

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 82400094.7

⑤① Int. Cl.³: **E 01 F 9/04**
E 01 F 9/08

⑱ Date de dépôt: 19.01.82

⑳ Priorité: 19.01.81 FR 8100879

④③ Date de publication de la demande:
28.07.82 Bulletin 82/30

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **POTTERS BALLOTINI S.A.**
Z.I. du Pont Panay 14, rue des Fossés de la Ronde
F-03500 Saint Pourcain sur Sioule(FR)

⑦② Inventeur: **Nylander, Arthur G,**
21, Surrey Place
Hawthorne New Jersey(US)

⑦④ Mandataire: **Schrimpf, Robert et al,**
Cabinet Regimbeau 26, Avenue Kléber
F-75116 Paris(FR)

⑤④ **Procédé pour la réalisation de marquages routiers rétro réfléchissants et moyens pour leur mise en oeuvre.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé pour la réalisation de marquage routier horizontal rétro réfléchissant, caractérisé en ce qu'on applique un produit de marquage sur l'endroit à marquer et que l'on saupoudre la surface dudit produit, avant séchage, avec un mélange de microbilles de verre traitées pour la flottation et de microbilles de verre traitées pour l'adhérence.

Procédé pour la réalisation de marquages routiers
rétro réfléchissants et moyens pour leur mise en oeuvre.

La présente invention concerne les revêtements rétro réfléchissants, en particulier destinés au marquage des routes, un procédé pour leur réalisation et des moyens pour la mise en oeuvre de ce procédé.

5 Il est connu d'utiliser des revêtements rétro réfléchissants pour le marquage des routes afin d'améliorer la visibilité des marques de nuit. En effet, ce type de revêtement réfléchit la lumière des phares avec une plus grande intensité que les revêtements
10 ordinaires qui diffusent une grande partie de la lumière qu'ils reçoivent.

Ce type de revêtement rétro réfléchissant comporte, en surface, une couche de sphères de verre de très faible diamètre (microsphères) saupoudrées sur une
15 couche de liant (peinture ou enduit).

Les problèmes posés par ce genre de revêtement, lorsqu'il s'agit d'un marquage horizontal sur route, sont que les microsphères doivent émerger suffisamment de la surface de la couche de liant pour pouvoir
20 rétro réfléchir la lumière mais pas suffisamment pour risquer d'être éliminées rapidement par le passage des véhicules dont les roues tendent à arracher les microsphères du revêtement.

Diverses solutions ont été proposées pour
25 remédier aux inconvénients précédents.

Il a d'abord été proposé de traiter la surface des sphères afin d'améliorer leur adhérence avec le liant.

5 Cette solution n'est pas totalement satisfaisante car les sphères résistent bien à l'arrachement mais tendent à s'enfoncer trop profondément dans le revêtement et donc conduisent à une rétroréflexion insuffisante.

10 Il a également été proposé, en particulier dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 222 204, un traitement de surface spécial pour les sphères de verre afin d'assurer une certaine "flottation" des sphères de verre. Ces sphères flottent sur le revêtement en émergeant de 50 %, ce qui paraît optimum, néanmoins, là encore, il est difficile de conserver une bonne
15 rétroréflexion au-delà de 12 mois.

La présente invention concerne un procédé pour la réalisation de marquage routier horizontal rétroréfléchissant, caractérisé en ce que l'on applique un produit de marquage sur l'endroit à marquer et que
20 l'on saupoudre la surface dudit produit avant séchage avec un mélange de microsphères de verre traitées pour la flottation et de microsphères de verre spécialement traitées pour l'adhérence au produit de marquage.

25 De préférence, on utilise un mélange pratiquement homogène comprenant de 20 à 50 %, en particulier de 20 à 30 %, en poids de microsphères de verre traitées pour la flottation et de 80 à 50 %, en particulier de 80 à 70 %, en poids de microsphères traitées pour l'adhérence.

30 De façon tout à fait surprenante, on a constaté que ce type de mélange de microsphères conduisait à un produit ayant des propriétés qui sont sans aucun rapport direct avec les propriétés de chacun des types de microsphères utilisés.

Le comportement de ces mélanges est tel que ceux-ci peuvent être assimilés à un "nouveau type de microsphère" ayant ses propres caractéristiques.

5 Ainsi, lors des tests on a observé après 1 an d'utilisation une rétroréflexion pour ce type de mélange qui est de 50 à 100 % supérieure à la rétroréflexion observée pour les microsphères constituant le mélange.

10 Bien que l'on préfère utiliser ces mélanges seuls pour obtenir les meilleurs résultats, il est possible de leur adjoindre d'autres types de microsphères pour conférer à l'ensemble des propriétés particulières. Mais, dans ce cas, pour que les caractéristiques propres des mélanges selon l'invention demeurent, il convient de conserver un certain rapport en poids entre les
15 microsphères traitées pour la flottation et les microsphères traitées pour l'adhérence, rapport en poids qui correspond aux pourcentages donnés précédemment, c'est-à-dire de préférence entre 1/4 et 1/1 et en général entre 1/4 et 3/7.

20 Dans ces conditions, il est alors possible d'associer "ce nouveau type de microsphère" avec une certaine quantité de microsphères distinctes, par exemple hydrofugées par un traitement au silicone.

25 Ces microsphères hydrofugées donnent des résultats de rétroréflexion qui diminuent assez rapidement avec le temps, aussi sont-elles utilisées pour les chaussées où le marquage est renouvelé assez fréquemment. Le traitement d'hydrofugation est toléré car il évite l'agglomération des microsphères et le bouchage des
30 gicleurs lors de l'application des microsphères. Cette agglomération des microsphères se produit dans les trémies des machines de marquage par condensation de l'humidité ambiante lors des modifications brusques des conditions atmosphériques.

L'intérêt de mettre en oeuvre un mélange selon l'invention en combinaison avec des microsphères hydrofugées est que cette combinaison peut subir avec succès certains tests particuliers dits "essais de contrôle d'hydrofugation" qui sont précisément destinés à déterminer les possibilités d'agglomération des microsphères en milieu humide.

Il est possible d'utiliser des mélanges contenant de préférence entre 60 et 80 % en poids, et en général environ 75 % en poids, de microsphères hydrofugées. Lorsque le pourcentage est trop élevé, les caractéristiques avantageuses des mélanges selon l'invention disparaissent et, lorsque le pourcentage est trop faible, les caractéristiques d'hydrofugation deviennent beaucoup moins intéressantes et en particulier il n'est plus possible de satisfaire les normes françaises en la matière.

Pour saupoudrer la surface du produit de marquage avec un mélange de microsphères, il est possible de saupoudrer avec un prémélange des deux types de microsphères ou bien de saupoudrer de préférence simultanément avec les deux types de sphères de verre en réglant les débits de chacun des dispositifs de saupoudrage pour obtenir les quantités désirées.

Parmi les produits de marquage utilisables, il faut citer les peintures et les enduits à chaud tels que les peintures alkyde, acryliques ou à base de caoutchouc chloré, les enduits à chaud à résine hydrocarbonée ou à résine cétonique.

Le procédé selon la présente invention donne des résultats particulièrement intéressants, en particulier au niveau de la durabilité de la rétro-réflexion lorsque le produit de marquage utilisé est une peinture glycérophtallique ou à base de caoutchouc chloré.

Les microsphères de verre utilisées présentent de préférence une granularité telle qu'au moins 90 % en poids desdites microsphères aient un diamètre compris entre 0,500 et 0,125 mm.

Les microsphères de verre traitées pour la flottation sont, de préférence, des microsphères comportant un revêtement d'un agent d'apprêt tel qu'un agent fluorocarboné, en particulier tel que cela est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 222 204 mentionné précédemment. Cette matière doit permettre le mouillage et l'enfoncement sans le ménisque normalement associé avec un agent améliorant l'adhérence.

Les microsphères de verre traitées pour l'adhérence sont, de préférence, des microsphères de verre revêtues en quantité suffisante d'un produit de couplage qui est adapté à la nature du produit de marquage. Le produit de couplage peut être, en particulier, un silane tel que 3,4-époxy-cyclohexyléthyl-triméthoxysilane ou tout autre composé chimique avec des groupements polaires tensio-actifs, dont les fonctions organiques sont chimiquement compatibles avec les produits de marquage routier et dont les fonctions inorganiques sont spécifiques de la silice du verre.

Ce type de microsphères de verre traitées pour l'adhérence sont vendues par exemple par la société POTTERS BALLOTINI S.A. sous le nom de microsphères traitées par un agent de couplage CPO1, CPO3 ou CPO5. 5 Cette même société fournit également des microsphères traitées pour la flottation.

L'application du produit de marquage sur les chaussées ainsi que le saupoudrage de la surface avec les microsphères peuvent être mis en oeuvre par l'un 10 quelconque des procédés connus dans ce domaine, par exemple la peinture peut être distribuée par pistolet Kamber et les sphères atomisées par pistolet Kamber, quant aux enduits, ils peuvent être appliqués par un dispositif de sabot classique avec plaque de lissage 15 ou par projection, les sphères étant distribuées par gravité.

Les dosages des différents constituants dépendent évidemment du type de produit de marquage utilisé, le dosage en microsphères étant compris entre 20 environ 200 et 400 g/m².

La présente invention concerne également les mélanges pratiquement homogènes de microsphères destinés à la mise en oeuvre du procédé.

Les essais conduits avec les mélanges selon la 25 présente invention ont conduit de façon tout à fait surprenante à la constatation que la "durabilité" de la rétroréflexion du mélange était très supérieure à celle des revêtements traditionnels.

Des essais destinés à démontrer les avantages 30 du procédé selon la présente invention ont été réalisés en utilisant :

- des microsphères traitées pour l'adhérence, microsphères A
- des microsphères traitées pour la flottation, microsphères B
- un mélange de
 - . 75 % de microsphères A et
 - . 25 % de microsphères Bmicrosphères A/B

5 Les microsphères A et B présentent une granularité satisfaisant aux conditions d'homologation française, de même que le mélange A/B.

En outre, les microsphères A sont vendues par la société POTTERS BALLOTINI S.A. sous le nom de microsphères traitées pour l'adhérence CP01 et les microsphères B sont vendues par la même société sous le nom de microsphères traitées pour la flottation.

10 Les essais ont été réalisés en parallèle dans des conditions correspondant à une circulation d'environ 3 000 à 4 000 véhicules/jour.

15 Exemple 1

Le premier groupe d'essais a été effectué en utilisant une peinture glycérophallique distribuée par pistolet Kamber, les sphères étant distribuées par gravité puis atomisation par pistolet Kamber.

20 Les conditions de ces essais sont les suivantes :

	Dosage en produit sec (g/m ²)	Dosage en sphères (g/m ²)	Enfoncement des sphères (%)
A	600	280	70
B	580	210	60
25 A/B	610	310	60

Les résultats de rétroréflexion en $\text{mcd.lx}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et le nombre de sphères par cm^2 sont rassemblés dans le tableau I ci-après :

TABEAU I

		<u>1 jour</u>	<u>1 mois</u>	<u>3 mois</u>	<u>5 mois</u>	<u>7 mois</u>	<u>12 mois</u>
A	$\text{mcd.lx}^{-1}.\text{m}^{-2}$ nombre de sphères par cm^2	546	524	486	513	298	210
B	$\text{mcd.lx}^{-1}.\text{m}^{-2}$ nombre de sphères par cm^2	775	649	536	506	279	128
A/B	$\text{mcd.lx}^{-1}.\text{m}^{-2}$ nombre de sphères par cm^2	668	633	584	588	348	250
		550	530	510	420	280	105

On constate de façon tout à fait surprenante que la rétroréflexion au bout de 12 mois est très supérieure pour les revêtements obtenus par la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention par rapport aux revêtements traditionnels contenant des microsphères A ou B.

Exemple 2

Le second groupe d'essais est effectué dans les mêmes conditions que pour l'exemple 1 mais on utilise une peinture à base de caoutchouc chloré.

Les conditions de ces essais sont les suivantes :

	Dosage en produit sec (g/m ²)	Dosage en sphères (g/m ²)	Enfoncement des sphères (%)
A	475	215	95
B	540	215	55
A/B	505	245	70

Les résultats mesurés sont rassemblés dans le tableau II :

TABLEAU II

	<u>1 jour</u>	<u>1 mois</u>	<u>3 mois</u>	<u>5 mois</u>	<u>7 mois</u>	<u>12 mois</u>
A						
	57	115	111	118	142	113
	380	360	350	230	55	40
B						
	853	458	390	385	233	122
	430	330	320	320	70	30
A/B						
	599	481	435	468	288	171
	440	400	340	310	140	110

Comme dans l'exemple 1 on observe au bout de 12 mois une rétroréflexion très supérieure dans le cas du mélange A/B à celle observée pour les revêtements traditionnels A et B.

5 Les différentes mesures ont été effectuées par les méthodes standards utilisées dans ce domaine.

Exemple 3

10 Des mélanges selon la présente invention, auxquels ont été associées des microsphères hydrofugées, ont été soumis aux contrôles d'hydrofugation selon les normes françaises. Les résultats observés sont les suivants :

	<u>Mélanges en poids</u>	<u>Contrôle de l'hydrofugation</u>
	50% microsphères hydrofugées	
	50% microsphères selon l'invention*	négatif
15	60% microsphères hydrofugées	
	40% microsphères selon l'invention*	négatif
	70% microsphères hydrofugées	
	30% microsphères selon l'invention*	positif
	65% microsphères hydrofugées	
20	35% microsphères selon l'invention*	douteux

(*) mélanges selon l'invention contenant 75 % en poids de microsphères traitées pour l'adhérence et 25 % en poids de microsphères traitées pour la flottation.

25 Ainsi, les mélanges comportant 70 % de microsphères hydrofugées et 30 % de microsphères selon la présente invention peuvent subir avec succès le contrôle d'hydrofugation conforme à la norme française.

REVENDEICATIONS

1) Procédé pour la réalisation de marquage routier horizontal rétroréfléchissant, caractérisé en ce que l'on applique un produit de marquage sur l'endroit à marquer et que l'on saupoudre la surface dudit produit avant séchage avec un mélange de microsphères de verre traitées pour la flottation et de microsphères de verre traitées spécialement pour l'adhérence au produit de marquage.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange pratiquement homogène comprenant 20 à 50 % en poids de microsphères de verre traitées pour la flottation et 80 à 50 % en poids de microsphères de verre traitées pour l'adhérence.

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on utilise un mélange pratiquement homogène comprenant 20 à 30 % en poids de microsphères de verre traitées pour la flottation et 80 à 70 % de microsphères de verre traitées pour l'adhérence.

4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange contient en outre des microsphères hydrofugées.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le mélange contient environ entre 60 et 80 % en poids de microsphères hydrofugées et le complément en microsphères traitées pour la flottation et en microsphères traitées pour l'adhérence, dans un rapport en poids compris entre 1/4 et 1/1.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport en poids est compris entre 1/4 et 3/7.

7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise comme produit de marquage une peinture alkyde ou une peinture à base de caoutchouc chloré.

8) Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'au moins 80 % des microsphères de verre en poids ont un diamètre compris entre 0,500 et 0,125 mm.

5 9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les microsphères de verre traitées pour la flottation sont des microsphères de verre comportant un revêtement d'un agent d'apprêt oléophobe fluorocarboné.

10 10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les microsphères de verre traitées pour l'adhérence sont des microsphères de verre revêtues d'un produit de couplage.

15 11) Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le produit de couplage est adapté à la nature du produit de marquage.

12) Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le produit de couplage est un silane.

20 13) A titre de moyen nécessaire pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 2, un mélange pratiquement homogène de microsphères de verre traitées pour la flottation et de microsphères de verre traitées pour l'adhérence, au moins 80 % en poids des microsphères du mélange ayant un diamètre compris entre 0,500 et 0,125 mm.

25 14) A titre de moyen selon la revendication 13, un mélange pratiquement homogène comprenant de 20 à 30 % en poids de microsphères de verre traitées pour la flottation et de 80 à 70 % en poids de microsphères de verre traitées pour l'adhérence.

30

15) A titre de moyen pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 4 à 12, un mélange pratiquement homogène comprenant de 60 à 80 % en poids de microsphères hydrofugées et le complément
5 en poids comprenant de 20 à 30 % en poids de microsphères de verre traitées pour la flottation et 80 à 70 % en poids de microsphères de verre traitées pour l'adhérence.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>DE - U - 7 713 988</u> (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) --		E 01 F 9/04 E 01 F 9/08
A	<u>DE - A1 - 2 441 546</u> (NORRIS JR.) & FR - A - 2 242 518 --		
A,D	<u>US - A - 3 222 204</u> (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			E 01 F 9/00
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche Berlin		Date d'achèvement de la recherche 04-03-1982	Examineur PAETZEL