

19



Octrooiraad
Nederland

11 193496

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8600792

22 Ingediend: 27.03.1986

51

Int.Cl.⁷
C03C17/42, C08K9/06, C09D5/33,
E01F9/04

30 Voorrang:
28.03.1985 GB 0008508093
Voorrang erkend

43 Ter inzage gelegd:
16.10.1986 I.E. 1986/20

44 Openbaargemaakt:
02.08.1999 I.E. 1999/08

47 Dagtekening:
03.12.1999

45 Uitgegeven:
01.02.2000 I.E. 2000/02

73

Octrooihouder(s):
Glaverbel te Brussel, België (BE).

74

Gemachtigde:
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

54 Werkwijze voor het vervaardigen van beklede glasparsels, synthetische polymeermatrix, alsmede werkwijze voor het aanbrengen van een reflecterende markering op een oppervlak.

Werkwijze voor het vervaardigen van beklede glasparels, synthetische polymeermatrix, alsmede werkwijze voor het aanbrengen van een reflecterende markering op een oppervlak

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van beklede glasparels.

- 5 Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Franse octrooischrift 1.294.919. FR-A-1.294.919 beschrijft de vervaardiging van glasparels bedekt met een zeer dunne oleofobe fluor-koolstofbekleding, zodanig dat de bolletjes drijven op de organische verbindingslaag voorafgaande aan het uitharden ervan.

- 10 Glasparels kunnen worden opgenomen in synthetisch polymeer materiaal voor een aantal doeleinden, bijvoorbeeld als vulstoffen in thermoplastische materialen en in thermohardende harsen teneinde de eigenschappen van het materiaal te modificeren of het vormen te vergemakkelijken, en om licht-reflecterende eigenschappen te geven aan verven. Bij gebruik als vulstof in thermoplastische en thermohardende materialen is het veelal wenselijk, dat de parels gelijkmatig verdeeld zijn over het eindproduct om zo uniformiteit van eigenschappen te verkrijgen, hetgeen betekent, dat de parels uniform verdeeld dienen te zijn in het vloeistofmateriaal waaruit het product wordt gevormd. Zelfs wanneer een uniforme verdeling niet
- 15 wordt gewenst, is het in het algemeen het geval, dat er een bepaalde optimale verdeling van het vulstofmateriaal in het gereede product zal zijn en derhalve in de vloeistof waaruit het wordt gevormd.

- Analoge problemen doen zich voor in verband met verven die kunnen worden gebruikt voor het vormen van wegmarkeringen, bijvoorbeeld voor het verdelen van een rijweg in verschillende rijstroken of om verkeersvoorrangen aan te geven bij wegverbindingen. Het is gewenst, dat dergelijke markeringen zeer
- 20 goed zichtbaar zijn bij nacht en één wijze voor het bevorderen van een hoge zichtbaarheid is het opnemen van glasparels in de markeringen teneinde het licht van voertuiglampen terug te kaatsen naar de bestuurder van dat voertuig.

- Voor het bereiken van dit effect moeten ten minste enige glasparels goed blootliggen aan het oppervlak van de markering. Wanneer de parels blootliggen, bestaat echter het gevaar, dat ze kunnen worden
- 25 verwijderd door het verkeer dat over de markering rijdt met het gevolg, dat in verloop van tijd steeds meer parels worden verwijderd, zodat de markering steeds minder reflecterend wordt en derhalve minder duidelijk zichtbaar bij nacht. Daarom is het wenselijk, dat de parels verdeeld zijn over de dikte van de verf teneinde zodanige reflectiviteit zo lang mogelijk te behouden. Anderzijds is het wenselijk, wanneer reflecterende verf wordt gebruikt in omstandigheden waar de verf niet zal worden blootgesteld aan een dergelijke mate van
- 30 slijtage, bijvoorbeeld zoals op verkeersborden, dat de parels zich voornamelijk aan het oppervlak van de verf bevinden, waarbij ze voldoende sterk daarmee verbonden zijn teneinde verwerking te weerstaan.

Een nadeel van de werkwijze volgens FR-A-1.294.919 is dat de bevochtigbaarheid van glasbolletjes niet naar wens is aan te passen, zodat deze niet speciaal geschikt zijn te maken voor de hierboven beschreven toepassingen.

- 35 Het is een doel van de onderhavige uitvinding een werkwijze te verschaffen voor het modificeren van de bevochtigbaarheid van glasparels teneinde deze speciaal geschikt te maken voor de hierboven beschreven toepassingen.

- Dit doel wordt volgens de onderhavige uitvinding bereikt door een werkwijze voor het vervaardigen van beklede glasparels, met het kenmerk, dat de bevochtigbaarheid van de glasparels wordt gemodificeerd door
- 40 bekleding met een mengsel van stoffen, welk mengsel bestaat uit een eerste stof die, indien alleen gebruikt, de neiging heeft de parels hydrofoob te maken, terwijl ze oleofiel blijven, en een tweede stof die, indien alleen gebruikt, de neiging heeft de parels zowel hydrofoob als ook oleofoob te maken.

- Gevonden werd, dat bij het te werk gaan volgens de onderhavige uitvinding het op gemakkelijke wijze mogelijk is de mate te regelen waarin de aldus behandelde glasparels bevochtigd zullen worden door
- 45 materialen welke een vloeibaar polymeer vormen of polymeer bevatten, zodat de mate van blootligging ervan aan het oppervlak van een door het harden van een dergelijk materiaal gevormd product (bijvoorbeeld door uitharding of door verwijdering van het oplosmiddel of de disperse fase) en de verdeling van de behandelde glasparels in dat materiaal op een eenvoudige wijze kunnen worden beheerst, terwijl een goede adhesie tussen de behandelde parels en dat materiaal wordt verkregen na harding tot het product.

- 50 Dientengevolge is het mogelijk om door een keuze van de voor de behandeling van de parels gebruikte stoffen en door de omvang van een dergelijke behandeling, bijvoorbeeld met een verscheidenheid aan verven, een markering te verkrijgen waarin glasparels op geschikte wijze blootliggen voor reflectie en tevens goed gebonden zijn aan de verf, zodat deze bestand zijn tegen verwerking, of die zijn verdeeld over de gehele dikte van de verf zodat, wanneer achtereenvolgende verflagen worden weggeslepen waardoor een
- 55 bepaalde hoeveelheid van de parels wordt verwijderd, verse parels bloot komen te liggen in onderliggende verflagen. Als alternatief is het mogelijk een uniforme verdeling van de parels te verkrijgen over een polymeer product dat is gevormd van vloeibaar materiaal, bijvoorbeeld door het vormen van thermoplastisch

of thermohardend materiaal.

De mate waarin de parels worden behandeld door de eerste stof en de tweede stof kan op eenvoudige wijze worden geregeld door het aanpassen van de samenstelling van het behandelingsmedium. In het algemeen geldt, dat hoe uniformer de vereiste verdeling van de beklede parels is in een gegeven polymeer
5 materiaal, hoe lager het oppervlaktespanningsverschil dient te zijn tussen de beklede parels en het vloeibare materiaal. Een breed traject van oppervlaktespanningen kan worden bereikt, welke zijn gelegen tussen die, welke kunnen worden verkregen door de parels te bekleden met een van beide genoemde eerste en tweede stoffen alleen, ondanks een belangrijk overwicht van een van beide van die stoffen in de parelbekledingen.

10 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm is de eerste stof γ -methacryloxypropyltrimethoxysilaan, γ -aminopropyltriethoxysilaan, fenyltrimethoxysilaan of methyltrimethoxysilaan. Deze oleofiele silanen zijn zeer geschikt voor de beoogde doeleinden, omdat deze de binding kunnen bevorderen tussen de parels en verscheidene polymere materialen, bijvoorbeeld gebaseerd op acrylen, polyvinylbutyral of rubbers welke in sommige verven aanwezig zijn.

15 De genoemde silanen zijn in het bijzonder bruikbaar voor het bevorderen van de bevochtiging van beklede glaspereels door een aantal organische materialen, waaronder in het bijzonder oplosmiddelen die gewoonlijk worden gebruikt in synthetische harsverfmateriaalen.

Bij voorkeur is de genoemde tweede stof een fluorkoolstofverbinding. Fluorkoolstofverbindingen zijn bijzonder geschikt als controlemiddelen voor het beperken van de bevochtigbaarheid van glaspereels door
20 verschillende organische materialen. Voor het verkrijgen van de beste resultaten is volgens een voorkeursuitvoeringsvorm de genoemde tweede stof een fluoralkylsulfonaat. In het algemeen zijn anionogene fluorkoolstofverbindingen geschikt.

Volgens een andere voorkeursuitvoeringsvorm bevat het genoemde mengsel ten minste tweemaal zoveel, op gewichtsbasis, van de genoemde tweede stof als van de genoemde eerste stof. Gevonden werd,
25 dat het gebruik van de genoemde stoffen in dergelijke verhoudingen bijzonder goede resultaten oplevert wanneer de beklede parels later worden opgenomen in verven voor het vormen van wegmarkeringen.

De onderhavige uitvinding heeft ook betrekking op beklede glaspereels verkregen door toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding.

Dergelijke parels zijn o.a. geschikt voor opname in een variatie van polymere matrixmaterialen. Als
30 voorbeeld kunnen reflecterende verven worden genoemd, die bestemd zijn om van dergelijke verven gemaakte markeringen zeer goed zichtbaar te maken, vooral bij nacht. Door het variëren van de verhoudingen van de eerste en tweede stoffen op de oppervlakken van dergelijke parels is het mogelijk de mate, waarin de parels bevochtigd zullen worden door een verf, te regelen, zodat de mate van blootligging ervan aan het oppervlak van een laag van een dergelijke verf op een eenvoudige wijze kan worden gecontroleerd.
35 Dientengevolge kan, door een keuze van de op de oppervlakken van de parels aangebrachte stoffen en van de zo opgebrachte hoeveelheden en relatieve verhoudingen, met een aantal verfmateriaalen een markering worden verkregen waarin glaspereels op goede wijze blootliggen voor reflectie maar tevens goed gebonden zijn aan de verf zodat deze bestand zijn tegen verwerking, of welke parels verdeeld zijn over de gehele dikte van de verf, zodat, wanneer opeenvolgende verflagen worden weggesleten waardoor een bepaalde
40 hoeveelheid van de parels wordt verwijderd, verse parels bloot komen te liggen in onderliggende verflagen.

Als alternatief is het mogelijk een in wezen uniforme verdeling van de parels te verkrijgen over een polymeer product dat is gevormd van vloeibaar materiaal, bijvoorbeeld door het vormen van een thermo-
plastisch of thermohardend materiaal.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een synthetische polymeermatrix welke glaspereels
45 bevat, met het kenmerk, dat de polymeermatrix glaspereels verkregen volgens de werkwijze van de uitvinding bevat.

Dergelijke materialen zijn bruikbaar voor een grote verscheidenheid van toepassingen. Als voorbeeld kan worden genoemd het gebruik van een verf voor het vormen van een markering waarin glaspereels blootliggen voor reflectie, maar tevens goed gebonden zijn aan de verf, zodat deze bestand zijn tegen erosie. De
50 mate van blootligging en derhalve de reflectiefactor alsmede de mate van erosiebestendigheid kunnen gemakkelijk worden ingesteld door een geschikte keuze van de relatieve verhoudingen van de genoemde eerste en tweede stoffen waarmee de parels worden bekleed. Als een tweede voorbeeld kan worden geciteerd de toepassing van producten van gevormde thermoplastische of thermohardende materialen die zijn gevuld met de hierin gedefinieerde glaspereels. Dergelijke producten hebben een verhoogde weerstand
55 tegen slijtage.

Bij voorkeur bevat een dergelijke matrix ten minste twee charges van parels met verschillende oppervlakte-eigenschappen. Overeenkomstig dit aspect is het mogelijk een nog grotere controle over de

verdeling van de parels in de matrix te verkrijgen. Bijvoorbeeld kan men verzekeren, dat parels van de verschillende charges liggen op verschillende gemiddelde niveaus in een verlaag die is opgebracht teneinde een markering te vormen. Alhoewel glaspereis aan het oorspronkelijk blootliggende oppervlak kunnen losraken uit de verlaag, wanneer de laag afgesleten raakt gedurende gebruik, zullen om voor-

5 noemde redenen de parels, welke zich oorspronkelijk op een lager niveau in de laag bevonden, in toenemende mate bloot komen te liggen waardoor de reflectiviteit van de markering kan worden behouden. Elk van de verschillende, in een dergelijke matrix opgenomen charges van parels kan een charge van parels zijn volgens de onderhavige uitvinding, of wel kunnen één of meer parelcharges op een andere wijze zijn behandeld. Eén van dergelijke parelcharges kan inderdaad onbehandeld zijn.

10 Uitvoeringsvormen van de uitvinding, waarin een dergelijke matrix een verf is, verdienen speciaal de voorkeur.

De onderhavige uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van een reflecterende markering op een oppervlak, met het kenmerk, dat eerst verf wordt aangebracht op een te markeren gebied, waarna over het geverfde gebied, terwijl de verf nog nat is, glaspereis waarvan ten minste

15 sommige glaspereis zijn volgens de uitvinding verkregen zijn, te verdelen. Dit is een zeer eenvoudige methode voor het aanbrengen van een genoemde markering. Bij deze verdeling zullen de parels in de nog natte verlaag zinken in een mate die wordt bepaald door enige oppervlaktebehandeling waaraan deze zijn onderworpen, en het is gemakkelijk een dergelijke behandeling zodanig te regelen, dat een markering wordt verkregen waarin glaspereis blootliggen voor reflectie maar tevens goed gebonden zijn aan de verf, zodat zij

20 bestand zijn tegen erosie.

Bij voorkeur zijn de verdeelde parels een mengsel van ten minste twee charges van parels met verschillende oppervlakte-eigenschappen, opdat een markering wordt verkregen waarin de verschillende parelcharges op verschillende gemiddelde niveaus liggen, aangezien dit de reflectiviteit van de markering blijkt te verlengen.

25 De onderhavige uitvinding is bijzonder bruikbaar voor het aanbrengen van een genoemde reflecterende markering op een wegoppervlak.

Verschiedende voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding zullen thans worden beschreven bij wijze van voorbeeld.

In de voorbeelden werden glaspereis, waarvan de korrelgrootte 200–600 μm bedroeg en die een specifieke oppervlakte van 0,015 m^2/cm^3 hadden, gemengd met een behandelingsmedium dat een oplossing was van de in de volgende tabel A aangegeven stoffen in methanol.

De hierna volgende tabel A geeft de resultaten weer van een bevochtigbaarheidsproef met verscheidene monsters van op diverse wijzen behandelde parels. De proef werd uitgevoerd door een laag van parels te plaatsen in een ondiepe schaal en op voorzichtige wijze een of ander gebruikelijk oplosmiddel daarin te

35 gieten. In de meeste gevallen werd een gedeelte van de parels niet bevochtigd door het oplosmiddel, zodat die parels bleven drijven dankzij oppervlaktetensionseffecten. Het verhoudingspercentage van drijvende parels is vermeld voor de diverse behandelingen en de diverse gebruikte oplosmiddelen. Tevens zijn de hoeveelheden van de betreffende gebruikte behandelingsmiddelen weergegeven, uitgedrukt in grammen per kilogram parels.

40

TABEL A

	hoeveelheid hydrofobe, hydrofiële stof	hoeveelheid hydrofobe oleofobe stof	alifatisch koolwaterstof-oplosmiddel	aromatisch koolwaterstof-oplosmiddel	
			drijvend	gedeelte	
	0,04	0*	0	0	A
	0,04	0,008	0 – 40	50	B
50	0,04	0,012	10 – 65	80 – 95	C
	0,04	0,020	20 – 80	50 – 95	D
	0,08	0*	0	0	E
	0,08	0,008	0 – 2	8 – 15	F
	0*	0,090	70 – 100	100	G
55	0*	0,192	65 – 100	100	H

Opmerkingen

* niet volgens de uitvinding.

De hydrofobe maar ook oleofiele stof is een γ -aminopropyltriethoxysilaan (bijvoorbeeld A1100 van Union Carbide), een γ -methacryloxypropyltrimethoxysilaan, een fenyltrimethoxysilaan of een methyltrimethoxysilaan.

De hydrofobe en oleofobe stof is een kaliumfluoralkylsulfonaat (bijvoorbeeld FC129 van 3M).

Het alifatische koolwaterstofoplosmiddel is bijvoorbeeld hexaan of heptaan en het aromatische koolwaterstofoplosmiddel is bijvoorbeeld toluen of xyleen.

10 Reflecterende markeringen werden opgebracht op een teermacadamoppervlak door daarop een acrylverf aan te brengen, die een mengsel van ten minste enige van de in tabel A gegeven organische oplosmiddelen bevat, in een dikte welke overeenkomt met opbrengingshoeveelheden uitgedrukt in g/m^2 en vervolgens op het nog natte verfoppervlak glasparels te strooien die waren onderworpen aan één van de behandelingen A-H in tabel A. De parels werden in verschillende hoeveelheden, eveneens uitgedrukt in g/m^2 ,
15 toegepast zoals blijkt uit de volgende tabel B. Tabel B vermeldt tevens de resultaten met betrekking tot de reflectiviteit van de aldus gevormde markeringen, uitgedrukt in mCd/Lx.m^2 , waarbij R1 het resultaat is nagenoeg onmiddellijk na het drogen van de verf en R2 het resultaat is drie weken later, nadat de markeringen waren onderworpen aan slijtage en vertering. De metingen werden uitgevoerd met een
20 apparaat dat verkrijgbaar is onder het handelsmerk ECOLUX van Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58 Boulevard Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15, Frankrijk. Dit apparaat is ontworpen om een bundel van licht te projecteren in benedenwaartse richting op een horizontaal wegoppervlak onder een hoek van $3^\circ 30'$ en om de intensiteit van het van dat oppervlak onder een hoek van $4^\circ 30'$ teruggekaatste licht te detecteren, teneinde de verlichting te simuleren welke door de koplampen van het voertuig aan de
25 voertuigbestuurder wordt verschaft.

TABEL B

parels	parel hoeveelheid	verf- hoeveelheid	R1	R2
30 B	260 g/m^2	560 g/m^2	275	271
C	340	570	384	375
D	150	570	363	345
A*	260	570	151	154
35 (3)*	260	530	262	233

Opmerkingen

* niet volgens de uitvinding.

40 3 silicoon bekleed. Van silicoonbekledingsbehandelingen is bekend dat ze glasparels hydrofoob en oleofoob maken.

Uit deze resultaten blijkt, dat door toepassing van de onderhavige uitvinding het mogelijk is wegmarkeringen te maken die goede reflectiviteit hebben en die een goede reflectiviteit gedurende een geschikte
45 tijdsduur behouden.

Tevens werd gevonden, dat de markeringen, die werden gemaakt onder toepassing van charges C en D, in het bijzonder in staat waren een goede reflectiviteit te behouden zelfs na drie maanden slijtage gedurende winters weer, wanneer deze markeringen werden blootgesteld aan de bijzonder hevige afslijting die werd veroorzaakt door het gebruik van beslagen winterwegbanden. Het wordt opgemerkt, dat de onder
50 toepassing van parels A gemaakte markeringen een slechte reflectiviteit gaven, hoewel deze aanvankelijk de neiging had in geringe mate toe te nemen, maar na de beschreven blootstelling waren de markeringen nagenoeg volledig afgesleten. De met silicoon behandelde parels gaven een goede aanvangsreflectiviteit, maar ze werden snel uit de verlaag verwijderd door het passerende verkeer.

Tevens zijn proeven uitgevoerd met markeringen die werden gevormd door een acrylverf als een
55 waterige emulsie op een substraat aan te brengen. Uit visuele inspectie en reflectiviteitsmetingen bleek, dat markeringen die gevormd waren met behulp van een dergelijke, parels volgens de uitvinding bevattende verf een goede reflectiviteit bezitten en die eigenschappen gedurende een geschikte tijdsduur behouden.

Verskillende mengsels van parelmonsters zijn eveneens gemaakt, zoals is weergegeven in de volgende tabel C.

TABEL C

5	mengsel	parels	gew. %	parels (noot 4)	gew. %	parels	gew. %
	i	G	30	B	40	E	30
10	ii	H	40	C	30	E	30
	iii			D	50	onbe- handeld	50
	iv	(noot 3)	50	B	50		
	v			B	50	E	50
15	vi			{ C D	50 50		

Opmerkingen

3 met silicoon bekleed.

20

4 De fractie van parels in deze kolom is volgens de uitvinding. De fracties in de andere kolommen zijn niet, op zich zelf, volgens de uitvinding.

Andere mengsels van parels kunnen gemakkelijk worden samengesteld ten behoeve van diverse doeleinden.

25

Glasparels volgens de uitvinding zijn specifiek vervaardigd voor gebruik als een vulstofmateriaal voor polyethyleen. Opdat het oppervlaktespanningsverschil tussen de beklede parels en gesmolten polyethyleen laag werd gehouden, om zo de uniformiteit van de verdeling van de parels in de polyethyleenmatrix te bevorderen, werden de parels bekleed met een mengsel van fluorkoolstofverbinding FC129 en γ -methacryloxypropyltrimethoxysilaan A 174 (van Union Carbide), welk mengsel bestaat uit 90 gew. % A174

30

en 10 gew. % FC129.

Conclusies

35

1. Werkwijze voor het vervaardigen van beklede glasparels, met het kenmerk, dat de bevochtigbaarheid van de glasparels wordt gemodificeerd door bekleding met een mengsel van stoffen, welk mengsel bestaat uit een eerste stof die, indien alleen gebruikt, de neiging heeft de parels hydrofoob te maken, terwijl ze oleofiel blijven, en een tweede stof die, indien alleen gebruikt, de neiging heeft de parels zowel hydrofoob als ook oleofoob te maken.

40

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de eerste stof γ -methacryloxypropyltrimethoxysilaan, γ -aminopropyltriethoxysilaan, fenyltrimethoxysilaan of methyltrimethoxysilaan is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de genoemde tweede stof een fluoralkylsulfo-naat is.

45

4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat het genoemde mengsel ten minste tweemaal zo veel, op gewichtsbasis, van de genoemde tweede stof bevat als van de genoemde eerste stof.

5. Beklede glasparels verkregen door toepassing van de werkwijze volgens conclusies 1-4.

6. Synthetische polymeermatrix welke glasparels bevat, met het kenmerk, dat de polymeermatrix glasparels volgens conclusie 5 bevat.

50

7. Werkwijze voor het aanbrengen van een reflecterende markering op een oppervlak, met het kenmerk, dat eerst verf wordt aangebracht op een te markeren gebied, waarna over het geverfde gebied, terwijl de verf nog nat is, glasparels waarvan ten minste sommige glasparels volgens conclusie 5 zijn, worden verdeeld.