höhere affine Verformungsgrade. Der Punkt **143** ist, wie bereits erwähnt, die beobachtete Streckgrenze der Kurve **140**. Punkt **146** ist der Wendepunkt und wird als Streckgrenze für Kurve **142** angesehen. Die vertikale Höhe von Punkt **143** in [Fig. 14a](#) zeigt die Fließspannung für Kurve **140**, und die vertikale Höhe von Punkt **144** zeigt die Ziehspannung für Kurve **140**. Die horizontale Größe von Punkt **143** in [Fig. 14a](#) zeigt die Fließformänderung für Kurve **140**, und die horizontale Größe von Punkt **145** zeigt die Zugformnderung für Kurve **140**.

**[0106]** [Fig. 14](#) zeigt das Verhältnis von Verformungsindex gegen Recken für Gemische, die 40%, 50% oder 60% Kohlenwasserstoffharz enthalten (Kurven **147**, **148** beziehungsweise **149**). Die Zugabe des Kohlenwasserstoffharzes zu dem Polyolefin neigt dazu, in den Giefilmen nicht-affine Verformung herbeizuführen. Wenn das biaxiale Reckverhältnis jedoch erhöht wurde, nahm der Verformungsindex ab und näherte sich bei geeig-

net hohen Reckverhältnissen 1,0 (vollständige affine Verformung). Der Verformungsindex konnte somit selbst bei den höchsten Kohlenwasserstoffharzgehalten auf 1,0 geregelt werden. Diese Materialien mit dem höchsten Kohlenwasserstoffharzgehalt sind wichtig, weil sie auch die ausgeprägtesten bleibenden Reckcharakteristika (Schmiegsamkeit) zeigten, wie in [Fig. 15](#) und [Fig. 16](#) gezeigt wird. Die Restspannung betrug beispielsweise bei auf  $6 \times 6$  gereckten Materialien mit 60% Kohlenwasserstoffharzgehalt 10,7 MPa, und die Formänderungserholung in 24 Stunden betrug 49% (siehe Kurve **156** in [Fig. 15](#) und Kurve **166** in [Fig. 16](#)).

### BEISPIEL 3

**[0107]** Mehrere dreischichtige Blasfilme wurden unter Verwendung einer Dreischicht-Ringdüse mit einem nominellen Durchmesser von etwa 62 mm hergestellt. In einem konischen GRABENDER-Doppel schneckenextruder wurden Gemische kompondiert, die 60%, 50% oder 40% REXFLEX WL203 FPO Polyolefin und 40%, 50% oder 60% PICCOLYTE C135 Terpen-Kohlenwasserstoffharz enthielten, und in die mittlere Schicht der Düse eingespeist. Die beiden Oberflächenschichten der Düse wurden mit ELVAX 3135 (DuPont Co.) Polyethylen-co-vinylacetat mit 12,0% Vinylacetatgehalt und einem Schmelzfließindex von 0,35 beschickt, die von zwei unabhängigen Einschneckenextrudern abgegeben wurden. Die Durchflussraten der drei Extruder wurden wie in Beispiel 2 so eingestellt, dass die Oberflächenschichten jeweils 15% des Gesamtfilms betrogen und die mittlere Schicht 70% des Gesamtfilms betrug. Die Aufnahmegeschwindigkeit und der Blasenluftdruck wurden so eingestellt, dass ein nominelles MS×TD-Reckverhältnis von  $8 \times 2$  und eine Endfilmdicke von ungefähr 0,1 mm erhalten wurden. Die mechanischen Eigenschaften des Blasfilms wurden nach den in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren in Maschinen- und Querrichtung bewertet. Die Daten für diese Blasfilme sind in den [Fig. 17](#), [Fig. 18](#), [Fig. 19](#) und [Fig. 20](#) gezeigt. [Fig. 17](#) zeigt den Zugmodul gegen Kohlenwasserstoffharzgehalt in Maschinenrichtung und Querrichtung (Kurven **171** beziehungsweise **172**). [Fig. 18](#) zeigt den Verformungsindex gegen Kohlenwasserstoffharzgehalt in Maschinenrichtung und Querrichtung (Kurven **181** beziehungsweise **182**). [Fig. 19](#) zeigt die Restspannung gegen Kohlenwasserstoffharzgehalt in Maschinenrichtung und Querrichtung (Kurven **191** beziehungsweise **192**). [Fig. 20](#) zeigt die Formänderungserholung gegen Kohlenwasserstoffharzgehalt in Maschinenrichtung und Querrichtung (Kurven **201** beziehungsweise **202**). [Fig. 17](#) illustriert, wie auch in [Fig. 13](#) zu sehen ist, dass der Zugmodul durch den Kohlenwasserstoffharzgehalt stärker beeinflusst wurde als durch das Reckverhältnis. Obwohl das unausgewogene Reckverhältnis aus dem Blasfilmverfahren  $8 \text{ MD} \times 2 \text{ TD}$  betrug, schien der Zugmodul der Blasfilme in beiden Testrichtungen gleich zu sein. Die durch das Blasverfahren verliehene Orientierung ist möglicherweise nicht so hoch wie die nach dem in Beispiel 2 mit dem Spannverfahren verliehene Orientierung, da die beobachteten Verformungsindexe allgemein für die Blasfilme höher waren (vergleiche Kurve **146** in [Fig. 14](#) und Kurven **181** und **182** in [Fig. 18](#)). Die Vorteile des Erhöhen der Orientierung, um den Verformungsindex herabzusetzen, ist jedoch auch in [Fig. 18](#) erkennbar. In [Fig. 18](#) war der MD-Verformungsindex (Kurve **181**) niedriger als der Querrichtungs-Verformungsindex (Kurve **182**). Dies schien durch das höhere Reckverhältnis in Maschinenrichtung hervorgerufen zu werden. Die Blasfilme aus diesem Beispiel 3 zeigten auch, ebenso wie die Spannrahmen-Filme von Beispiel 2, verbesserte bleibende Reckcharakteristika (niedrige Restspannung und niedrige Formänderungserholung) bei höheren Kohlenwasserstoffharzkonzentrationen (vergleiche [Fig. 15](#), [Fig. 16](#), [Fig. 19](#) und [Fig. 20](#)).

**[0108]** Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 3 zeigen, dass Gemische, die höhere Kohlenwasserstoffharzkonzentrationen enthalten, einen erhöhten Zugmodul bei Raumtemperatur und herabgesetzten Zugmodul bei erhöhten Temperaturen aufweisen. Dies erleichtert das Anwenden der dünnen Filme auf große Substrate und hilft dem Anwender, den Film durch Verwendung von mäßiger Wärme an Unregelmäßigkeiten des Substrats anzupassen. Die Ergebnisse der Beispiele 2 und 3 zeigen auch, dass höhere Kohlenwasserstoffharzkonzentrationen sowohl niedrigere Restspannung als auch niedrigere Formänderungserholung zeigen. Diese Eigenschaften ermöglichen die Fertigung von Filmen mit "bleibenden Reck"-Charakteristika, die denjenigen von Weich-PVC sehr ähnlich und in einigen Fällen besser als diese sind. Diese "bleibenden Reck"-Charakteristika ermöglichen das feste Anwenden von bildtragenden retroreflektierenden Gegenständen unter Verwendung von beschichteten Klebstoffen auf unregelmäßige (konturierte) Oberflächen und ermöglichen, dass der angewendete Gegenstand die Form der darunter befindlichen unregelmäßigen Oberfläche während der Lebensdauer des Bildes beibehält. Ausreichende Orientierung, entweder mittels eines Spannrahmenverfahrens oder eines Blasfilmsverfahrens, hat auch den vorteilhaften Effekt, dass der Verformungsindex abnimmt und eine eher affine Verformung geliefert wird. Affine (gleichförmige) Verformung trägt zum Erhalt des Aussehens von gedruckten Bildern selbst bei Anwendung des retroreflektierenden Gegenstands auf eine unregelmäßige Oberfläche bei.

### BEISPIEL 4

**[0109]** Nach dem Verfahren von Beispiel 2 wurden drei Dreischichtfilme hergestellt und zu retroreflektieren-

den Gegenständen verarbeitet. In die mittlere Schicht der Düse wurde ein Gemisch aus 60% REXFLEX WL203 FPO Polyolefin und 40% PICCOLYTE C135 Terpen-Kohlenwasserstoffharz eingespeist, das in einem gleichsinnigen 34 mm LEISTRITZ™-Doppelschneckenextruder kompondiert worden war. In eine der äußeren Schichten der Düse wurde SURLYN™ 1705-1 Zinkionomer von Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer eingespeist, das aus einem Einschneckenextruder abgegeben wurde. Diese Schicht bildete in der fertigen Filmkonstruktion eine hochglänzende, lösungsmittelbständige und abriebfeste Schicht. In die andere äußere Schicht der Düse wurde BYNEL™ 3101 acrylatmodifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 18% Vinylacetatgehalt eingespeist, das aus einem zweiten Einschneckenextruder abgegeben wurde. Diese Schicht bildete eine Rezeptorschicht, auf die eine Schicht aus retroreflektierenden Würfeckenelementen auf Acrylatbasis angewendet werden sollte. Die Durchflussraten aus den drei Extrudern wurden so eingestellt, dass die Hochglanzschicht 10%, die Kernschicht 70% und die Rezeptorschicht 20% des resultierenden Films ausmachte. Die anderen beiden Filme wurden in ähnlicher Weise unter Verwendung von BYNEL 3860 anhydridmodifiziertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer oder MORTHANE PN09-200 thermoplastischem Polyurethan anstelle von BYNEL 3101 Copolymer in der Rezeptorschicht verwendet. Die Rezeptorschichten aller drei Filme wurden koronabehandelt, um die Adhäsion der retroreflektierenden Würfecken-Elemente zu erleichtern. Die fertiggestellten retroreflektierenden Gegenstände waren ähnlich den in [Fig. 5](#) gezeigten.

[0110] [Fig. 21](#) zeigte dynamische mechanische Analysekurven, die  $\tan \delta$  gegen Temperatur für die erfindungsgemäßen Mehrschichtfilme und für Weich-PVC illustrieren. Alle drei Mehrschichtfilme hatten ähnliche dynamische Analysekurven, die in [Fig. 21](#) als Kurve 211 gezeigt sind. In [Fig. 21](#) ist Weich-PVC als Kurve 213 gezeigt. [Fig. 21](#) zeigt auch Speichermodul gegen Temperatur-Kurven für den Mehrschichtfilm und für Weich-PVC (Kurven 215 beziehungsweise 217). Der Mehrschichtfilm war in den mechanischen Eigenschaften dem Weich-PVC-Film sehr ähnlich.

#### BEISPIEL 5

[0111] Nach dem Verfahren von Beispiel 4 wurden drei Dreischichtfilme zur Verwendung in retroreflektierenden Gegenständen hergestellt. Die Filme hatten eine Kernschicht, die ein Gemisch aus 80% REXFLEX WL203 FPO Polyolefin und 20% PICCOLYTE C135 Terpen-Kohlenwasserstoffharz enthielt, und eine Glanzschicht, die aus SURLYN 1705-1 Ethylen/(Meth)acrylsäure-Copolymer hergestellt war. Die Extruder wurden in allen Fällen so eingestellt, dass die Rezeptorschicht 10% des Films ausmachte. Die Extruder wurden so eingestellt, dass der Kern in den meisten Fällen 70% des Films ausmachte. Bei Film 5-2 wurden die Extruder jedoch so eingestellt, dass der Kern 50% des Films ausmachte. In der folgenden Tabelle I sind die Filmanzahl und die Mengen und Typen der Materialien gezeigt, die bei jedem Film in der Rezeptorschicht verwendet wurden.

TABELLE 1

Film Nr.	Rezeptorschicht
5-1	20% BYNEL 3101 acrylatmodifiziertes Ethylen-Vinylacetat
5-2	40% BYNEL 3101 acrylatmodifiziertes Ethylen-Vinylacetat
5-3	20% BYNEL 2014 säuremodifiziertes Ethylen-Acrylat
5-4	20% BYNEL 2002 säuremodifiziertes Ethylen-Acrylat
5-5	20% ELVAX 3165 Ethylen-Vinylacetat
5-6	20% BYNEL 22E69 5 aminmodifiziertes Säurecopolymer
5-7	20% NUCREL 0403 Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer

[0112] Die Filme fühlten sich wie Weich-PVC an.

#### BEISPIEL 6

[0113] Nach dem Verfahren von Beispiel 5 wurden Filme zur Verwendung in retroreflektierenden Gegenständen hergestellt. Die Filme wiesen einen Kern auf, der aus 90% oder 80% REXFLEX WL 203 FPO Polyolefin, gemischt mit 10% oder 20% REGALITE™ V3120 teilweise hydriertem Kohlenwasserstoffharz hergestellt war. Die Filme enthielten jeweils 10% einer Glanzschicht, die aus SURLYN 1705-1 Ethylen/(Meth)acrylsäure-Copolymer hergestellt war. In der folgenden Tabelle II sind die Filmanzahl und die Mengen und Typen der Mate-

rialien gezeigt, die bei jedem Film in der Rezeptorschicht und der Kernschicht verwendet wurden.

TABELLE II

Film. Nr.	Rezeptorschicht	Kernschicht
6-1	30% BYNEL 3101 modifiziertes EVA	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-2	20% BYNEL 3101 modifiziertes EVA	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203
6-3	20% BYNEL 2014 säuremodifiziertes Ethylen-Acrylat	60% 20/80 REGALITE V3120/REXFLEX WL 203

[0114] Die Filme fühlten sich wie Weich-PVC an.

## BEISPIEL 7

[0115] Nach dem Verfahren von Beispiel 4 wurde ein Dreischichtfilm, der einen fluoreszierenden Farbstoff in der Kernschicht enthielt, zur Verwendung in einem retroreflektierenden Gegenstand hergestellt. Der Farbstoff wurde vor Abbau geschützt und die Migration durch die äußeren Schichten des Films gehemmt. Dem Kernmaterialgemisch wurde im Extruder HOSTASOL™ Yellow 3G Fluoreszenzfarbstoff (Clariant Corp.) zugefügt. Der resultierende Film fühlte sich wie Weich-PVC an.

## BEISPIEL 8

[0116] Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurden Filmproben, die ein Verhältnis von Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz von 60:40 enthielten, mit 34,65% Titandioxid und 0,42% IRGANOX™ 1010 Antioxidans (im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Inc.), 0,84% IRGAFOS™ 12 Antioxidans (im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Inc.), 0,25% TINUVIN™ 328 UV-Absorbens (im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Inc.) und 0,25% TRIUVIN 770 gehindertem Amin-Lichtstabilisator (HALS) (im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals, Inc.) gemischt. Die Filme wurden unter Verwendung von drei unterschiedlichen Kohlenwasserstoffharzen (PICCOLYTE C135, REGALREZ 1139 oder REGALITE T1140) aus drei unterschiedlichen Chargen jedes Kohlenwasserstoffharzes hergestellt. Die Bewitterung wurde unter Verwendung eines ATLAS™ CI 65A Xenon Arc Bewitterungsgeräts und gemäß ASTM Testverfahren G26, Verfahren A, bewertet.

[0117] Die Zugdaten wurden bei allen 9 Filmproben nach 500 Stunden erfasst. Die Formänderung bei Bruch und Segmentmodulwerte (gemessen zwischen 1,5 und 2% Formänderung) zeigten die folgenden Veränderungen, wodurch der von der Bewitterung herbeigeführte Versprödungsgrad der Filmproben gezeigt wird. Bei Filmproben, die PICCOLYTE C135 Kohlenwasserstoffharz enthielt, waren die durchschnittlichen Veränderungen der Formänderung bei Bruch und des Segmentmoduls –78% beziehungsweise +34%. Bei Filmproben, die REGALREZ 1139 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen –75% und +18%. Bei Filmproben, die REGALITE T1140 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen –12% und +12%.

## BEISPIEL 9

[0118] Es wurden nach dem Verfahren von Beispiel 8 weitere Filmproben, die REGALREZ 1139 oder REGALITE T1140 Kohlenwasserstoffharz enthielten, unter Verwendung von 34,32% TiO<sub>2</sub> hergestellt und die in Beispiel 8 verwendeten Mengen der Antioxidantien, UV-Absorbentien und HALS verdoppelt. Die Filmproben wurden 1000 Stunden in dem Bewitterungsmessgerät bewertet. Die Formänderung bei Bruch und Segmentmodulwerte zeigten die folgenden Veränderungen, wodurch der von der Bewitterung herbeigeführte Versprödungsgrad der Filmproben gezeigt wird. Bei Filmproben, die REGALREZ 1139 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen –73% und +28%. Bei Filmproben, die REGALITE T1140 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen –6% und +7%.

## BEISPIEL 10

**[0119]** Nach dem Verfahren von Beispiel 9 wurden weitere Filmproben, die PICCOLYTE C135, REGALREZ 1139 oder REGALITE T1140 Kohlenwasserstoffharz enthielten, unter Verwendung von 34,32% TiO<sub>2</sub>, 0,25 von jedem der Antioxidantien IRGANOX 1010 und IRGAFOS 168, 0,5% des UV-Absorbens TINUVIN 328 und 0,25 Gew.-% von jedem der HALS TINUVIN 770 und CHIMASORB™ (im Handel von Ciba Specialty Chemicals, Inc., erhältlich) hergestellt. Die Filmproben wurden 500 Stunden in dem Bewitterungsmessgerät bewertet. Die Formänderung bei Bruch und Segmentmodulwerte zeigten die folgenden Veränderungen, wodurch der von der Bewitterung herbeigeführte Versprödungsgrad der Filmproben gezeigt wird. Bei Filmproben, die PICCOLYTE C135 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen +25% und +4%. Bei Filmproben, die REGALREZ 1139 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen -2% und 1%. Bei Filmproben, die REGALITE T1140 Harz enthielten, waren die durchschnittlichen Veränderungen -42% und -15%.

## BEISPIEL 11

**[0120]** Nach dem Verfahren von Beispiel 9 wurden weitere Filmproben, die kein Kohlenwasserstoffharz oder REGALREZ 1139 oder REGALITE T1140 Kohlenwasserstoffharz enthielten, unter Verwendung verschiedener Mengen an Titandioxid, den Antioxidantien IRGANOX 1010 und IRGAFOS 12, den UV-Absorbentien TINUVIN 328 und dem HALS TINUVIN 770 hergestellt. Die Versuchsnummer und Menge jedes Bestandteils sind in der folgenden Tabelle III gezeigt.

TABELLE III

Versuch Nr.	Polyolefin	Kohlenwasserstoffharz	TiO <sub>2</sub>	Antioxidans	Antioxidans	UV-Absorbens	HALS
11-1	100%	-	-	-	-	-	-
11-2	65%	-	35%	-	-	-	-
11-3	99%	-	-	0,42% <sup>3</sup>	0,08% <sup>4</sup>	0,25% <sup>5</sup>	0,25% <sup>6</sup>
11-4	64,35%	-	34,65%	0,42% <sup>3</sup>	0,08% <sup>4</sup>	0,25% <sup>5</sup>	0,25% <sup>6</sup>
11-5	63,85%	-	34,15%	0,84% <sup>3</sup>	0,17% <sup>4</sup>	0,50% <sup>5</sup>	0,50% <sup>6</sup>
11-6	38,28%	25,4% <sup>1</sup>	34,32%	0,84% <sup>3</sup>	0,17% <sup>4</sup>	0,50% <sup>5</sup>	0,50% <sup>6</sup>
11-7	38,28%	25,4% <sup>2</sup>	34,32%	0,84% <sup>3</sup>	0,17% <sup>4</sup>	0,50% <sup>5</sup>	0,50% <sup>6</sup>

<sup>1</sup> REGALREZ1139

<sup>2</sup> REGALREZ1140

<sup>3</sup> IRGANOX 1010

<sup>4</sup> IRGAFOS 12

<sup>5</sup> TINUVIN 328

<sup>6</sup> TINUVIN 770

**[0121]** Die Filmproben der Versuche Nr. 11-2 bis 11-7 wurden 1000 Stunden im Bewitterungsmessgerät bewertet, dann wurde die 60° Glanzdifferenz unter Verwendung von ASTM D523-89 und einem MICRO-TRI-GLOSS™ Modell 4520 Glanzmessgerät (BYK Gardner Co.) auf Farbdifferenz nach ASTM D2244-93 und auf Gelbheits- und Weißheitsindexdifferenz nach ASTM E313-98 bewertet. [Fig. 22](#) zeigt die 60° Glanzergebnisse und zeigt, dass Versuch Nr. 11-6 sehr guten Erhalt des Glanzes lieferte. [Fig. 23](#) zeigt die Farbtestergebnisse. Der erste Datenbalken für jede Probe in [Fig. 23](#) zeigt  $\Delta L$ , das ein Maß für die weiß/schwarz-Verschiebung ist. Der zweite Datenbalken zeigt  $\Delta a$ , das ein Maß für die grün/rot-Verschiebung ist. Der dritte Datenbalken zeigt  $\Delta b$ , das ein Maß für die blau/gelb-Verschiebung ist. Der vierte Datenbalken zeigt AE, das aus  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  und  $\Delta b$  berechnet ist. Der fünfte Datenbalken zeigt  $\Delta WI$ , das ein Maß für die Weißheitsindexverschiebung ist, und der sechste Datenbalken zeigt  $\Delta YI$ , das ein Maß für die Gelbheitsindexverschiebung ist.  $\Delta WI$  oder  $\Delta YI$  wurden in Versuch Nr. 11-3 nicht bewertet. Versuch Nr. 11-6 lieferte, wie in [Fig. 23](#) zu sehen ist, eine besonders gute Farbstabilität.

## BEISPIEL 12

**[0122]** Nach dem Verfahren der Beispiele 2 und 4 wurde ein Dreischichtfilm hergestellt und durch simultanes Recken im Verhältnis von 6 × 6 biaxial gereckt. Die Kernschicht des Films enthielt ein Gemisch aus 40% REXFLEX WL203 FPO Polyolefin und 60% PICCOLYTE C135 Terpen-Kohlenwasserstoffharz. Die Hautschichten des Films (die jeweils 15% der Gesamtfilmkonstruktion ausmachten) enthielten ELVAX™ 3134 Poly(ethylen-covinylacetat). Der resultierende klare Film wurde auf einen Acryl-Haftkleber laminiert, der als Vorbeschichtung auf einen Trennlaminar aufgebracht worden war.

**[0123]** Eine nicht bebilderte Probe des Films wurde auf Schmiegsamkeit getestet, indem ein 25,4 mm breiter Streifen des Films auf eine mit Acrylfarbe gestrichene Metallplatte mit drei abgesenkten Kanälen in ihrer Oberfläche angewendet wurde. Die Kanäle waren so bemessen, dass der angewendete Film, wenn er die Kanäle überbrückte und danach nach unten in die Kanäle gereckt wurde, um 10%, 15% beziehungsweise 25% gedehnt werden würde. Der nicht bebilderte Film wurde bei Raumtemperatur mit Fingerdruck in diese Kanäle hinein gereckt. Er verformte sich leicht in die Kanäle hinein, ohne zu reißen. Der angewendete Film wurde nach vier Tagen untersucht und wies keine Anzeichen auf, sich aus den Kanälen zu heben.

**[0124]** Ein elektrostatisch gedrucktes Bild wurde von einem Transferpapier unter Verwendung eines Heißwalzlaminators auf eine Probe des klaren Films übertragen. Ein 25,4 mm breiter Streifen des bebilderten Films wurde bei Raumtemperatur mit Fingerdruck auf die Kanäle aufweisende Platte angewendet. Der bebilderte Film verformte sich leicht, ohne zu reißen und ohne deutliche Verzerrung des Bildes, in die Kanäle hinein. Die Anwendung des bebilderten Films wurde wiederholt, indem der Film und die Platte eine Minute auf 66°C erwärmt wurden, nachdem der Film brückenartig über die Kanäle aufgebracht worden war. Der erwärmte Film verformte sich leicht, ohne zu reißen und ohne deutliche Verzerrung des Bildes, in die Kanäle hinein. Der angewendete Film wurde nach vier Tagen untersucht und wies keine Anzeichen auf, sich aus den Kanälen zu heben.

**[0125]** Eine Probe des bebilderten Films wurde auch auf eine Kunststoffplatte angewendet, die eine in der Seite der Platte geformte, 15 mm tiefe, abgerundete Kontur aufwies. Der Film wurde auf die Platte angewendet, indem der Film brückenartig über der Kontur angeordnet und danach der Film mit Fingerdruck und einer Heizpistole in die Kontur hinunter gereckt wurde. Der bebilderte Film verformte sich leicht, ohne zu reißen und ohne deutliche Verzerrung des Bildes, und ließ sich in die Kontur hinunter recken. Der angewendete Film wurde nach vier Tagen untersucht und wies keine Anzeichen auf, sich aus der Kontur zu heben.

## BEISPIEL 13

**[0126]** Nach dem Verfahren von Beispiel 4 wurde eine Reihe von drei unterschiedlichen Vierschichtfilmen durch Coextrusion hergestellt und zur Herstellung eines retroreflektierenden Gegenstands verwendet. Die Kernschicht jedes Films wurde gebildet, indem 0,25% von jedem von CYTEC™ UV531 und CYTEC™ UV3346 Ultraviolettstabilisatoren in dem Kohlenwasserstoffharz gelöst wurden, die resultierende Mischung geschmolzen wurde und separate Ströme der geschmolzenen Mischung und eines Polyolefins in einen gleichsinnigen 34 mm LEISTRITZ™ Doppelschneckenextruder dosiert wurden, der mit einem Pelletierer ausgestattet war. Die Pellets wurden in einen zweiten Doppelschneckenextruder und in die zweite Schicht einer Vierschichtdüse eingespeist. Zur Abgabe zweier abgeteilter Ströme, die BYNEL™ 3101 Copolymer und jeweils 0,25% CYTEC UV531 und CYTEC UV3346 Ultraviolettstabilisatoren enthielten, in die erste und dritte Schicht der Düse wurde ein Einschneckenextruder verwendet. Die erste Schicht bildete eine Rezeptorschicht in dem fertigen Film, und die dritte Schicht bildete eine Verbindungsschicht zwischen der Kernschicht und einer Glanzschicht. Die Glanzschicht wurde gebildet, indem aus einem weiteren Einschneckenextruder SURLYN™ 1705-1 Copolymer und jeweils 0,25% CYTEC UV531 und CYTEC UV3336 Ultraviolettabsorbentien abgegeben wurden. Die Durchflussraten wurden so eingestellt, dass die Rezeptor-, Kern-, Verbindungs- und Glanzschicht 20%, 60%, 10% beziehungsweise 10% der Gesamtfilmkonstruktion stellten. Die drei Vierschichtfilme enthielten zusätzlich zu den oben genannten Ultraviolettstabilisatoren die in der folgenden Tabelle IV gezeigten Kernmaterialien:

TABELLE IV

Film Nr.	Kernschichtbestandteile
13-1	55% EXACT™ 3024 Polyolefin <sup>1</sup>
	15% EXACT™ 4033 Polyolefin <sup>1</sup>
	30% REGALITE™ V3120 Harz <sup>2</sup>
13-2	80% ADFLEX™ KS 359P Polyolefin <sup>3</sup>
	20% REGALITE™ V3120 Harz <sup>2</sup>
13-2	50% EXACT™ 3035 Polyolefin <sup>1</sup>
	20% EASTMAN™ SP 1305 Polyolefin <sup>4</sup>
	30% REGALITE™ V3120 Harz <sup>2</sup>
	0,1 Gew.-% HOSTASOL 3G Fluoreszenzfarbstoff <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Exxon Chemicals, Inc.

<sup>2</sup> Hercules, Inc.

<sup>3</sup> Basell Polyolefins

<sup>4</sup> Eastman Chemicals Inc.

<sup>5</sup> Clariant Corporation, gelöst in dem Harz und danach in den Doppelschneckenextruder dosiert.

**[0127]** Zwei Filme mit Gesamtstärken von 0,25 mm und 0,18 mm wurden durch Variieren der Strassengeschwindigkeit aus Film Nr. 13-2 hergestellt. Die proportionalen Schichtdicken blieben in diesen beiden Filmen gleich. Die Rezeptorschichtoberflächen der gesamten Filme wurden koronabehandelt, bevor ein Acrylatsirup auf die koronabehandelten Oberflächen gegossen wurde, um eine Schicht der retroreflektierenden Würfелеlemente zu formen.

#### BEISPIEL 14

**[0128]** Nach dem Verfahren von Beispiel 3 wurden unter Verwendung von Blasfilmverarbeitungstechniken mehrere dreischichtige Blasfolien mit klaren, weißen oder schwarzen Kernschichten hergestellt. Diese Dreischichtfilme können als Ersatz für Weich-PVC-Filme verwendet werden, die in verschiedenen retroreflektierenden Gegenständen verwendet werden. Die Anschmiegsamkeit des Films ist wichtig, um innige Langzeitadhäsion des Films an den unregelmäßigen oder zusammengesetzt-gekrümmten Oberflächen zu gewährleisten, die in der Regel bei Fahrzeugen vorkommen. Die in den Filmen während des Anwendens aufgebauten Spannungen können bei unzureichender Anschmiegsamkeit dazu führen, dass der Film von der Fahrzeugoberfläche weggezogen wird und so unerwünschte Effekte wie Anheben der Ränder zeigt. Der Film sollte außerdem vorzugsweise einen geeigneten Zugmodul haben, so dass der Film in ausreichendem Maße selbsttragend ist, um während der Anwendung des Films die Handhabung zu erleichtern.

**[0129]** Die klaren Filme und der weiße Film hatten eine Enddicke von 0,06 mm, der schwarze Film hatte eine Enddicke von 0,10 mm. Die Kernschicht stellte in jedem Fall 70% der Gesamtfilmkonstruktion, und die beiden Oberflächenschichten stellten jeweils 15% der Gesamtfilmkonstruktion. Die Kernschicht lieferte Anschmiegsamkeit und mechanische Eigenschaften, die Weich-PVC imitieren, und diente als Träger für Pigmente (falls vorhanden). Die Oberflächenschicht auf der Außenseite der geblasenen Blasenkonstruktion lieferte eine Rezeptorschicht für eine anschließend angewendete Schicht eines Haftklebstoffs (PSA). Die Oberflächenschicht auf der Innenseite der geblasenen Blase lieferte eine Rezeptorschicht für anschließend aufgetragene retroreflektierende Elemente, Tinten oder klare Überzüge. Alle Gemische für die Kernschicht und die Oberflächenschichten wurden vor der Extrusion des Blasfilms komprimiert und pelletiert. Die weiße Kernschicht der Probe 14-6 wurde in einem GUSS KNEADER™ Schubschneckenextruder komprimiert. Die restlichen Filmschichten wurden in einem gleichsinnigen 40 mm BERSTORFF™ Doppelschneckenextruder mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 26:1 komprimiert.

**[0130]** Die Filme wurden durch eine Blasfilm-Ringdüse mit einem nominellen Durchmesser von 101,6 mm extrudiert, die durch drei Einschneckenextruder gespeist wurde, die zur Abgabe der Kernschicht- und der Oberflächenschichtgemische eingerichtet waren. Die Drücke und Temperaturen hatten Werte, die eingestellt waren, um eine Konstruktion mit 15% äußerer Oberflächenschicht/70% Kernschicht/15% innerer Oberflächenschicht zu liefern. Die Aufnahmegeschwindigkeit der Blase und der Blasendruck wurden so eingestellt, dass sie nomi-



nelle MD×TD-Orientierungsverhältnisse von entweder 9 × 3 oder 5,5 × 3 ergaben. In Tabelle V sind die Versuchsnummer, Zusammensetzung jeder Schicht, Gesamtdicke und Filmorientierungsverhältnisse für jeden Film angegeben.

TABELLE V

Film Nr.	Filmtyp	Kernschicht (10 Gew.-%)	äußere Rezeptorschicht	innere Rezeptorschicht	Filmdicke (mm)
14-1	klar	74,7% NUCREL 1202HC <sup>1</sup> 24,9 % REGALITE T-1140 <sup>2</sup> 0,4 % CHI- MASSORB 944 <sup>3</sup>	72,0% BYNEL 3101 <sup>4</sup> 24,0% MA- CROMELT 6239 <sup>5</sup> 4,0% UV10407 <sup>6</sup>	68,3% BYNEL 3101 19,2% ELVA- LOY 741 <sup>7</sup> 3,5% UV10407 7,0 % ABC-5000 <sup>8</sup>	0,06
14-2	klar	74,7% NUCREL 1202HC 24,9 % REGALITE T-1140 0,4% CHIMAS- SORB 944	72,0% BYNEL 3101 24,0% MA- CROMELT 6239 4,0% UV10407	52,5% BYNEL 3101 35,0% ELVA- LOY 741 3,5% UV10407 7,0 % ABC-5000	0,06
14-3	klar	74,7% NUCREL 1202HC 24,9 % REGALITE T-1140 0,4% CHIMAS- SORB 944	72,0% BYNEL 3101 4,0% MA- CROMELT 6239 4,0% UV10407	74,3% NUCREL 1202HC 9,2 % MA- CROMELT 6239 3,7% UV10407 4,6 % ABC-5000	0,06
14-4	schwarz	67,4% NUCREL 1202HC 24,2 % REGALITE T-1140 8,0% BLACK PEC <sup>9</sup> 0,4% CHIMAS- SORB 944	72,0% BYNEL 3101 24,0% MA- CROMELT 6239 4,0% UV10407	68,3% BYNEL 3101 19,2% ELVA- LOY 741 3,5% UV10407 7,0 % ABC-5000	0,10
14-5	schwarz	67,4% SURLYN 1705-1 <sup>10</sup> 24,2% REGALITE T-	72,0% BYNEL 3101 24,0% MA- CROMELT	68,3% BYNEL 3101 19,2% ELVA- LOY 741	0,10
		1140 8,0% BLACK PEC 0,4% CHI- MASSORB 944	6239 4,0% UV10407	3,5% UV10407 7,0 % ABC-5000	
14-6	weiß	55,9% SURLYN 1705-1 18,7% RE- GALITE T-1140 25,0% TI-PURE R105 <sup>11</sup> 0,4% CHI- MASSORB 944	72,0% BYNEL 3101 24,0% MA- CROMELT 6239 4,0% UV10407	74,3% NUCREL 1202HC 9,2 % MA- CROMELT 6239 3,7% UV10407 4,6 % ABC-5000	0,06

1. Poly(ethylen-co-methacrylsäure), Dupont Packaging
2. Kohlenwasserstoffharz, Hercules Resins
3. Gehinderter Amin-Lichtstabilisator, Ciba Specialty Chemicals
4. Säure/Acrylat-modifiziertes Poly(ethylen-co-vinylacetat), Dupont Packaging
5. Polyamidharz, Henkel
6. Lichtstabilisatorkonzentrat, Ampecet Corp.
7. Kohlenmonoxid-modifiziertes Poly(ethylen-co-vinylacetat), E. I. DuPont de Nemours and Co.
8. Antiblockiermittel, Polyfil Corp.
9. Rußkonzentrat, PolyOne Corp.
10. Ionomer auf Basis von Poly(ethylen-co-methacrylsäure), Dupont Packaging
11. TiO<sub>2</sub>-Pigment, E. I. DuPont de Nemours and Co.

**[0131]** Bei jeder Filmprobe wurde eine Reihe von Leistungscharakteristika bewertet. Zwei Weich-PVC-Filme

(als Filme "PVC-1" und "PVC-2" bezeichnet), die derzeit in Automobilanwendungen eingesetzt werden und jeweilige Filmdicken von 0,05 mm und 0,09 mm hatten, wurden in ähnlicher Weise bewertet. Der Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung wurden mit einem Testgerät für Zugkraft bis zum Bruch ähnlich demjenigen gemessen, das in Beispiel 2 verwendet wurde. Das Zugtestgerät wurde jedoch mit einer reduzierten Traversengeschwindigkeit von 152,4 mm/Min (300%/Min anstelle von 600%/Min) nach 1% Formänderung und bis zum Versagen der Probe betrieben. Die Restspannung wurde mit einem Spannungsrelaxationstest ähnlich demjenigen, der in Beispiel 2 verwendet wurde, gemessen. Die Spannung der Filmproben wurden jedoch nach einer Dehnung von 10% anstelle von 100% relaxiert, und es wurde eine Traversengeschwindigkeit von 152,4 mm/Min anstelle von 305 mm/Min verwendet.

**[0132]** In der folgenden Tabelle VI sind die Versuchsnummer, Filmdicke, der Elastizitätsmodul, die Bruchdehnung und die Restspannung für jedes Material angegeben.

TABELLE VI

Versuch Nr.	Filmdicke	Zugtest				Spannungsrelaxation	
		Elastizitätsmodul (MPa)		Bruchdehnung, %		Restspannung (MPa)	
		MD	TD	MD	TD	MD	TD
14-1	2,4	268	274	373	364	4,69	4,18
14-2	2,4	248	281	338	385	4,50	4,15
14-3	2,4	260	237	300	371	5,73	5,65
14-4	4,0	246	230	422	378	4,46	4,49
14-5	4,0	285	249	362	348	4,73	4,32
14-6	2,4	352	340	212	224	6,30	5,64
PVC-1	2,4	620	620	152	152	7,83	7,83
PVC-2	4,0	756	756	242	242	–	–

BEISPIEL 15

**[0133]** Ein Polyolefin (EXACT™ 3024, Exxon Chemical Products) und ein Kohlenwasserstoffharz (REGALITE™ V3120, Hercules, Inc.) wurden in ausgewählten Anteilen mit einem BRABENDER-Mischkopf gemischt, um individuelle Gemische zu formulieren, die 0%, 10%, 30% oder 50% Kohlenwasserstoffharz enthielten. Dann wurde jedes Gemisch gepresst und gequench, um einen transparenten homogenen Film zwischen 0,2 und 0,4 mm Dicke zu bilden.

**[0134]** Die Formänderungserholung wurde bei jedem der Gemische ungefähr vier Stunden und zwei Tage nach Bildung des Gemisches charakterisiert. Sowohl bei den Vierstundenintervall als auch bei dem 2 Tages-Intervall wurden drei 10 mm breite mal ungefähr 150 mm lange Teststreifen aus jedem Film geschnitten. Auf jeden Teststreifen wurden 50 mm voneinander entfernte Bezugslinien gezeichnet. Die Teststreifen wurden in den Testgreifern eines mechanischen Zugtestgeräts (SINTECH™, MTS Systems Corp.) angeordnet, dessen Testgreifer auf 60 mm Abstand eingestellt worden waren, so dass sich die Bezugslinien im gleichen Abstand von dem nächstgelegenen Testgreifer befanden. Auf jeden Teststreifen wurde mit einer Traversengeschwindigkeit von 1000 mm/Min eine Dehnung von 100% ausgeübt. Die Teststreifen wurde unmittelbar nach der Dehnung von den Testgreifern entfernt und in nicht festgehaltenem Zustand bei Raumtemperatur relaxieren gelassen. Nach 5 Minuten Relaxierung wurde der Abstand L zwischen den Bezugsmarkierungen aufgezeichnet. Die drei Teststreifenmessungen für jedes Gemisch wurden gemittelt, und die Formänderungserholung wurde gemäß der Formel % Formänderungserholung =  $100\% \times (100 - L)/50$  berechnet. In Tabelle VII sind die Versuchsnummer, % Polyolefin/% Kohlenwasserstoffharz und die berechneten Formänderungserholungswerte vier Stunden und zwei Tage nach der Bildung des Gemisches angegeben.

TABELLE VII

Versuch Nr.	Polyolefin/% Kohlenwasserstoffharz	vier Stunden Formänderungserholung, %	Zwei Tage Formänderungserholung, %
15-1	100/0	56,7	58,0
15-2	90/10	72,0	58,0
15-3	70/30	64,6	39,3
15-4	50/50	18,7	2,7

**[0135]** Bei diesen Proben zeigten somit die nicht orientierten Filme der Versuche Nr. 15-1 bis 15-3 anfangs mehr als 50% Formänderungserholung, und der Film aus Versuch Nr. 15-4 zeigte anfangs weniger als 50% Formänderungserholung. Wenn die Filme jedoch zwei Tage altern gelassen wurden, bevor die physikalischen Eigenschaften gemessen wurden, zeigten die Filme der Versuche Nr. 15-3 und 15-4 weniger als 50% Formänderungserholung. Diese Formänderungserholungswerte sollten nach weitere Alterung weiter absinken, wenn auch mit einer reduzierten Veränderungsgeschwindigkeit.

**[0136]** In der japanischen veröffentlichten Patentanmeldung Nr. HEI 2000-273250 sind in Tabelle II mehrere nicht-orientierte gemischte Filme wiedergegeben, und in Tabelle III sind mehrere nicht-orientierte Vergleichsfilme angegeben. Die Zeitverzögerung zwischen Filmherstellung und der Messung der physikalischen Eigenschaft, soweit vorhanden, war nicht angegeben. Von diesen gezeigten Filmen wurde angegeben, dass sie 5 Minuten-"elastische Erholungs"-Werte (berechnet nach der Formel "elastische Erholung (%) =  $((L1 - 50)/50 \times 100$ ", wobei L1 der Abstand zwischen den Bezugsindikatorlinien 5 Minuten nach dem Loslassen war) von 13,2 bis 38,5 in Maschinenrichtung und 13,4 bis 39,5 in Querrichtung hatten. Wenn diese Werte nach der oben gezeigten Formel in Formänderungserholungswerte umgerechnet werden, hatten die in HEI-2000-273250 angegebenen Filme Formänderungserholungswerte von 61,5 bis 86,8 in Maschinenrichtung und 60,5 bis 86,6 in Querrichtung. Diese angegebenen Filme waren somit elastomere Filme wie bereits definiert.

## BEISPIEL 16

**[0137]** Ein Polyolefin (ATTANE™ 4404, Dow Chemical Co.) und ein Kohlenwasserstoffharz (REGALITE™ V3120, Hercules, Inc.) wurden nach dem Verfahren von Beispiel 15 in ausgewählten Anteilen mit einem BRABENDER-Mischkopf gemischt, um individuelle Gemische zu formulieren, die 0%, 20%, 25% oder 30% Kohlenwasserstoffharz enthielten. Dann wurde jedes Gemisch gepresst und gequench, um einen transparenten homogenen Film zwischen 0,2 und 0,4 mm Dicke zu bilden. Die  $T_g$  von jedem der Filme wurde nach dem Verfahren von Beispiel 1 bewertet. Die Kurven **261**, **262**, **263** und **264** in [Fig. 24](#) zeigen die resultierenden Kurven der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA), die  $\tan \delta$  gegen Temperatur für 100% Polyolefin (Kurve **261**) und für Gemische illustrieren, die 20%, 25% beziehungsweise 30% Kohlenwasserstoffharz enthalten (Kurven **262**, **263** beziehungsweise **264**). Das reine Polyolefin zeigte zwei  $\tan \delta$ -Peaks, was die Existenz von Phasentrennung nahe legt. Wenn eine zunehmende Menge an Kohlenwasserstoffharz zu dem Polyolefin gegeben wurde, fielen die beiden  $\tan \delta$ -Peaks zu einem einzigen symmetrischen Peak zusammen, was verbesserte optische Eigenschaften und verminderte Trübung des resultierenden Films zeigt. Das Kohlenwasserstoffharz kann somit als Verträglichmacher wirken und die Phasentrennung inhibieren.

**[0138]** Fachleuten ergeben sich zahlreiche Modifikationen und Abänderungen dieser Erfindung, und somit sollte diese Erfindung nicht auf die hier beschriebenen veranschaulichenden Beispiele beschränkt werden.

## IN DER BESCHREIBUNG ZITIERT DRUCKSCHRIFTEN

**[0139]** Diese Liste von Druckschriften, die die Anmelderin angegeben hat, dient nur der Bequemlichkeit des Lesers. Sie bildet keinen Teil des Europäischen Patentdokuments. Obwohl bei der Zusammenstellung der Referenzen mit großer Sorgfalt vorgegangen wurde, können Fehler oder Auslassungen nicht ausgeschlossen werden, und das EPA übernimmt in dieser Hinsicht keine Verantwortung.

## In der Beschreibung zitierte Patentdokumente

**[0140]**

- US-A-3,278,646 [0005]
- US-A-3,361,849 [0005]
- US-A-3,666,836 [0005]
- US-A-4,032,493 [0005]
- US-A-4,289,831 [0005]
- US-A-4,394,235 [0005]
- US-A-5,091,237 [0005]
- US-A-5,128,183 [0005]
- US-A-5,212,009 [0005]
- US-A-5,213,744 [0005]
  
- US-A-5,246,659 [0005]
- US-A-5,290,635 [0005]
- US-A-5,451,455 [0005]
- US-A-5,543,223 [0005]
- US-A-5,560,948 [0005]
- US-A-5,777,055 [0005]
- EP-B1-0 681 914 [0005]
- US-A-5,085,943 [0005]
- WO-A-9838041 [0005]
  
- WO-A-992331 [0005]
- WO-A-9951432 [0005]
- EP-A1-0 763 422 [0005]
- US-A-4,115,620 [0006]
- US-A-5,171,628 A [0006]
- EP-A3-0 399 792 [0006]
- US-A-3,341,626 [0007]
- US-A-3,983,206 [0007]
- US-A-4,048,376 [0007]
  
- US-A-4,081,415 [0007]
- US-A-4,279,659 [0007]
- US-A-4,999,231 [0007]
- US-A-4,692,370 [0007]
- US-A-5,047,462 [0007]
- US-A-5,248,719 [0007]
- US-A-5,472,764 [0007]
- EP-A2-0 557 593 [0007]
- US-A-5,112,674 [0008]
- US-A-5,132,074 [0008]
- US-A-5,460,861 [0008]
  
- US-A-2,326,634, Gebhard [0042]
- US-A-2,354,018, Heltzer [0042]
- US-A-2,354,048, Palmquist [0042]
- US-A-2,354,049, Palmquist [0042]
- US-A-2,379,702, Gebhard [0042]
- US-A-2,379,741, Palmquist [0042]
- US-A-2,407,680, Palmquist [0042]
- US-A-3,551,025, Bingham [0042]
- US-A-3,795,435, Schwab [0042]
- US-A-4,530,859, Grunzinger, Jr [0042]
- US-A-4,664,966, Bailey [0042]
- US-A-4,950,525, Bailey [0042]
- US-A-5,064,272, Bailey [0042]
- US-A-5,882,771, Klein [0042]
- US-A-3,190,178, McKenzie [0042]
- US-A-4,025,159, McGrath [0042]
- US-A-4,663,213, Bailey [0042]
- US-A-5,069,964, Tolliver [0042]
- US-A-5,714,223, Arald [0042]
- US-A-5,812,316, Ochi [0042]
- US-A-5,784,198, Nagaoka [0042]
- US-A-5,138,488, Szczech [0042]
- US-A-5,450,235, Smith [0042]
- US-A-5,614,286, Bacon [0042]
- US-A-5,691,846, Benson [0042]
- US-A-5,706,132, Nestegard [0042]
- US-A-5754338, Wilson [0042]
- US-A-5914812, Benson [0042]
- WO-A-09783356 [0054]
- WO 9928128 [0082]
- US-A-3,565,985, Schrenk [0082]
- US-A-5,427,842, Bland [0082]
- US-A-5,589,122, Leonard [0082]
- US-A-5,599,602, Leonard [0082]
- US-A-5,660,922, Herridge [0082]
- US-A-5,389,324 [0082]
- JP 2000273250 A [0136]
- WO-A-2000273250 [0106]

**[0141]** In der Beschreibung zitierte Literatur, die keine Patentliteratur ist

- F. RODRIGUEZ. Principles of Polymer Systems. McGraw Hill, 1970, 199 [0058]
- Atactic polymers. Hawley's Condensed Chemical [0060]
- Syndiotactic polymers. Hawley's Condensed Chemical [0060]

Schlüssel zu den Figuren

Figuren:

**Fig. 11**

Temp [°C] = Temperatur [°C]

Tan d = Tan d

[Fig. 11a](#)

Temp [°C] = Temperatur [°C]  
Tan d = Tan d

[Fig. 12](#)

Storage Modulus, E' (Pa) = Speichermodul, E' (Pa)  
Temp [°C] = Temperatur [°C]

[Fig. 12a](#)

Storage Modulus, E'(Pa) = Speichermodul, E'(Pa)  
Temp [°C] = Temperatur [°C]

[Fig. 13](#)

Tensile Modulus, MPA = Zugmodul, MPA  
cast film = Gießfilm  
Stretch Ratio, MD × TD = Reckverhältnis, MD × TD

[Fig. 14](#)

Deformation Index = Verformungsindex  
cast film = Gießfilm  
Stretch Ratio, MD × TD = Reckverhältnis, MD × TD

[Fig. 14a](#)

Stress (MPa) = Spannung (MPa)  
% Strain (%) = % Formänderung (%)

[Fig. 15](#)

Residual Stress @ 60 sec, MPa = Restspannung nach 60 s, MPa  
cast film = Gießfilm  
Stretch Ratio, MD × TD = Reckverhältnis, MD × TD

[Fig. 16](#)

Strain Recovery (24 hour), % = Formänderungserholung (24 Stunden), %  
cast film = Gießfilm  
Stretch Ratio, MD × TD = Reckverhältnis, MD × TD

[Fig. 17](#)

Tensile Modulus, MPa = Zugmodul, MPa  
Tackifier Content (Core Layer), wt% = Klebrigmachergehalt (Kernschicht), Gew.-%

[Fig. 18](#)

Deformation Index = Verformungsindex  
Tackifier Content (Core Layer), wt% = Klebrigmachergehalt (Kernschicht), Gew.-%

[Fig. 19](#)

Residual Stress @ 60 sec. MPa = Restspannung nach 60 s, MPa  
Tackifier Content (Core Layer), wt% = Klebrigmachergehalt (Kernschicht), Gew.-%

[Fig. 20](#)

Strain Recovery (24 hour), % = Formänderungserholung (24 Stunden), %  
Tackifier Content (Core Layer), wt% = Klebrigmachergehalt (Kernschicht), Gew.-%

[Fig. 21](#)

Storage Modulus, E'(Pa) = Speichermodul, E'(Pa)  
Temp [°C] = Temperatur [°C]  
tan δ = Tanδ

[Fig. 22](#)

Δ60° Gloss = Δ60° Glanz

[Fig. 23](#)

ΔColor = ΔFarbe

[Fig. 24](#)

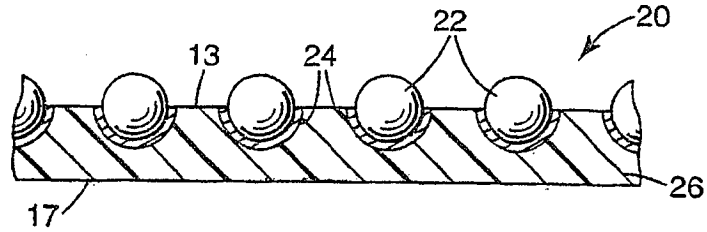
Tanδ = Tanδ  
Temp [°C] = Temperatur [°C]

### Patentansprüche

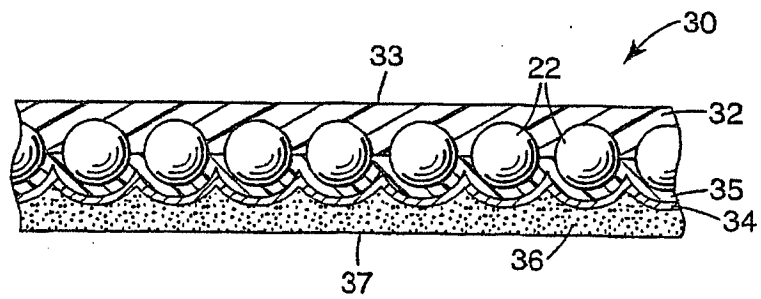
1. Retroreflektierender Gegenstand, umfassend mehrere retroreflektierende Elemente und einen Film, umfassend ein Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz, wobei das Polyolefin semikristallin ist und einen geeigneten Kristallinitätsgrad und ein geeignetes Molekulargewicht hat, oder das Polyolefin amorph ist und ein ausreichend hohes Molekulargewicht hat, und in dem Gemisch ausreichend Kohlenwasserstoffharz vorhanden ist, so dass ein aus dem Gemisch hergestellter, 0,05 bis 0,1 mm dicker Film, der mindestens 7 bis 10 Tage gealtert worden ist, einer Weich-Polyvinylchloridfilmprobe ähnlicher Stärke ähnelt, wenn er zwischen Daumen und Zeigefinger angeordnet und gebogen oder anderweitig von Hand bei Raumtemperatur befühlt wird.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die retroreflektierenden Elemente transparente Perlen oder mikrostrukturierte Prismen umfassen.
3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei der Film auch anschmiegsam, drapierbar oder in ähnlicher Weise von Hand verformbar ist.
4. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Film orientiert ist.
5. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Film einen Mehrschichtfilm mit einer oder mehreren Schichten, umfassend das Gemisch, und einer oder mehreren zusätzlichen Schichten umfasst.
6. Gegenstand nach Anspruch 5, wobei mindestens eine der zusätzlichen Schichten eine Tinte aufnehmende, Klebe- oder kratzfeste Schicht, eine an eine Schicht retroreflektiver Elemente geklebte Rezeptorschicht oder eine Glanzschicht umfasst.
7. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gegenstand nährbar, waschbar und schweißbar ist.
8. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gegenstand reflektierende Fußbekleidung, Kleidungsstücke, Sicherheitskleidung, ein Schweißband, eine Paspelierung oder Verzierung für beliebige der Genannten ist.
9. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der mindestens etwa 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.

10. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gemisch mindestens etwa 10 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
11. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gemisch mindestens etwa 20 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
12. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gemisch mindestens etwa 30 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
13. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gemisch etwa 40 bis etwa 60 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
14. Verfahren zur Herstellung eines retroreflektierenden Gegenstands nach Anspruch 1, umfassend die Schritte: Bereitstellen eines retroreflektierenden Körpers mit mehreren retroreflektierenden Elementen; Extrudieren eines Films, umfassend das Gemisch aus Polyolefin und Kohlenwasserstoffharz; und Befestigen des Films an dem retroreflektierenden Körper.
15. Verfahren nach Anspruch 14, ferner umfassend den Schritt des Formens der retroreflektierenden Elemente durch Prägen eines thermoplastischen Films.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 14 oder 15, ferner umfassend das Behandeln der Oberfläche des Films, um die Adhäsion einer Schicht retroreflektierender Elemente daran zu erhöhen.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, ferner umfassend den Schritt des Formens von einer oder mehreren zusätzlichen Schichten auf dem Film.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei mindestens eine der zusätzlichen Schichten eine Glanzschicht umfasst.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei das Gemisch mindestens etwa 5 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 19, wobei das Gemisch mindestens etwa 10 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20, wobei das Gemisch mindestens etwa 20 Gew.-% Kohlenwasserstoffharz umfasst.

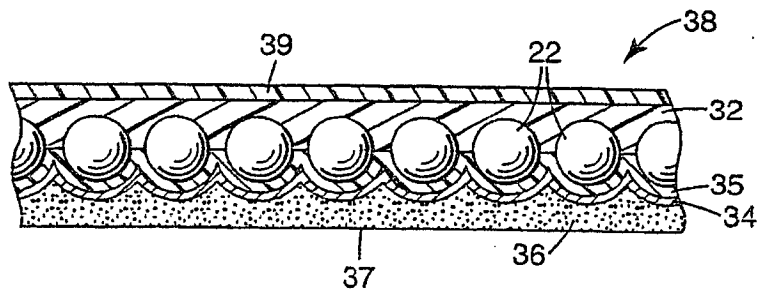
Es folgen 16 Blatt Zeichnungen



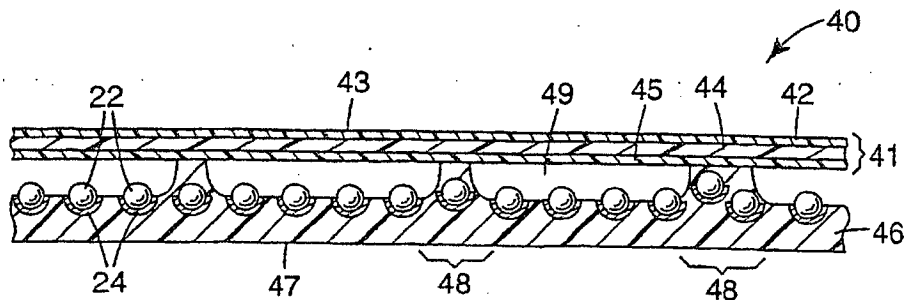
**Fig. 1**



**Fig. 2**

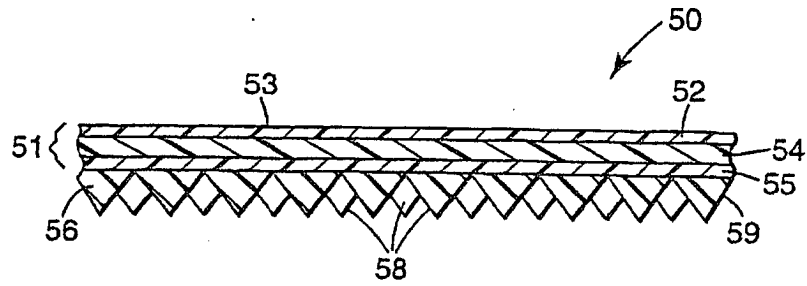


**Fig. 3**

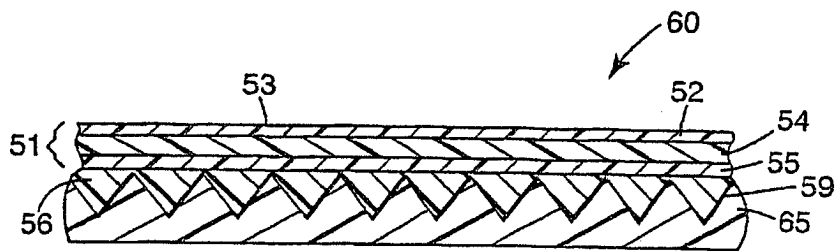


**Fig. 4**

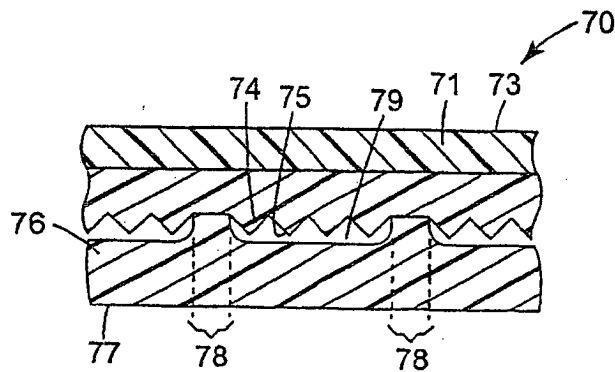




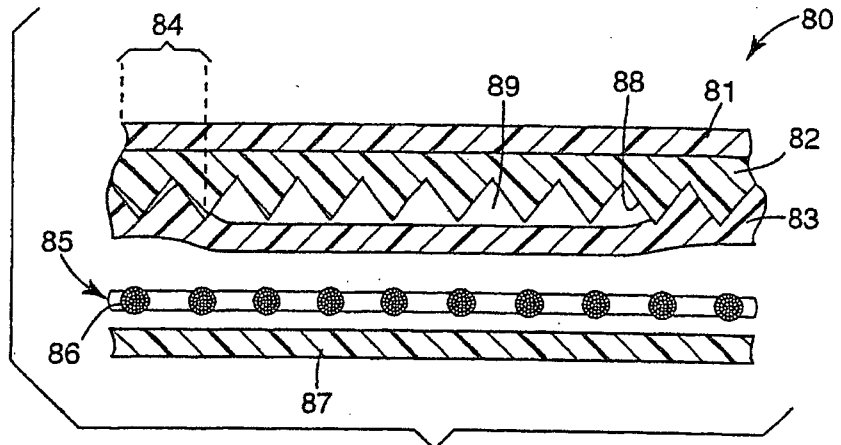
**Fig. 5**



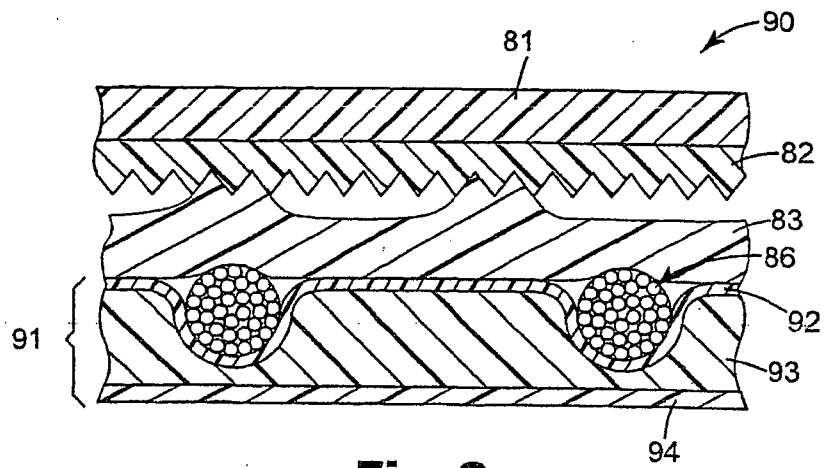
**Fig. 6**



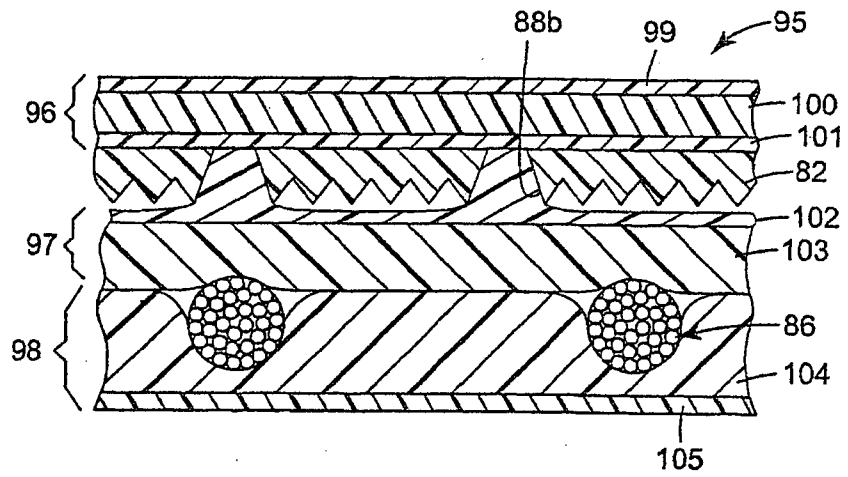
**Fig. 7**



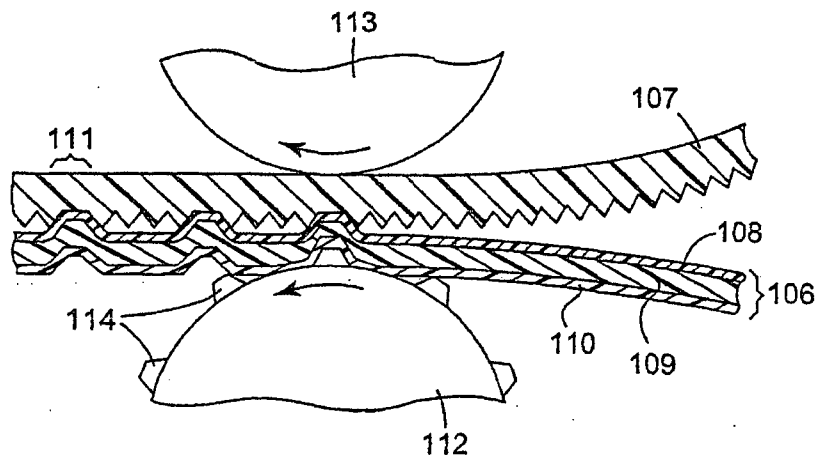
**Fig. 8**



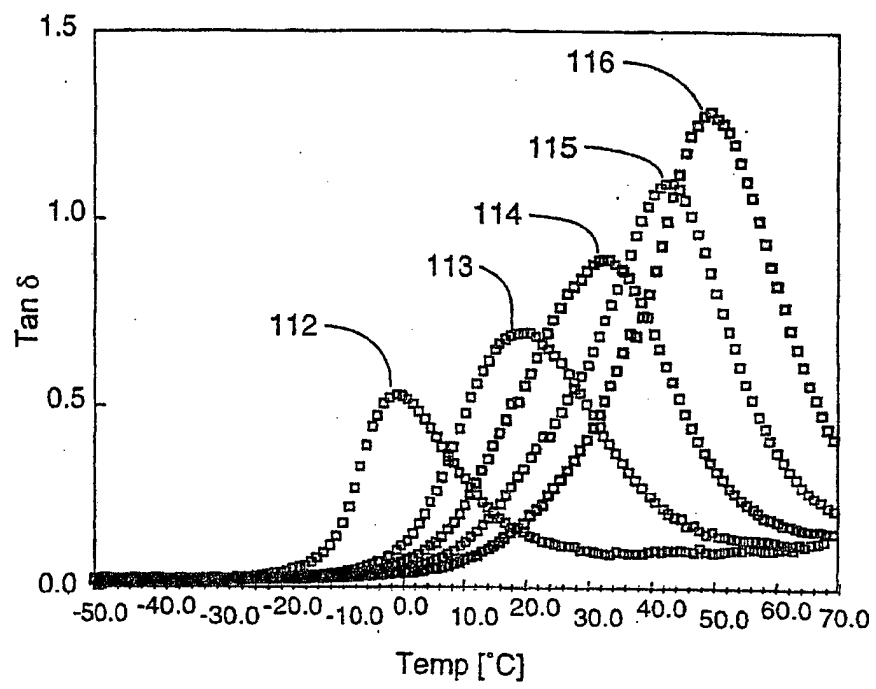
**Fig. 9a**



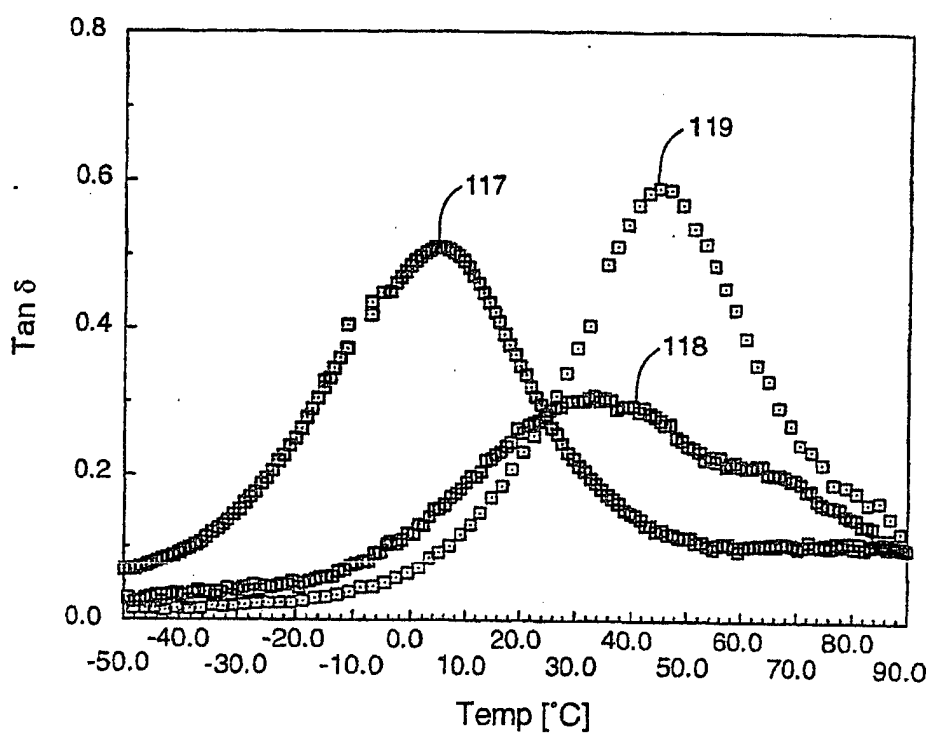
**Fig. 9b**



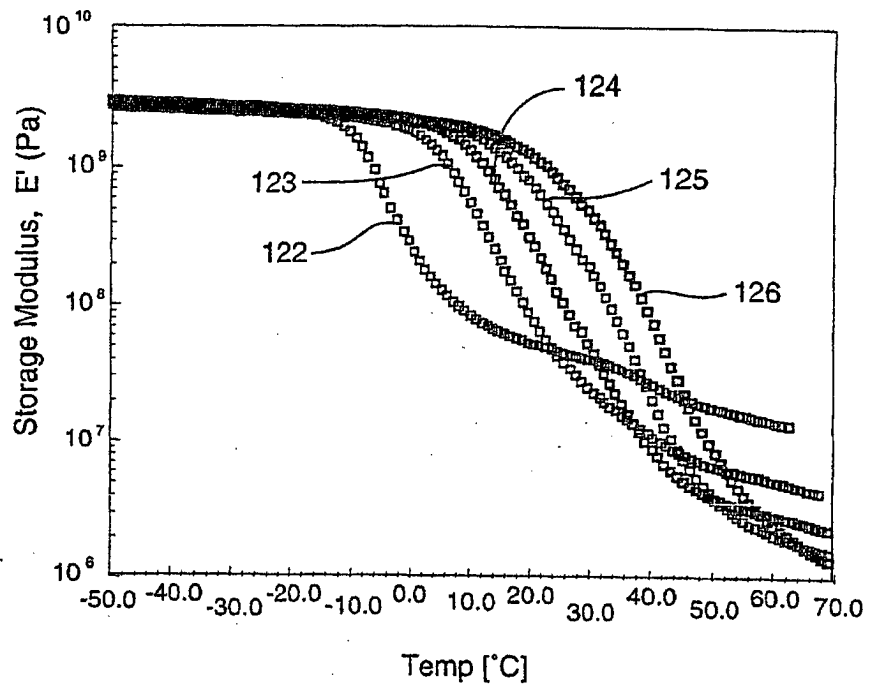
**Fig. 10**



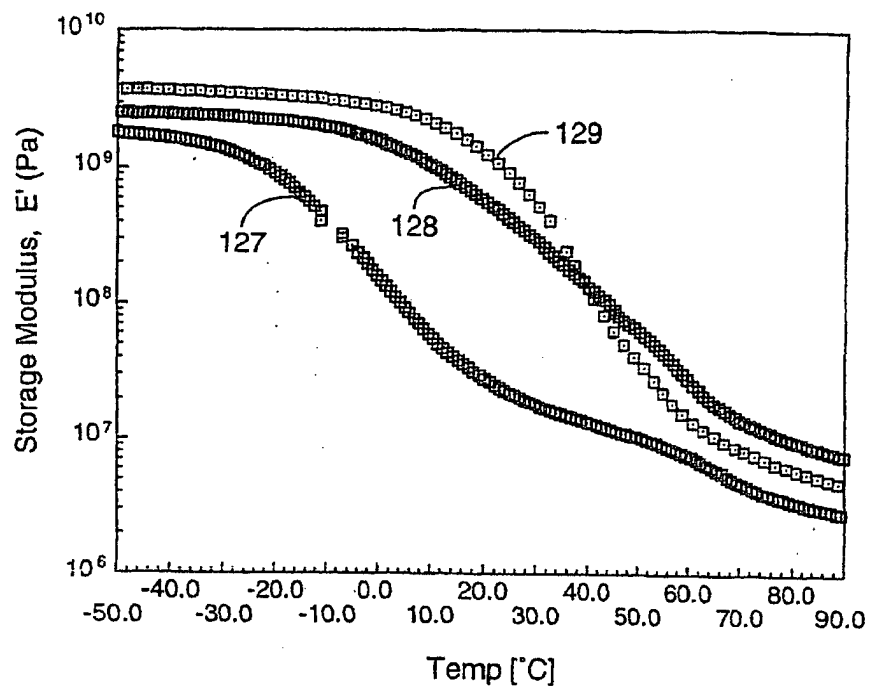
**FIG. 11**



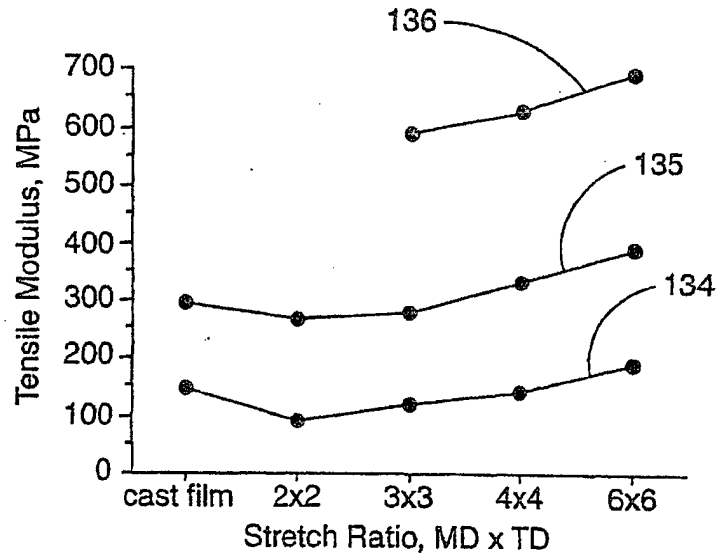
**FIG. 11a**



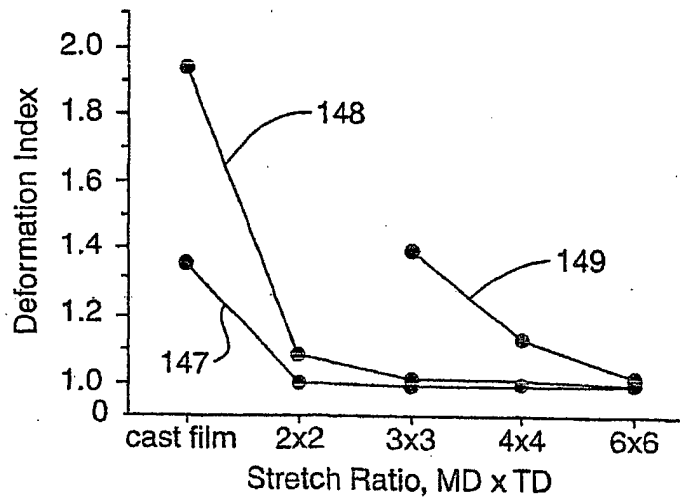
**FIG. 12**



**FIG. 12a**

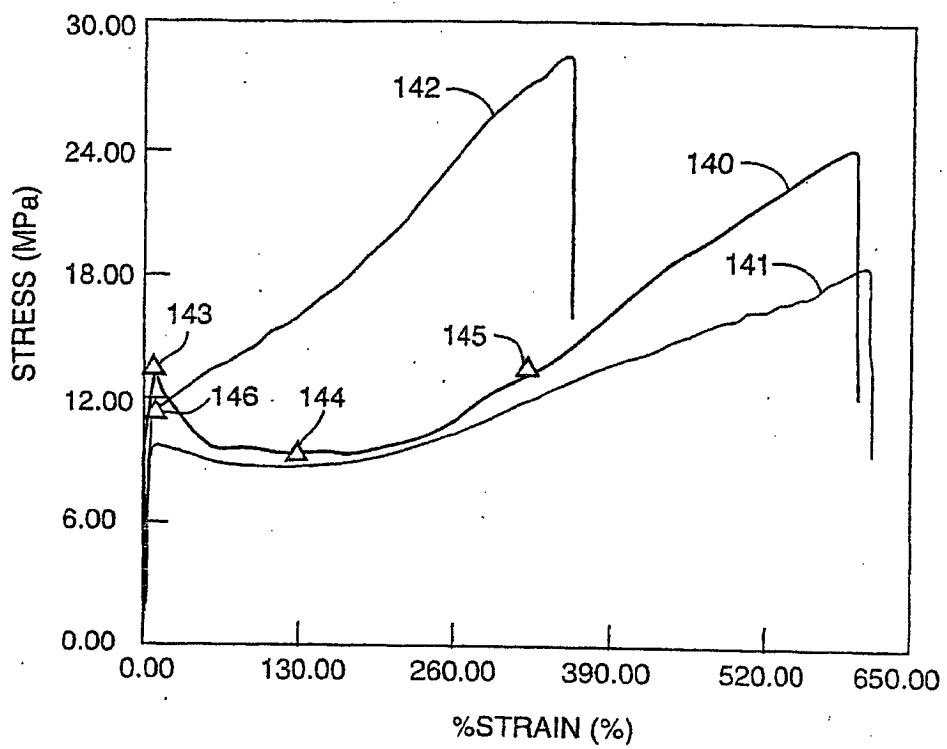


**FIG. 13**

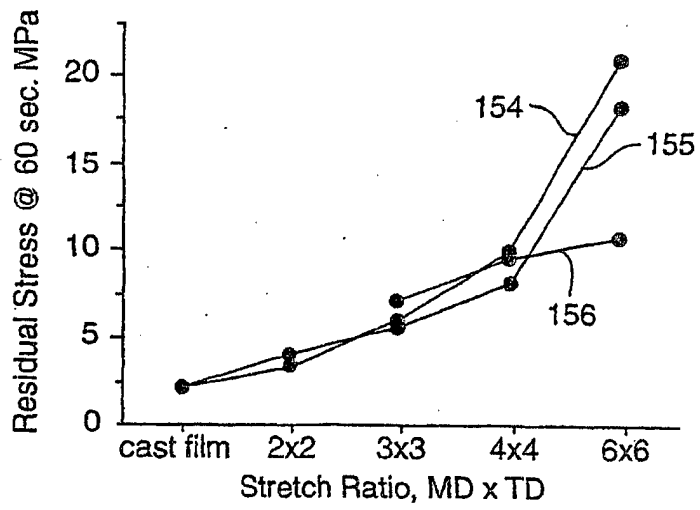


**FIG. 14**

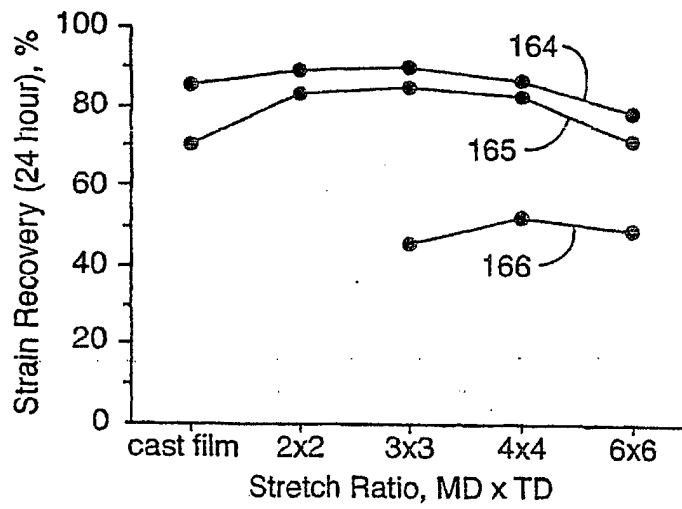




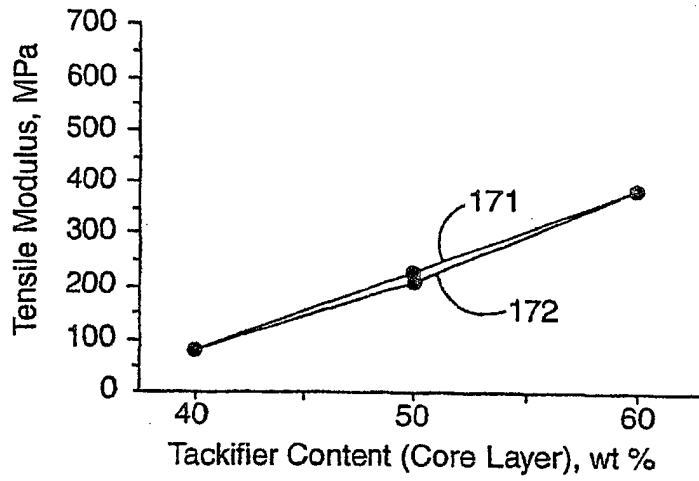
**FIG. 14a**



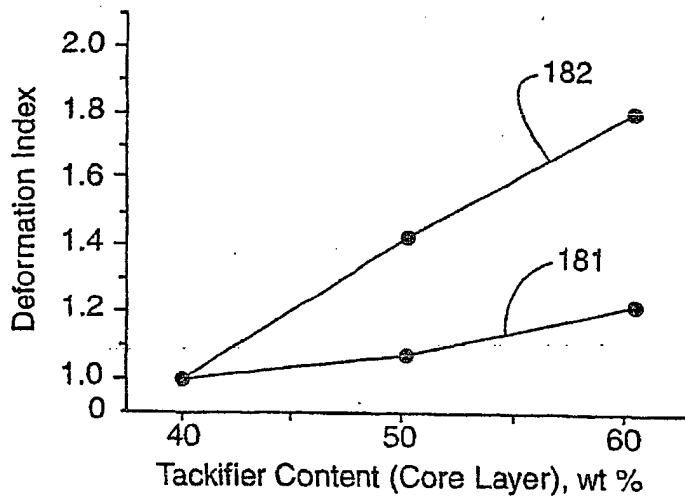
**FIG. 15**



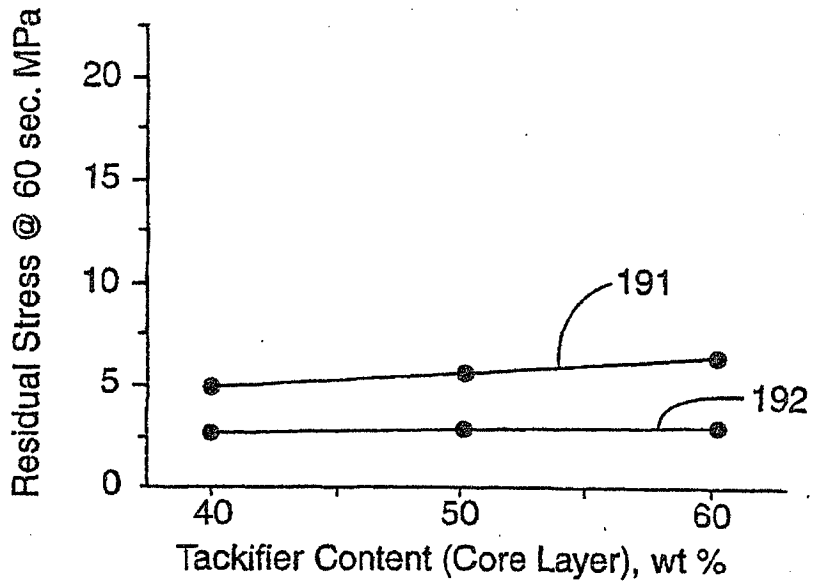
**FIG. 16**



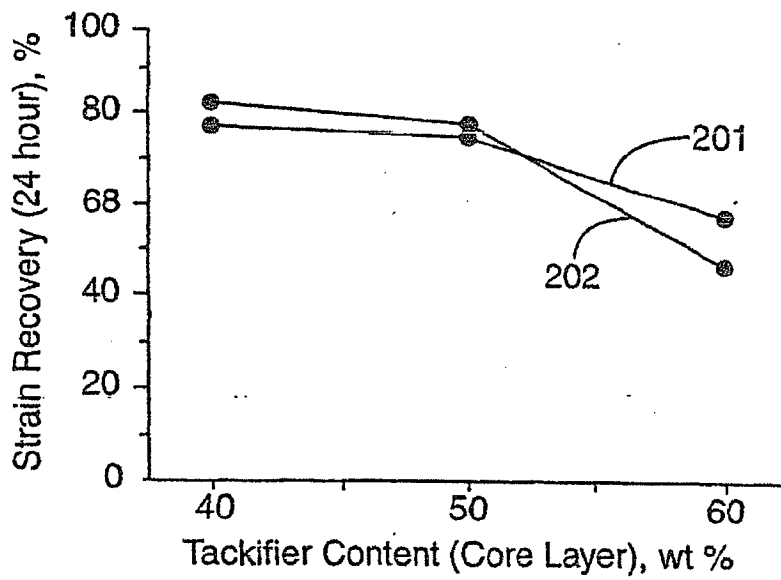
**FIG. 17**



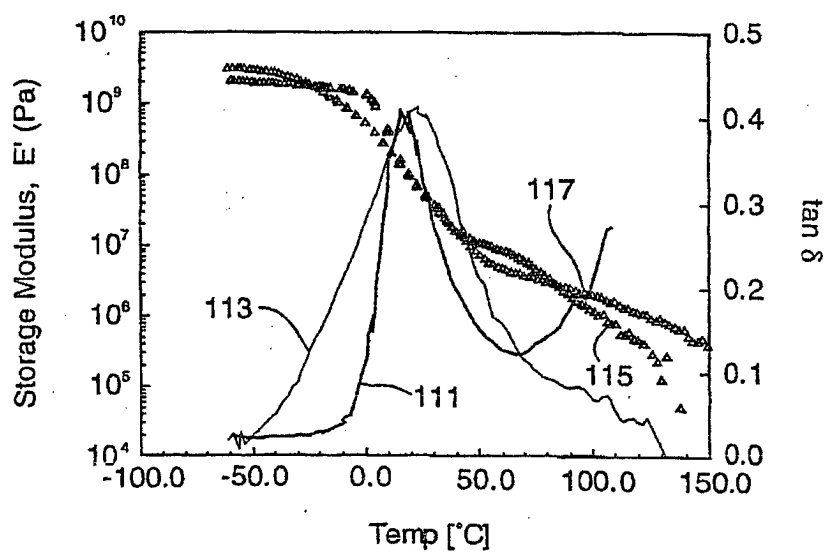
**FIG. 18**



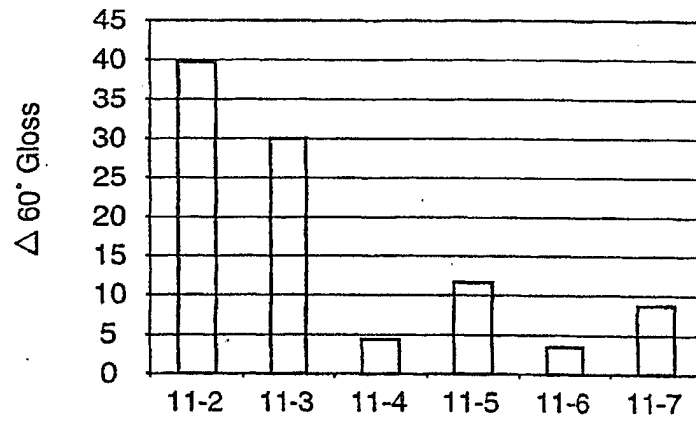
**FIG. 19**



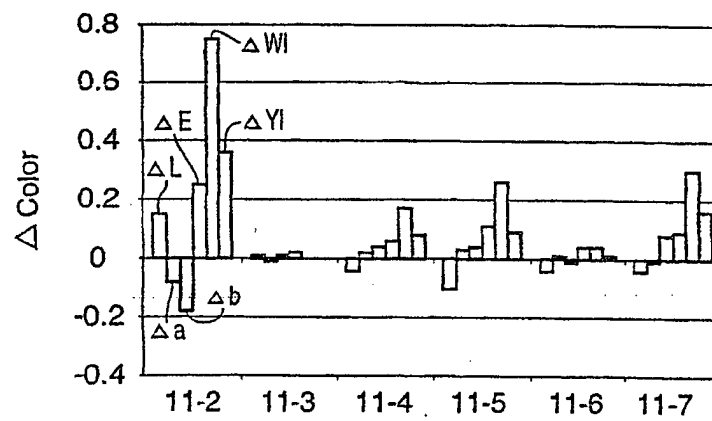
**FIG. 20**



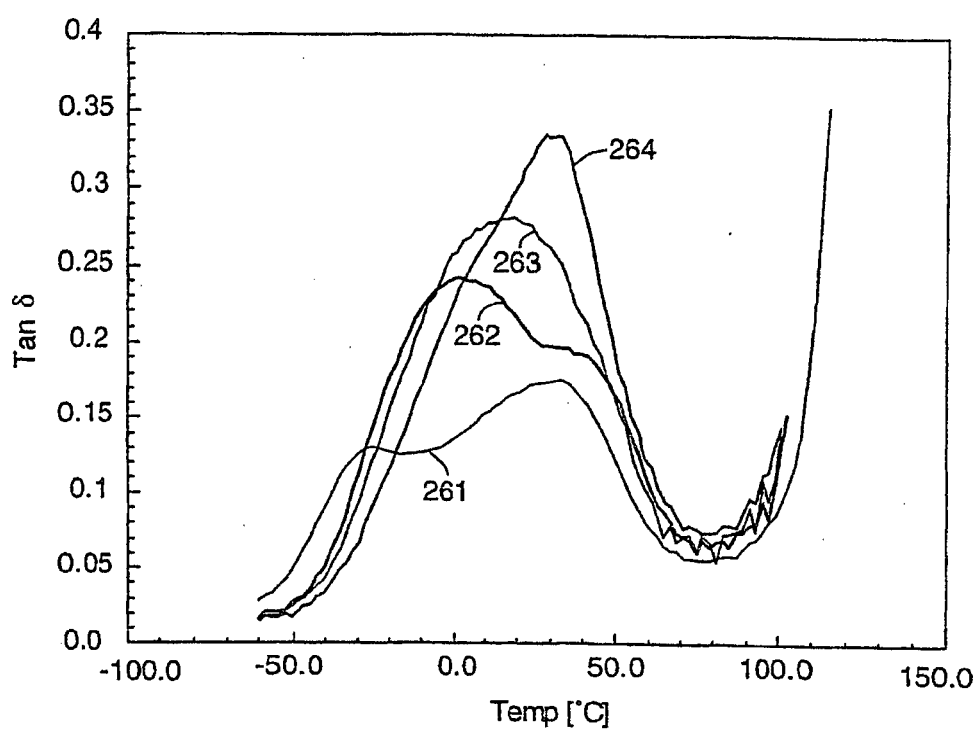
**FIG. 21**



**FIG. 22**



**FIG. 23**



**FIG. 24**