



(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 733/85

(51) Int.Cl.⁵ : **G02B 5/128**

(22) Anmeldetag: 12. 3.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1993

(45) Ausgabetag: 27.12.1993

(30) Priorität:

15. 3.1984 JP 48201/84 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

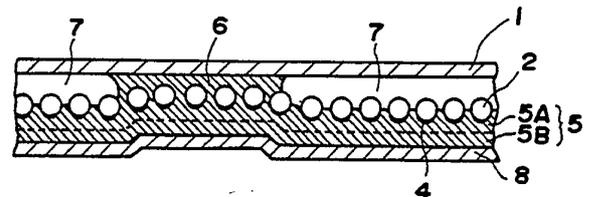
DE-AS1446847 DE-OS2706589 EP-A2 102818

(73) Patentinhaber:

SEIBU POLYMER KASEI KABUSHIKI KAISHA
TOKIO (JP).

(54) REFLEXSTOFF

(57) Bei einem Reflexstoff, bei dem Glaskügelchen (2), die auf ihrer unteren Hälfte mit einem reflektierenden metallischen Überzug (4) versehen sind, in einer Einfachschicht in einem aus zwei Schichten (5A, 5B) aus Kunststoff bestehenden Trägerfilm (5) eingebettet sind, der mit einer über den Glaskügelchen angeordneten transparenten Schutzfolie (1) aus einem im wesentlichen unorientierten Kunstharz entlang von eine Vielzahl von hermetisch abgeschlossenen Zellen (7) begrenzenden Verbindungsstegen (6) des Trägerfilms (5) luftdicht verbunden ist, stehen die Glaskügelchen (2) mit ihren überzogenen Hälften nur mit der oberen Schicht (5A) in Berührung und besteht die unmittelbar an dieselbe angrenzende untere Schicht (5B) aus einem Material mit größerer Kohäsionskraft und Gummielastizität als die obere Schicht (5A). Hiedurch besitzt der Reflexstoff einen hohen Widerstand gegen Trennung der Schutzfolie (1) und des Trägerfilms (5) selbst bei hoher Temperatur und Feuchtigkeit.



Die Erfindung bezieht sich auf einen Reflexstoff, bei dem in einer Einfachschicht angeordnete Glaskügelchen, die auf ihrer unteren Hälfte mit einem reflektierenden metallischen Überzug versehen sind, mit im wesentlichen dieser unteren reflektierenden Hälfte in einem aus zumindest zwei Schichten aus Kunststoff bestehenden Trägerfilm eingebettet sind, wobei der Trägerfilm mit einer über den nicht überzogenen Hälften der Glaskügelchen angeordneten transparenten Schutzfolie aus einem im wesentlichen unorientierten Kunstharz entlang von eine Vielzahl von hermetisch abgeschlossenen Zellen begrenzenden Verbindungsstegen luftdicht verbunden ist, die durch teilweise Warmverformung des Trägerfilms gebildet sind.

Reflexstoffe, die einfallendes Licht in Richtung des Einfallendes reflektieren, werden für verschiedene Zwecke, wie für Verkehrszeichen und Kraftfahrzeug-Kennzeichentafeln in großem Ausmaß verwendet.

Einer der Faktoren, der die erwünschten Reflexionseigenschaften des Reflexstoffes bestimmt, sind die Winkelverhältnisse. Mit steigendem Einfallswinkel auf die Reflexstoffoberfläche nimmt die Intensität des reflektierten Lichtes im Vergleich zur Intensität des einfallenden Lichtes ab. Es ist aber erstrebenswert, daß das Ausmaß der Abnahme des reflektierten Lichtes klein ist, was bedeutet, daß die Winkelverhältnisse gut sein sollen.

Bei dem in Fig. 1 gezeigten, in der Vergangenheit oft verwendeten Reflexstoff fallen Lichtstrahlen (a, b) in Glaskügelchen (2) ein, die mit einer transparenten Schutzfolie (1) in Berührung stehen, durchlaufen die Glaskügelchen (2) sowie eine transparente Fokussierungsschicht (3), die mit gewisser Dicke unter den Glaskügelchen (2) aufgebracht ist, und treffen auf einen reflektierenden metallischen Überzug (4), der von einem unter der Fokussierungsschicht (3) befindlichen Trägerfilm (5) getragen ist, und werden vom Überzug (4) reflektiert.

Die transparente Fokussierungsschicht (3) sollte mit gleichmäßiger Dicke als Überzug derart aufgebracht sein, daß sie konzentrisch zu den Glaskügelchen (2) eine teilweise sphärische Umhüllung bildet. Wenn z. B. die Dicke der Fokussierungsschicht (3) in der Richtung, in der der Lichtstrahl (a) mit einem Einfallswinkel von 4° einfällt, derart ist, daß das einfallende Licht auf dem metallischen Überzug (4) fokussiert wird, wogegen die Dicke der Fokussierungsschicht (3) in der Richtung, in der der Lichtstrahl (b) mit einem Einfallswinkel von 30° einfällt, größer ist, so wird das einfallende Licht (b) an einem Punkt innerhalb der Fokussierungsschicht (3) fokussiert und vom metallischen Überzug (4) diffus reflektiert, wodurch die Winkelverhältnisse der Reflexion verzerrt werden.

Da aber die Fokussierungsschicht (3) ein dünner Belag von etwa 10 bis 20 μm ist, der normalerweise durch Aufbringen eines Überzuges vom Lösungsmitteltyp gebildet wird, neigt die Oberfläche des Überzugsmaterials infolge der Oberflächenspannung dazu, flach zu werden, wodurch es äußerst schwierig ist, die Oberfläche der Fokussierungsschicht (3) mit dem metallischen Überzug (4) derart in Berührung zu bringen, daß sie eine zu den Glaskügelchen (2) konzentrische, teilweise sphärische Umhüllung bildet.

Vor einiger Zeit wurde auch ein Reflexstoff der Art, die allgemein "Kapseltyp" genannt wird, vorgeschlagen, um die Nachteile des vorstehend beschriebenen Typs Reflexstoff zu überwinden.

Der Reflexstoff vom Kapseltyp hat einen Aufbau, der in Fig. 2 und 3 dargestellt ist, und bei dem ein metallischer Überzug (4) unmittelbar an den unteren Hälften der Glaskügelchen (2) vorgesehen ist, die im Abstand unter einer transparenten Schutzfolie (1) angeordnet sind, wobei einzelne, hermetisch abgeschlossene kleine Zellen (7) zwischen den Glaskügelchen (2) und der Schutzfolie (1) gebildet sind; unter dem metallischen Überzug (4) liegt ein Trägerfilm (5), in dessen oberem Bereich die unteren Hälften der Glaskügelchen (2) eingebettet sind und der mit der über den Glaskügelchen (2) liegenden Schutzfolie (1) über Verbindungsstege (6) vertikal verbunden ist, die in Form eines in Draufsicht kontinuierlichen Netzwerkes die Fläche des Reflexstoffes in hermetisch abgeschlossene Zellen (7) teilen.

Dieser Aufbau macht die in Fig. 1 gezeigte Fokussierungsschicht (3) entbehrlich, so daß es nicht mehr nötig ist, eine gleichmäßige Dicke der Fokussierungsschicht (3) einzuhalten. Dies trägt in bemerkenswerter Weise zur Verbesserung der Winkelverhältnisse des Reflexstoffes bei.

Ein typisches Beispiel eines Reflexstoffes vom Kapseltyp ist der DE-AS 1 446 847 entnehmbar. Der Aufbau und das Herstellungsverfahren dieses Reflexstoffes kann unter Bezug auf Fig. 2 folgendermaßen zusammengefaßt werden: Zunächst werden die oberen Hälften der Glaskügelchen (2) provisorisch in eine (nicht gezeigte) Unterlage eingebettet, und auf die unteren Hälften der Glaskügelchen (2) sowie die von diesen nicht eingenommene Oberfläche der Unterlage wird eine thermoplastische, filmbildende Bindemittelschicht (9) aufgewalzt, wonach ein metallischer Überzug (4, 4') aufgedampft wird. Danach wird der metallische Überzug (4, 4') mit einem Trägerfilm (5) aus einem thermoplastischen Polymer überzogen und unter dem Trägerfilm (5) eine wärmebeständige Folie (8) aufgebracht, die seine Unterseite abdeckt. Sodann wird die provisorische Unterlage an der gegenüberliegenden Seite abgezogen, wobei die Glaskügelchen (2) mittels der Bindemittelschicht (9) miteinander verbunden bleiben, und eine zweiachsig orientierte transparente Schutzfolie (1) auf die oberen Hälften der freiliegenden Glaskügelchen (2) aufgelegt, das Laminat wird erhitzt und an der Seite der wärmebeständigen Folie (8) mit einer Druckwalze oder -tafel mit einem Netzwerk erhabener Rippen gemäß Fig. 3 oder einem Gitterwerk zur Bildung der abgeschlossenen Zellen (7) gepreßt. Der Trägerfilm (5) schmilzt teilweise und gelangt mit der transparenten Schutzfolie (1) in Berührung, wodurch die Verbindungsstege (6) nach dem Muster der Druckwalze bzw. -tafel geschaffen werden, welche die abgeschlossenen kleinen Zellen (7) begrenzen.

Obwohl der Aufbau, bei dem die Netzwerkverbindung zwischen der Schutzfolie (1) und dem Trägerfilm (5) über die Verbindungsstege (6) unter Ausnutzung des Trägerfilms (5) selbst ohne Verwendung eines eigenen Verbindungsmaterials von Vorteil ist, müssen nichtsdestoweniger das Material und die mechanische Struktur des Trägerfilms (5) nicht nur ausreichende Festigkeit und Biegsamkeit, sondern auch die für das Haften nötigen Eigenschaften besitzen, u. zw. ausreichende Kohäsionskraft im Material selbst und ausreichende Adhäsionskraft bezüglich der Schutzfolie (1).

Die Auswahl des geeigneten Materials zur Verwirklichung des Reflexstoffes in anwendbarer Form erfordert außer allgemeinen Kenntnissen über Klebstoffe viele Versuche und Studien. Gemäß dem oben erläuterten Stand der Technik wird z. B. die Kombination eines thermoplastischen Polymethylmethacrylates für den Trägerfilm (5) und eines zweiachsig orientierten Polymethylmethacrylates für die Schutzfolie (1) gewählt.

Allerdings hat dieser bekannte Reflexstoff einige Nachteile. Einer davon ist der, daß die Verbindungsstellen des Reflexstoffes infolge verschiedener äußerer Einflüsse zerstört werden können. In der US-PS 4 025 159 ist angegeben, daß der oben beschriebene bekannte, aus einem thermoplastischen Polymer bestehende Reflexstoff hinsichtlich seiner Dauerfestigkeit unzureichend ist.

Obwohl in der DE-AS 1 446 847 allgemein ausgeführt ist, daß wärmehärtbare Polymere vom Heißschmelztyp als Material für den Trägerfilm (5) verwendet werden können, fehlen Ausführungsbeispiele in dieser Druckschrift.

Wenn bei einer Variante dieses Reflexstoffes der metallische Überzug (4') auch zwischen den Glaskügelchen (2) vorhanden ist und somit ein zusammenhängendes Gebilde besteht, so erscheint der Reflexstoff dunkel.

Um zu verhindern, daß das Licht auf die obere Seite des metallischen Überzuges (4') zwischen den Glaskügelchen (2) auftrifft, wird daher in der Bindemittelschicht (9) ein Pigment, wie Rutilweiß (TiO_2) beigefügt. Auf diese Weise wird das einfallende Licht am Auftreffen auf den zwischen den Glaskügelchen (2) befindlichen metallischen Überzug (4') gehindert, wodurch der Betrag der Lichtreflexion des Reflexstoffes vermindert wird.

Die US-PS 4 025 159 betrifft einen Stand der Technik, der auf die Beseitigung des oben beschriebenen Nachteiles des der DE-AS 1 446 847 entnehmbaren Reflexstoffes gerichtet ist, d. h. der unzureichenden Lebensdauer infolge der Ausnutzung eines Teiles des Trägerfilms (5) aus einem thermoplastischen Polymer als Verbindungsstege (6) für die Schutzfolie (1).

Abweichend von den allgemeinen Angaben der DE-AS 1 446 847 lehrt diese Veröffentlichung, daß das Haften des Trägerfilms (5) an der Schutzfolie (1) durch den Einsatz einer besonders ausgewählten Zusammensetzung für das Basismaterial des Trägerfilms (5) erheblich verbessert werden kann, d. h. einer besonderen Zusammensetzung, die durch Beimischen von Zugaben wie einem monomeren Polyethylenglycol-diacrylat, 2-Cyanethylacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat, die durch Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen, Elektronenstrahlen oder Wärmestrahlen polymerisiert und gehärtet werden, zu einem Gemisch aus einem thermoplastischen Polymer auf Acrylbasis hergestellt wird.

Es wäre vorteilhaft, wenn die Adhäsion des Trägerfilms (5) an der Schutzfolie (1) durch die Anwendung des genannten besonderen Materials verbessert würde. Allerdings führt auch dieser Reflexstoff zu einigen Problemen.

Mit anderen Worten ist, obwohl dieser bekannte Reflexstoff ausreichendes Haften an der Grenzfläche zwischen dem Trägerfilm (5) und der Schutzfolie (1) zeigt, die Festigkeit der Bereiche der Verbindungsstege (6) kaum verschieden von der des Reflexstoffes, bei dem der thermoplastische Trägerfilm vorgesehen ist, und außerdem die Festigkeit innerhalb der Verbindungsstege (6) nicht in der erforderlichen Weise hinreichend.

Anhand der Fig. 2 wird deutlich, daß bei einer Schälbeanspruchung des Reflexstoffes ein Bruch nicht an der Grenzfläche (A) zwischen Trägerfilm (5) und Schutzfolie (1), sondern in einer Ebene entlang der Linie (B-B') oder einer Ebene entlang der Linie (C-C') des Verbindungssteiges (6) auftritt.

Dies ist nur als natürlich zu betrachten, wenn die Tatsache berücksichtigt wird, daß im Verbindungssteg (6), der von einem Teil des Materials des Trägerfilms (5) gebildet ist, Metallniederschläge und eine beträchtliche Anzahl Glaskügelchen (2) vorhanden sind. Außerdem kann gesagt werden, daß ein Zusatz an einem lichtempfindlichen Monomer zum Trägerfilmmaterial wegen der vom Außenlicht bewirkten Veränderungen zur Verringerung der Bruch- oder Schälfestigkeit führt.

Die Verwendung einer zweiachsig orientierten Folie als Schutzfolie (1) gemäß den betreffenden Druckschriften scheint eine ratsame Maßnahme zur Steigerung der Eigenschaften der Schutzfolie (1) im Hinblick auf Festigkeit, Durchlässigkeitswiderstand und Transparenz zu sein.

Allerdings hat sich herausgestellt, daß eine derartige Maßnahme nicht anzuraten ist.

Die Reflexstoffe nach dem vorhin erwähnten Stand der Technik zeigen nämlich bei Erwärmung eine erhebliche Schrumpfung. Wenn z. B. die in der DE-AS 1 446 847 oder der US-PS 4 025 159 beschriebenen Trägerfilmmaterialien verwendet werden, schrumpfen die Reflexstoffe in bemerkenswerter Weise, wenn sie 3 Stunden lang in der Atmosphäre auf 93 °C erwärmt und danach für 21 Stunden in Wasser getaucht werden und dieser Vorgang zwei- bis dreimal wiederholt wird. Bei einer höheren Temperatur von 145 °C kräuselt sich die

Schutzfolie (1) bereits nach etwa 1 bis 2 Minuten und schält sich vom übrigen Reflexstoff ab, was zur völligen Zerstörung des Reflexstoffes führt.

Zur Herstellung des Reflexstoffes unter Verwendung der bekannten härtbaren Harze für den Trägerfilm (5) ist es außerdem notwendig, daß der Fertigungsweg nach der teilweisen Warmverformung des Trägerfilms (5) mit einer besonderen Einrichtung zum Bestrahlen mit Ultraviolett- oder Wärmestrahlen versehen ist, und daß der Trägerfilm (5) für eine vorbestimmte Zeitdauer nach der Warmverformung der Verbindungsstege (6) bestrahlt wird.

So sind bei einigen Ausführungsbeispielen der US-PS 4 025 159 Probestücke mit einem Elektronenstrahl von 190 kV bis zu einer Dosis von 1,5 Mrad bestrahlt worden, während bei einem anderen Ausführungsbeispiel der Reflexstoff mit Ultraviolettstrahlen zur Härtung des Trägerfilms (5) bestrahlt worden ist.

Der Trägerfilm (5) bei einem weiteren Ausführungsbeispiel wurde durch Erwärmung auf 65 °C während 16 Stunden in einer Heizeinrichtung gehärtet. In dieser Hinsicht ist in der US-PS 4 025 159 selbst angegeben, daß solch eine Wärmebestrahlung für eine lange Zeitdauer unerwünscht ist.

Wie vorstehend erläutert, liegt bei der Herstellung der bekannten Reflexstoffe ein bemerkenswerter Nachteil darin, daß ein Verfahrensschritt notwendig ist, der zur Härtung des Polymers eine besondere Einrichtung verlangt.

Ziel der Erfindung ist daher die Schaffung eines Reflexstoffes vom Kapseltyp, bei dem die Nachteile des vorstehend dargelegten Standes der Technik beseitigt sind und der eine ausgezeichnete Verbindung zwischen Trägerfilm und Schutzfolie aufweist, die auch unter extremen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen nur schwer zu brechen ist.

Dieses Ziel wird mit einem Reflexstoff der eingangs dargelegten Art dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß die Glaskügelchen mit ihren überzogenen Hälften nur mit der oberen Schicht des Trägerfilms in Berührung stehen und daß die unmittelbar an die obere Schicht angrenzende untere Schicht des Trägerfilms aus einem Material mit größerer Kohäsionskraft und Gummielastizität als die obere Schicht besteht.

Die vorstehend erwähnten Probleme werden deshalb beseitigt, weil der Trägerfilm aus einer oberen Schicht und einer unmittelbar an diese angrenzenden unteren Schicht von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen physikalischen Eigenschaften besteht.

Erfindungsgemäß erfüllt die obere Schicht des Trägerfilms die Funktion eines Kissens, das Expansionen und Kontraktionen der Schutzfolie ohne weiteres folgt, während die untere Schicht dank ihrer Gummielastizität die Funktion der Verminderung von Expansionen und Kontraktionen der oberen Schicht auf ein Minimum ausübt, wodurch Risse oder Brüche der Verbindungsstege praktisch ausgeschlossen sind.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung können die Schichten des Trägerfilms aus mit einem Polyisocyanat vernetzten kalthärtenden Polymeren bestehen.

Dabei kann die obere Schicht einen geringeren Anteil an Polyisocyanat und an mit demselben reagierenden aktiven Gruppen aufweisen als die untere Schicht.

Hiebei ist günstig, wenn die untere Schicht einen die Reaktion des Polyisocyanates beschleunigenden Katalysator enthält.

Alternativ kann die untere Schicht ein schnellreagierendes Polyisocyanat enthalten.

Weiters ist vorteilhaft, wenn beide Schichten des Trägerfilms als Hauptkomponente ein Copolymer auf Acrylbasis und die Schutzfolie als Hauptkomponente ein unorientiertes Copolymer auf Acrylbasis enthalten.

Alternativ können beide Schichten des Trägerfilms als Hauptkomponente eine gesättigte Polyester Verbindung sowie eine Acrylverbindung und die Schutzfolie als Hauptkomponente ein unorientiertes Polycarbonat enthalten.

Eine Variante der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß beide Schichten des Trägerfilms als Hauptkomponente eine lineare Polyurethanverbindung sowie eine Acrylverbindung und die Schutzfolie als Hauptkomponente ein unorientiertes Polyvinylchlorid enthalten.

Der erfindungsgemäße Reflexstoff kann nach dem aus der DE-AS 1 446 847 bekannten, einfachen Verfahren hergestellt werden, ohne aufwendige und teure Bestrahlungseinrichtungen zu erfordern, wie sie etwa gemäß der US-PS 4 025 159 vorgesehen sind.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert, das in den Zeichnungen schematisch dargestellt ist.

Es zeigen Fig. 1 einen Schnitt durch einen herkömmlichen Reflexstoff, Fig. 2 einen Schnitt durch einen bekannten Reflexstoff vom Kapseltyp, nach der Linie (II-II) in Fig. 3, Fig. 3 eine Draufsicht auf den Reflexstoff nach Fig. 2, Fig. 4 einen Schnitt durch den erfindungsgemäßen Reflexstoff und Fig. 5 eine Draufsicht auf die Verbindungsstege des erfindungsgemäßen Reflexstoffes.

Fig. 4 zeigt ein Ausführungsbeispiel des fertigen Reflexstoffes vor dem Anbringen eines Abzugspapieres zu Versandzwecken. Eine Schutzfolie (1) ist teilweise mit einem Trägerfilm (5) mit Hilfe von Verbindungsstegen (6) verbunden, die durch Warmverformung des Trägerfilms (5) gebildet sind. Die von den Verbindungsstegen (6) umgebenen Innenräume stellen hermetisch abgeschlossene Zellen (7) dar. Glaskügelchen (2) sind mit ihren unteren Hälften in einer oberen Schicht (5A) des Trägerfilms (5) eingebettet, wogegen die Oberflächen ihrer oberen Hälften ab der Oberseite der oberen Schicht (5A) in den Zellen (7) freiliegen. Die Oberflächen der unteren Hälften der Glaskügelchen (2) stellen eine mit einem aufgedampften metallischen Überzug (4)

bedeckte reflektierende Fläche dar. Dieser Aufbau ist der gleiche wie der eines herkömmlichen Reflexstoffes vom Kapseltyp.

Da das wesentliche Merkmal der Erfindung in der Beziehung zwischen der oberen Schicht (5A) und der unteren Schicht (5B) des Trägerfilms (5) hinsichtlich der Bestandteile oder Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften sowie im Kombinationsaufbau der beiden Schichten (5A, 5B) des Trägerfilms (5) liegen, werden diese Punkte im folgenden ausführlich erläutert.

Erfindungsgemäß muß der Trägerfilm (5) günstige Adhäsion an der Schutzfolie (1) aufweisen, die aber nicht nur einseitig von den Hauptbestandteilen des Trägerfilms (5), sondern auch vom Verhältnis des Trägerfilms (5) zur Zusammensetzung der Schutzfolie (1) abhängt.

Eine der besten Kombinationen besteht in der Kombination einer Schutzfolie (1), die ein Copolymer auf Acrylbasis enthält (wie z. B. aus der DE-OS 2 706 589 bekannt), mit einem Trägerfilm (5), der ein Polymer auf Acrylbasis als Hauptbestandteil enthält.

Es ist jedoch zu betonen, daß die Erfindung nicht auf die vorstehende Kombination beschränkt ist, sondern daß jede Kombination einer Schutzfolie (1) aus einem geeigneten Polymer mit einem Trägerfilm (5) aus einem vernetzten Polymer im Rahmen der Erfindung verwendet werden kann. Daher kann auch eine Kombination verwendet werden, bei der z. B. die Schutzfolie (1) aus einem Polycarbonat oder Polyvinylchlorid als Hauptbestandteil besteht (wie z. B. aus der DE-OS 2 706 589 bekannt) und der Trägerfilm (5) einen gesättigten Polyester oder ein lineares Polyurethan als Hauptbestandteil aufweist.

Der Trägerfilm (5) wird aus einem teigigen Material oder durch Erwärmen eines thermoplastischen Materials bis in einen Zustand, in dem die Verbindungsstege (6) geformt werden können, hergestellt. Es sollte vorzugsweise eine derartige Natur aufweisen, daß es zur Härtung bei Raumtemperatur vor oder nach der Bildung der Verbindungsstege (6) vernetzt ist.

Insbesondere ist erfindungsgemäß vorzuziehen, daß ein Polyisocyanat, dessen Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur fortschreitet, in den Bestandteilen des Trägerfilms (5) enthalten ist, und daß ein Polymer mit einer aktiven Gruppe, wie einer OH-Gruppe, das mit dem Polyisocyanat reagiert, als Hauptbestandteil des Trägerfilms (5) vorgesehen ist.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Reflexstoffes ist außerdem von Vorteil, wenn alle Härtungsmittel, wie langdauernde Erwärmung und Elektronenstrahlbestrahlung usw., durch Verwendung eines heißschmelzenden Klebstoffes der kalthärtbaren Type vermieden werden.

Um bei der Erfindung ausreichende innere Festigkeit der dünnen Verbindungsstege (6) zur Verbindung des Trägerfilms (5) mit der Schutzfolie (1) zu erzielen und Brüche in den Verbindungsstegen (6) infolge Abschälens zu verhindern, besteht der Trägerfilm (5) aus einer Kombinationsstruktur, bei der die obere (5A) und untere Schicht (5B) zumindest voneinander verschiedene physikalische Eigenschaften aufweisen.

Es ist erforderlich, daß die Zusammensetzung der oberen Schicht (5A) des Trägerfilms (5) eine gute Haftung an der Schutzfolie (1) aufweist und zugleich eine günstige Affinität zur unteren Schicht (5B) besitzt, so daß die beiden Schichten (5A, 5B) miteinander vereinigt werden können. In dieser Hinsicht ist vorzuziehen, daß die Basisbestandteile dieser beiden Schichten (5A, 5B) bildenden Polymere vom selben Typ sind. Z. B. sind diese Polymere vorzugsweise Copolymere auf Acrylbasis desselben tertiären oder quaternären Polymersystems.

Die Viskosität des Trägerfilms (5) zur Zeit seiner Warmverformung sollte zur Benetzung der Schutzfolie (1) und Glaskügelchen (2) ausreichend niedrig sein, um dadurch die Adhäsion des Trägerfilms (5) an der Schutzfolie (1) zu begünstigen und die Festigkeit des fertigen Reflexstoffes in der Ebene gemäß der Linie (B-B') in Fig. 2 zu steigern. Wenn allerdings die Viskosität abnimmt, so spannt sich der Trägerfilm (5) mit dem Ergebnis, daß der Bereich entlang der Linie (C-C') in Fig. 2 dünner wird und der fertige Reflexstoff hier brechen kann. Das ist der Nachteil dieser Art bekannter Reflexstoffe.

Ein wichtiges Merkmal der Erfindung besteht darin, daß die obere Schicht (5A) des Trägerfilms (5) aus einem Material solcher Zusammensetzung besteht, daß seine Viskosität zur Zeit der Warmverformung niedrig ist, wogegen die untere Schicht (5B) aus einem Material solcher Zusammensetzung besteht, daß es zur Zeit der Warmverformung kaum fließt, und daß diese voneinander verschiedene Eigenschaften besitzenden Materialien zur Bildung des Trägerfilms (5) miteinander zu einem Ganzen vereinigt werden.

Wenn Harzmaterialien mit unterschiedlichen Härtungsgeschwindigkeiten oder unterschiedlichen Härtungsgraden nach der Verformung als obere und untere Schicht (5A) bzw. (5B) des Trägerfilms (5) verwendet werden, so wird der oben genannte Vorteil erzielt. Es ist ein weiterer Vorteil der Erfindung, daß durch Verwendung eines Isocyanats oder anderen Materials, das im Trägerfilm (5) bei Raumtemperatur härtet, das Auftreten von inneren Spannungen des Trägerfilms (5) zufolge äußerer Energie verhindert werden kann und der Trägerfilm (5) nach seinem Härten eine größere innere Festigkeit besitzt.

Die obere (5A) und untere Schicht (5B) des derart aufgebauten Trägerfilms (5) sollten vorzugsweise nicht fast dieselben Mischungsbestandteile aufweisen. Es sollte ein Material mit guten Benetzungseigenschaften bezüglich der Schutzfolie (1) während der Warmverformung für die obere Schicht (5A) verwendet werden, während ein anderes Material, das großen Widerstand gegen Abschälen und eine große Gummielastizität zeigt und folglich große Festigkeit gegen äußere Kräfte und die Neigung zur elastischen Rückkehr in den Ausgangszustand hat, für die untere Schicht (5B) vorgesehen sein.

Durch Verwendung eines Trägerfilms (5) von solchem Aufbau übt die obere Schicht (5A) die Funktion eines Kissens aus, das der Expansion und Kontraktion der Schutzfolie (1) ohne weiteres folgt, während die untere Schicht (5B) dank ihrer Gummielastizität die Funktion der Einschränkung der Expansion und Kontraktion der oberen Schicht (5A) auf ein Minimum ausübt, wodurch Brüche der Verbindungsstege (6) wirksam verhindert sind.

Um den vorstehenden Bedingungen zu genügen, wählt man als Basisbestandteile für beide Schichten (5A, 5B) ein Copolymer, das eine mit Isocyanat od. dgl. reagierende aktive Gruppe enthält. Die aktive Gruppe kann in der oberen Schicht (5A) in einem kleineren Anteil enthalten sein als in der unteren Schicht (5B), sodaß das Ausmaß des Härtens oder das Ausmaß der Vernetzung in der oberen Schicht (5A) während der Anhaftung an der Schutzfolie (1) vermindert werden kann.

Die Einstellung des Härtungsmaßes kann bequemerweise durch Einstellung des Anteiles eines OH-Gruppen enthaltenden Monomers bewirkt werden, wie eines Dihydroxymethylmethacrylats, das einer Mischung von Monomerbestandteilen beigelegt wird, wie Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Butylmethacrylat, die ein Copolymer als Material der oberen Schicht (5A) des Trägerfilms bilden, d. h. durch einen geringeren Anteil des genannten Monomers in der oberen Schicht (5A) als demjenigen in der unteren Schicht (5B). Alternativ kann ein Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion des Polyisocyanats dem Material zur Bildung der unteren Schicht (5B) hinzugefügt oder ein Polyisocyanat mit schnellerer Reaktion in der unteren Schicht (5B) verwendet werden.

Der vorhin beschriebene Trägerfilm (5) kann in solcher Weise aufgebaut werden, daß zuerst ein die obere Schicht (5A) des Trägerfilms (5) bildender Materialfilm gegen die metallisierten Oberflächen der unteren Hälften der Glaskügelchen (2) gepreßt wird, um die unteren Hälften der Glaskügelchen (2) im wesentlichen einzubetten, und danach eine untere Schicht (5B) auf die obere Schicht (5A) auflaminiert wird.

Alternativ kann die obere Schicht (5A) vorhergehend auf die untere Schicht (5B) auflaminiert und dann das erzielte Laminat an die Glaskügelchen (2) angepreßt werden.

In beiden Fällen ist von Bedeutung, daß die obere Schicht (5A) des Trägerfilms (5) eine Dicke aufweist, die zur im wesentlichen vollständigen Einbettung der unteren Hälften der Glaskügelchen (2) ausreicht, während die untere Schicht (5B) erheblich dünner als die obere Schicht (5A) sein sollte.

In jedem Fall ist es günstig, einen Trägerfilm (5) zu verwenden, der durch Überziehen eines anderen Films mit einem an demselben nicht fest haftenden Material oder Überziehen eines solchen Films mit einem Material geschaffen wird, wobei der Film mit einem Trennpapier versehen ist.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß der aus einer oberen (5A) und unteren Schicht (5B) bestehende Trägerfilm (5) nicht notwendigerweise eine Laminatstruktur zu haben braucht, bei der die Schichten (5A, 5B) vollständig voneinander unterschieden werden können, sondern bei der auch die Grenze der beiden Schichten (5A, 5B) in solch einem Zustand sein kann, daß sie nicht eindeutig unterschieden werden können.

Wie vorstehend beschrieben, sollte die Schutzfolie (1) nicht aus einem Homopolymer, aus einem Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat bestehen. Folien aus diesen Materialien haben sich als Schutzfolien (1) zum Aufbau des erfindungsgemäßen Reflexstoffes als ungeeignet erwiesen. Weiters hat es sich im Gegensatz zu den in der Fachwelt vorherrschenden allgemeinen Ansichten als ungünstig herausgestellt, wenn die Schutzfolie (1) des Reflexstoffes aus diesen Materialien besteht und biaxial orientiert ist. Versuche haben bestätigt, daß sich eine Folie aus einem biaxial orientierten Polymer von den Teilen des Trägerfilms (5) gebildeten Verbindungsstegen (6) leicht abschälen läßt, wenn der Reflexstoff verhältnismäßig hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

Unter diesen Umständen sollte eine biaxial orientierte Polymethylmethacrylfolie, wie sie bislang in der Praxis verwendet worden ist, bei der Erfindung nicht angewendet werden. Falls möglich, sollten besser Copolymere verwendet werden, die durch Copolymerisation von Acrylcopolymeren und synthetischen Gummis, Äthylglykolacetatbutyrat, Styrol od. dgl. oder einem Gemisch einiger oder aller dieser Stoffe hergestellt werden. Kurz gesagt ist es wünschenswert, ein Material zu verwenden, das fester und dehnbarer als ein Homopolymer eines Polymethylmethacrylats ist.

Es reicht nicht aus, daß der erfindungsgemäße Trägerfilm (5) günstige Warmhaftung an der Schutzfolie (1) aufweist, vielmehr sollte darauf geachtet werden, daß in einem oder mehreren der den Trägerfilm (5) mit der Schutzfolie (1) verbindenden Verbindungsstege (6) keine inneren Fehlstellen auftreten. Das erfindungsgemäße Trägerfilmmaterial, das kein lichtempfindliches Monomer enthält, neigt weniger zu Veränderungen unter Lichteinfluß als Materialien, die ein lichtempfindliches Monomer enthalten, doch müssen weiters Spannungsverminderungen infolge Temperaturänderungen und Feuchtigkeitsaufnahme in Betracht gezogen werden.

In dem Fall, daß ein dünner kontinuierlicher Verbindungssteg (6) zur Verbindung des Trägerfilms (5) mit der Schutzfolie (1) durch Warmverformung des Trägerfilms (5) bei einem Reflexstoff geformt wird, bei welchem die Oberflächen der unteren Hälften der Glaskügelchen (2) sowie die Oberfläche der zwischen den Glaskügelchen (2) liegenden Bereiche des Trägerfilms (5) ohne Zwischenräume mit einem metallischen Überzug (4) bedeckt sind, sind in diesem Verbindungssteg (6) von der Oberfläche des Trägerfilms (5) sowie einer beträchtlichen Anzahl der Glaskügelchen (2) abgelöste Metallteilchen vorhanden.

Wenn solche Fremdkörper im Verbindungssteg (6) vorhanden sind, so besteht die Gefahr, daß das Innere des dünnen kontinuierlichen Verbindungssteiges (6) infolge von durch Temperaturschwankungen und Feuchtigkeitsaufnahme (denen der Reflexstoff ausgesetzt ist) bewirkten inneren Spannungen geschwächt wird.

5 Ein Verfahren zur Verhinderung des Verbleibes des metallischen Überzuges (4) auf der Oberfläche der oberen Schicht (5A) des Trägerfilms (5) in den von den Glaskügelchen (2) nicht eingenommenen Bereichen besteht darin, zunächst die Glaskügelchen (2) in bekannter Weise auf einem Hilfsträger anzuordnen, sie der
10 Metallisierung zu unterziehen, sodann ein Polymer mit verhältnismäßig guter Haftkraft bezüglich des Hilfsträgers und des metallischen Überzuges (4) sowie verhältnismäßig schwacher Haftkraft bezüglich des Trägerfilms (5) auf den Hilfsträger in dünner Schicht aufzubringen, danach darauf den Trägerfilm (5) aufzubringen und schließlich den Hilfsträger gemeinsam mit der überzogenen Polymerschicht vom Trägerfilm (5) abzuziehen. Bei jedem Verfahren berühren jedenfalls weder der Hilfsträger noch die darauf befindliche metallische Substanz den Trägerfilm (5) unmittelbar.

Bei der Herstellung des Reflexstoffes sind die Einzelheiten der Härtung des Trägerfilms (5) bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung verschieden von den in der US-PS 4 025 159 beschriebenen. Da
15 jedes Molekül des in der US-PS 4 025 159 geoffenbarten thermoplastischen Polymers keine besondere aktive Gruppe besitzt, ist anzunehmen, daß insbesondere beigefügte Monomere einander polymerisieren, um die gesamte Zusammensetzung zu härten.

Andererseits ist erfindungsgemäß vorzuziehen, daß ein oder mehrere Bestandteile, die in einem Material für den Trägerfilm (5) zu copolymerisieren sind, aktive Gruppen haben, wobei Kettenmoleküle mit einer Anzahl
20 aktiver Gruppen durch Copolymerisation dieser Bestandteile erzeugt und insgesamt durch das Polyisocyanat vernetzt werden.

Demzufolge ist verständlich, daß sich die Struktur des in der US-PS 4 025 159 beschriebenen Trägerfilms von der des Trägerfilms (5) des erfindungsgemäßen Reflexstoffes unterscheidet.

Da die Verbindungsstege (6) aus Teilen des Trägerfilms (5) bestehen, muß der Trägerfilm (5) sowohl
25 dämpfende Eigenschaften, die für den Trägerfilm (5) erforderlich sind, als auch eine Festigkeit aufweisen, die für die Verbindungsstege (6) erforderlich ist. In dieser Hinsicht ist es sehr schwierig, die Anforderungen durch Verwendung eines einschichtigen Films mit einer einzigen Komponente zu erfüllen. Folglich sollte die obere Schicht (5A) des Trägerfilms (5) von der unteren Schicht (5B) verschieden sein, was ihre Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften betrifft, sodaß eine Zusammensetzung mit günstiger Haftung an der Schutzfolie
30 (1) für die erstere und eine widerstandsfähige Zusammensetzung für die letztere gewählt wird. Durch eine derartige Struktur des Trägerfilms (5) kann eine bemerkenswerte Verbesserung erzielt werden. Wenn möglich, sollten ferner abgelöste Metallteilchen von den Verbindungsstegen (6) entfernt werden, die sowohl der Dämpfungseigenschaft als auch der äußeren Erscheinung abträglich sind.

Zur Verstärkung des Trägerfilms (5) werden härtbare Harzmaterialien verwendet; es können auch
35 kalthärtbare Bestandteile auf Isocyanatbasis zur Haftverbesserung des Trägerfilms (5) an der Schutzfolie (1) sowie den Glaskügelchen (2) und den metallischen Bestandteilen in den Verbindungsstegen (6) und weiters zur Vereinfachung der Herstellungsschritte mit Vorteil angewendet werden.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden im folgenden einige Ausführungsbeispiele beschrieben.

40 Beispiel 1

Bei Beispiel 1 sind ein durch Vernetzen und Härten von Zusammensetzungen auf Acrylbasis mit Polyisocyanat und eine ein ungerecktes (nichtorientiertes) Copolymer auf Acrylbasis enthaltende Schutzfolie
(1) als Hauptbestandteile vorgesehen.

Die Schutzfolie (1) hat eine Dicke von etwa 80 µm; Glaskügelchen (2) mit einem Brechungsindex von
45 1,92 und einem Durchmesser von 50 bis 60 µm sind in einem Ausmaß von 140 g/m² verteilt. Mit Hilfe der Vakuummetallisierung von metallischem Aluminium wird ein metallischer Überzug (4) auf die unteren Hälften der Glaskügelchen (2) aufgebracht, wogegen auf der Oberfläche des Trägerfilms (5) kein Metallüberzug vorhanden ist. Die jeweilige Zusammensetzung der oberen Schicht (5A) und der unteren Schicht (5B) des Trägerfilms (5) sind in der folgenden Tabelle 1 in den Spalten des Beispiels 1 und in den entsprechenden Spalten der Liste der Materialbestandteile der folgenden Tabelle 2 angegeben; die Dicke der oberen Schicht (5A) beträgt etwa 80 µm, während die Dicke der unteren Schicht (5B) etwa 30 µm beträgt.

Das Verfahren zur Herstellung des Reflexstoffes ist im wesentlichen dasselbe wie gemäß dem
50 vorerwähnten Stand der Technik, sodaß auf seine Erläuterung zur Vermeidung von Wiederholungen mit Ausnahme der folgenden ergänzenden Erklärung verzichtet wird.

Die Glaskügelchen (2), die auf den Hilfsträger aufgestreut werden und deren untere Hälften mit einem
55 metallischen Überzug (4) überzogen werden, werden daraufhin mit einem Material beschichtet, das die obere Schicht (5A) des Trägerfilms (5) bildet. Der derart überzogene Hilfsträger wird für 5 min bei 60 °C und anschließend für 5 min bei 90 °C getrocknet. Danach wird der getrocknete Hilfsträger mit einem Material überzogen, das die untere Schicht (5B) des Trägerfilms (5) bildet. Der sich ergebende Hilfsträger wird bei 70 °C
60 für 2 min und weiters bei 90 °C für 2 min getrocknet.

Ein wärmebeständiger Film (8) wird aus einem gesättigten Polyesterfilm von etwa 15 µm hergestellt,

dessen Laminiertemperatur etwa 40 °C beträgt. Nach bekannten Verfahren werden dann die Verbindungsstege (6) formgepreßt. Das von den kontinuierlichen Verbindungsstegen (6) gebildete Oberflächenmuster ist in Fig. 5 dargestellt.

5 Beispiel 2

Beispiel 2 hat im wesentlichen denselben Aufbau wie Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß das Zusammensetzungsverhältnis des den Hauptbestandteil der oberen Schicht (5A) des Trägerfilms (5) bildenden Acrylats, die Art des Polyisocyanats und die Anteile von Polyisocyanat sowie Titandioxid von jenen des Beispiels 1 gemäß Tabelle 1 und 2 verschieden sind.

10 Glaskügelchen (2) mit einem Durchmesser von 40 bis 50 µm werden in einem Ausmaß von 130 g/m² verteilt; die Trockendicke der oberen Schicht (5A) des Trägerfilms (5) ist 100 µm und die Trockendicke der unteren Schicht (5B) beträgt 40 µm.

Beispiel 3

15 Bei Beispiel 3 werden eine gesättigte Polyesterzusammensetzung als obere Schicht (5A) des Trägerfilms (5) und eine Polycarbonatfolie als Schutzfolie (1) verwendet. Die die obere Schicht 5A bildenden Bestandteile und ihr Zusammensetzungsverhältnis weichen von jenen des Beispiels 1 wie in Tabelle 1 gezeigt ab, die anderen Bedingungen sind jedoch die gleichen wie bei Beispiel 1.

20 Im Herstellungsverfahren sind die Trocknungsverhältnisse nach Überziehen der oberen Schicht (5A) 3 min bei 60 °C, gefolgt von 3 min bei 90 °C; diese Zeiten sind kürzer als bei Beispiel 1.

Beispiel 4

25 Beispiel 4 hat denselben Aufbau wie Beispiel 3 mit der Ausnahme, daß die obere Schicht (5A) aus einer linearen Polyurethan-Zusammensetzung besteht, wie in Tabelle 1 und 2 angegeben, der beigefügte Titandioxid-Anteil geringer ist und eine Polyvinylchloridfolie gemäß Tabelle 1 als Schutzfolie (1) vorgesehen ist.

Beim Herstellungsverfahren wird ein durch Bildung der unteren Schicht (5B) auf einem Hilfsträger und Auflegen der oberen Schicht (5A) hergestelltes Verbundmaterial auf die Glaskügelchen (2) aufgebracht und sodann die übrigen Schritte wie bei Beispiel 3 durchgeführt.

30 Beispiel 5

Beispiel 5 hat im wesentlichen denselben Aufbau wie Beispiel 1, wie in Tabelle 1 angegeben. Allerdings ist der Anteil an Polyisocyanat in der unteren Schicht (5B) geringer als bei Beispiel 1, wobei ein tertiäres Amin als Katalysator in einem Anteil von 0,2 % des Polyisocyanat-Anteiles beigefügt ist.

35 Beim Herstellungsverfahren beträgt die Warmverformungstemperatur zur Bildung der Verbindungsstege (6) 200 °C.

In diesem Fall kann auch ein Polyisocyanat mit höherer Reaktionsfähigkeit als jenes der vorstehenden Beispiels ohne Anwendung eines Katalysators verwendet werden.

40 Tabelle 1

Liste der Zusammensetzungen

45

	Trägerfilm					Schutzfolie
	Obere Schicht			Untere Schicht		
Beispiel	Hauptbestandteil ¹⁾	Polyisocyanat	Rutil Titandioxid	Hauptbestandteil ¹⁾	Polyisocyanat	
55 1	A 100	a 1,4 ²⁾	40	C 100	a 14 ²⁾	nicht orientierte Folie auf Acryl-Copolymerbasis

60

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Liste der Zusammensetzungen

5

	Trägerfilm					Schutzfolie
	Obere Schicht			Untere Schicht		
Beispiel	Hauptbestandteil ¹⁾	Polyisocyanat	Rutil Titandioxid	Hauptbestandteil ¹⁾	Polyisocyanat	
2	B 100	b 1,0	30	C 100	b 14	— " —
3	D 100	d 1,0	20	C 100	b 14	nicht orientierte Polycarbonat- folie ⁴⁾
4	E 100	b 1,0	20	C 100	a 14 ²⁾	nicht orientierte Polyvinylchlorid- folie ⁵⁾
5	A 100	a 1,5 ²⁾	30	C 100	a 12 ²⁾	nicht orientierte Folie auf Acryl- Copolymerbasis

- 40 * 1) Die Zusammensetzungen der Hauptbestandteile der oberen und unteren Schicht (5A) bzw. (5B) sind in Tabelle 2 angegeben.
- * 2) Polyisocyanat a ist "Desmodur N-75" der Fa. Bayer A. G., Leverkusen, BRD, und b ist "CORONATE EH" der Fa. Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.
- * 3) Die in der Tabelle angegebenen numerischen Werte sind Gewichtsteile.
- 45 * 4) Die Polycarbonatfolie ist "PANLIETE 80" mit einer Dicke von 80 µm, der Fa. Teijin Ltd.
- * 5) Die Polyvinylchloridfolie ist "HISHIREX" mit einer Dicke von 80 µm, der Fa. Mitsubishi Plastics Industry, Ltd.

50

55

60

Tabelle 2

Liste der Hauptbestandteile

5

10

15

20

25

30

35

Hauptbestandteil	
A	Acrylzusammensetzung, eingestellt auf eine Lösung mit 40 % Feststoffen durch Polymerisieren eines Acrylmonomers mit 40 % Methylmethacrylat, 55 % Äthylacrylat und 5 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat in einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und Methylisobutylketon.
B	Acrylzusammensetzung, eingestellt auf eine Lösung mit 40 % Feststoffen durch Polymerisieren eines Acrylmonomers mit 50 % Methylmethacrylat, 45 % Äthylacrylat und 5 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat in einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und Methylisobutylketon.
C	Acrylzusammensetzung, eingestellt auf eine Lösung mit 40 % Feststoffen durch Polymerisieren eines Acrylmonomers mit 21 % Methylmethacrylat, 65 % Äthylacrylat und 14 % 2-Hydroxyäthylmethacrylat in einer Lösungsmittelmischung aus Toluol und Methylisobutylketon.
D	Gesättigte Polyesterzusammensetzung ("VYLON 300" der Fa. Toyobo Co. Ltd.), eingestellt durch eine Lösungsmittelmischung aus Toluol und Methyläthylketon für eine Lösung mit 30 % Feststoffen.
E	Lineare Polyurethanzusammensetzung ("N-3022" der Fa. Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd.), eingestellt durch ein Äthylazetat-Lösungsmittel für eine Lösung mit 35 % Feststoffen.

40

45

50

55

60

Die vorstehenden bevorzugten Beispiele bedeuten nicht, daß die Erfindung auf diese Beispiele eingeschränkt ist. Bei allen vorstehenden Ausführungsbeispielen besteht der Trägerfilm (5) aus einem härtbaren Polymermaterial und hat einheitliche Struktur, die aus zumindest der oberen (5A) und unteren Schicht (5B) besteht, die sich vorzugsweise durch das Ausmaß der Vernetzung und somit durch die Widerstandsfähigkeit gegen Abschälen und Dehnbarkeit voneinander unterscheiden, zugleich aber eine Affinität zueinander haben. Insbesondere kann die obere Schicht (5A) aus irgendeinem Material bestehen, das eine bessere Haftung an der Schutzfolie (1) und auch bessere Dämpfungseigenschaften bezüglich der Glaskügelchen (2) als die untere Schicht (5B) besitzt, während die untere Schicht (5B) aus irgendeinem Material mit ausreichender Festigkeit gegen Bruch der Verbindungsstege (6) bestehen kann.

Das Material für den Trägerfilm (5) muß nicht unbedingt ein kalthärtbares Polymer sein, es kann auch ein durch Wärme oder andere herkömmliche Mittel härtbares Material sein. Allerdings ist notwendig, daß die physikalischen Eigenschaften der oberen Schicht (5A) während der Warmverformung von denjenigen der unteren Schicht (5B) verschieden sind. Zwischen der oberen (5A) und der unteren Schicht (5B) kann eine zusätzliche dünne Schicht angeordnet sein.

Der erfindungsgemäße Reflexstoff zeigt günstige Hafteigenschaften der Schutzfolie (1) am Trägerfilm (5), sodaß der Reflexstoff eine starke Widerstandsfähigkeit gegen Trennung der Schutzfolie (1) vom Trägerfilm (5) selbst bei hohen Temperaturen an Orten großer Hitze zeigt. Wenn z. B. ein herkömmlicher Reflexstoff für 1 bis 2 min einer Temperatur von 145 °C ausgesetzt wird, so schrumpft die Schutzfolie und schält sich ab, was zu Verformungen in solchem Ausmaß führt, daß die ursprüngliche Gestalt kaum erkennbar ist. Im Gegensatz dazu läßt sich bei dem erfindungsgemäßen Reflexstoff bei denselben Temperaturen im wesentlichen keine Änderung feststellen.

Nachstehend werden spezifische Angaben zur Verdeutlichung dieser Ergebnisse angegeben.

5 Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse eines Wärmeschrumpfversuches, bei dem jeweils eine quadratische Probe von 100 x 100 mm aus Reflexstoffen, bei denen ein thermoplastischer Trägerfilm aus wärmehärtbarem Material, etwa gemäß der US-PS 3 190 178 oder der US-PS 4 025 159 verwendet worden war, und aus Reflexstoffen
 10 herausgeschnitten wurde, die auf experimenteller Basis gemäß den Beispielen 1 und 2 der Erfindung hergestellt worden waren, wobei jede ausgeschnittene Probe auf eine Aluminiumplatte geklebt und für 2 min auf 145 °C erwärmt wurde.

Tabelle 3

Wärmeschrumpfversuch

	Abmessungen nach dem Schrumpfversuch (mm)	
	vertikal	horizontal
Beispiel 1	99	99,5
Bekannte Folie A (Thermoplast)	0	0
Bekannte Folie B (warmhärter)	75	65

0 bedeutet, daß sich die Folie A völlig abgeschält hatte.

30 Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse eines Wärme-Wasser-Wechselversuches. Tabelle 4 zeigt die Meßergebnisse der tatsächlichen Abmessungen und eines Schälversuches, der mit Reflexstoffen, bei denen ein bekannter warmhärter Trägerfilm verwendet worden war, und Reflexstoffen auf experimenteller Basis gemäß den Beispielen 1 und 2 der Erfindung durchgeführt wurde, nachdem der folgende Versuch durch 3 Tage wiederholt
 35 wurde. Der Versuch wurde in solcher Weise durchgeführt, daß die quadratischen Proben von 100 x 100 mm aus dem bekannten und dem erfindungsgemäßen Reflexstoff ausgeschnitten, jeweils auf eine Aluminiumplatte geklebt und für 3 Stunden auf 93 °C erwärmt und sodann in Wasser von 20 °C getaucht wurden.

Tabelle 4

40

	Vertikalrichtung (mm)	Horizontalrichtung (mm)	Aussehen	Schälversuch
Beispiele 1 und 2	99,5	über 99,5	Im wesentlichen selber Zustand wie vor Versuch	Abschälen nicht möglich, doch Bruch der Schutzfolie
Bekannte Folie	97,5	96,5	Beschädigungen der Verbindungsstege in einem 15 mm breiten Umfangsbereich	Abschälen von Hand leicht möglich

55

Nach dem Verfahren zur Herstellung der Reflexstoffe der bevorzugten Ausführungsbeispiele der Erfindung wird das Trägerfilmmaterial bei Raumtemperatur gehärtet, so daß keine Vorrichtung zur Bearbeitung mit Elektronenstrahlen, Ultraviolettstrahlen oder Wärmestrahlen während einer langen Zeitdauer erforderlich ist. Ein weiterer Vorteil der bevorzugten Ausführungsform liegt darin, daß nach dem
 5 Warmverformen der Verbindungsstege (6) kein besonderer Schritt mehr nötig ist.

10

PATENTANSPRÜCHE

15 1. Reflexstoff, bei dem in einer Einfachschicht angeordnete Glaskügelchen, die auf ihrer unteren Hälfte mit einem reflektierenden metallischen Überzug versehen sind, mit im wesentlichen dieser unteren reflektierenden Hälfte in einem aus zumindest zwei Schichten aus Kunststoff bestehenden Trägerfilm eingebettet sind, wobei der Trägerfilm mit einer über den nicht überzogenen Hälften der Glaskügelchen angeordneten transparenten Schutzfolie aus einem im wesentlichen unorientierten Kunstharz entlang von eine Vielzahl von hermetisch
 20 abgeschlossenen Zellen begrenzenden Verbindungsstegen luftdicht verbunden ist, die durch teilweise Warmverformung des Trägerfilms gebildet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskügelchen (2) mit ihren überzogenen Hälften nur mit der oberen Schicht (5A) des Trägerfilms (5) in Berührung stehen und daß die unmittelbar an die obere Schicht (5A) angrenzende untere Schicht (5B) des Trägerfilms (5) aus einem Material mit größerer Kohäsionskraft und Gummielastizität als die obere Schicht (5A) besteht.

25

2. Reflexstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (5A, 5B) des Trägerfilms (5) aus mit einem Polyisocyanat vernetzten kalthärtenden Polymeren bestehen.

30

3. Reflexstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die obere Schicht (5A) einen geringeren Anteil an Polyisocyanat und an mit demselben reagierenden aktiven Gruppen aufweist als die untere Schicht (5B).

4. Reflexstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Schicht (5B) einen die Reaktion des Polyisocyanates beschleunigenden Katalysator enthält.

35

5. Reflexstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Schicht (5B) ein schnellreagierendes Polyisocyanat enthält.

40

6. Reflexstoff nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß beide Schichten (5A, 5B) des Trägerfilms (5) als Hauptkomponente ein Copolymer auf Acrylbasis und die Schutzfolie (1) als Hauptkomponente ein unorientiertes Copolymer auf Acrylbasis enthalten.

45

7. Reflexstoff nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß beide Schichten (5A, 5B) des Trägerfilms (5) als Hauptkomponente eine gesättigte Polyesterverbindung sowie eine Acrylverbindung und die Schutzfolie (1) als Hauptkomponente ein unorientiertes Polycarbonat enthalten.

50

8. Reflexstoff nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß beide Schichten (5A, 5B) des Trägerfilms (5) als Hauptkomponente eine lineare Polyurethanverbindung sowie eine Acrylverbindung und die Schutzfolie (1) als Hauptkomponente ein unorientiertes Polyvinylchlorid enthalten.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

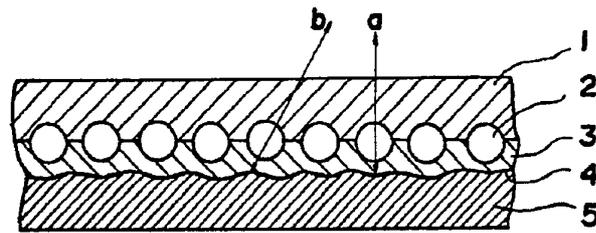


FIG. 1

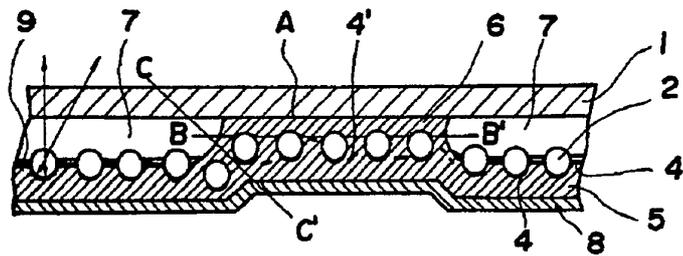


FIG. 2

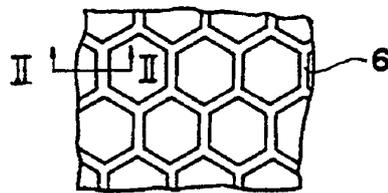


FIG. 3

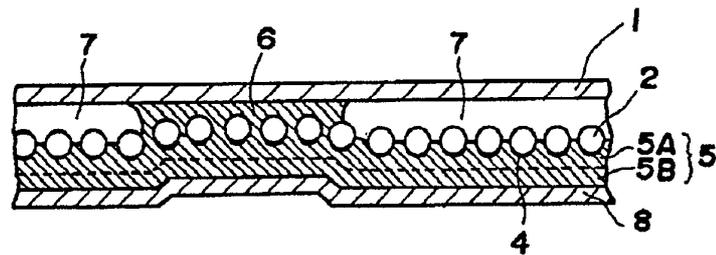


FIG. 4

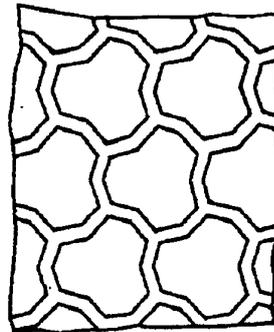


FIG. 5