

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4485791号
(P4485791)

(45) 発行日 平成22年6月23日 (2010. 6. 23)

(24) 登録日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)

(51) Int. Cl.

F I

E O 1 C 23/18 (2006. 01)

E O 1 C 23/18

A

C O 9 D 7/12 (2006. 01)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 109/02 (2006. 01)

C O 9 D 109/02

C O 9 D 123/00 (2006. 01)

C O 9 D 123/00

C O 9 D 167/00 (2006. 01)

C O 9 D 167/00

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-530944 (P2003-530944)
 (86) (22) 出願日 平成14年7月22日 (2002. 7. 22)
 (65) 公表番号 特表2005-503507 (P2005-503507A)
 (43) 公表日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/023323
 (87) 国際公開番号 W02003/027395
 (87) 国際公開日 平成15年4月3日 (2003. 4. 3)
 審査請求日 平成17年6月21日 (2005. 6. 21)
 (31) 優先権主張番号 60/325, 279
 (32) 優先日 平成13年9月27日 (2001. 9. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/078, 771
 (32) 優先日 平成14年2月18日 (2002. 2. 18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック繊維を含む舗装マーキングシート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

舗装マーキングシートであって、

a) 10重量% ~ 30重量%の、アクリロニトリル - ブタジエンポリマー、ネオプレン、天然ゴム、及びスチレンブタジエンポリマーから選択される、架橋されていないエラストマー前駆体、

b) そのエラストマー前駆体の中に分散された、5重量% ~ 20重量%のセラミック繊維、および

c) 30重量% ~ 50重量%の再帰反射エレメント、
 を含み、

ここで、前記セラミック繊維が1000 を超える融点を有し、また前記シートが順応性であると共に厚さが0.25mm ~ 5mmの範囲にあって、クロスウェブ方向に対するダウンウェブ方向の引張強度比が絶対値3未満である、
 セラミック繊維を含む舗装マーキングシート。

【請求項 2】

前記繊維の少なくとも50重量%は少なくとも5マイクロメートルの繊維長さを有する、請求項1に記載のセラミック繊維を含む舗装マーキングシート。

【請求項 3】

前記シートは1マイクロメートル未満の長さを有する繊維を含まない、請求項1に記載のセラミック繊維を含む舗装マーキングシート。

【請求項 4】

前記繊維の少なくとも 50 重量%は少なくとも 20 : 1 のアスペクト比を有する、請求項 1 に記載のセラミック繊維を含む舗装マーキングシート。

【請求項 5】

前記セラミック繊維は少なくとも 10 重量%の酸化アルミニウムを含む、請求項 1 に記載のセラミック繊維を含む舗装マーキングシート。

【請求項 6】

前記セラミック繊維は、下記 (a) ~ (e) のいずれかの成分、

(a) 95 ~ 97 重量%の酸化アルミニウムおよび 5 ~ 3 重量%のシリカ、

(b) 47 ~ 52 重量%の酸化アルミニウムおよび 53 ~ 48 重量%の二酸化シリコン、

(c) 29 ~ 31 重量%の酸化アルミニウム、53 ~ 55 重量%の二酸化シリコンおよび 15 ~ 17 %の酸化ジルコニウム、

(d) 72 ~ 75 重量%の酸化アルミニウムおよび 28 ~ 25 重量%の二酸化シリコン、または

(e) 49 ~ 53 重量%の酸化アルミニウムおよび 51 ~ 47 重量%のシリカ、

を含む、請求項 1 に記載のセラミック繊維を含む舗装マーキングシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はセラミック繊維を含む舗装マーキング組成物に関する。セラミック繊維は、好ましくは高分子材料内に無秩序に分散している。高分子材料は、好ましくは、実質的に架橋されていないエラストマーを含む。本舗装マーキング組成物は、好ましくは、テープなどのシート材料に成形される。

【背景技術】

【0002】

舗装マーキングテープは、典型的には、道路上の交通の車線のための境界線を描くために用いられる。テープは、運転車線の最外境界線に沿ってのように連続的に、または車線間のように間欠的に伸びることが可能である。こうしたテープの一つの普及している用途は建設作業域内であり、そこでは舗装マーキングテープは偶発的事故なしに新しい通路を通して運転者を案内することができる。典型的には、舗装マーキングテープは最終的に道路から取り除かれる。舗装マーキングテープを道路の表面から一体的に剥ぎ取ることが可能にするために、マーキングテープは引裂を防ぐのに十分な構造的一体性をもたなければならない。さらに、テープを無期限にその場所に残そうとする場合、車両および天候が加える酷使に耐えるのに十分な構造的一体性を提供することが必要である。

【0003】

米国特許第 4, 117, 192 号明細書 (ジョルゲンセン (Jorgensen)) は、変形性低弾性高分子材料から製造された舗装マーキングシート材料であって、再帰反射エレメントを部分的に埋め込ませた薄い支持フィルムを舗装マーキングシート材料に接着させることにより再帰反射性にされている舗装マーキングシート材料に関連している。例示されたシート材料は、23 重量部のアクリロニトリルブタジエンエラストマー前駆体、19.6 部の塩素化パラフィン、27.6 部の「アスベスト (Asbestos)」RG144、29.9 部の二酸化チタン、4.6 部の合成シリカおよび 0.8 部のステアリン酸を含有する。

【0004】

米国特許第 4, 282, 281 号明細書は、カルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンポリマーおよびポリマーに分散した粒状充填剤を含む厚さ約 0.25 ミリメートル以上のシート材料を舗装に接着させることにより提供される、より長い寿命の舗装マーキングに関連している。例示されたシート材料は、5 重量%のカルボキシル官能基を有する 13.53 重量部のカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンエラストマー前駆体、11.5 重量部の塩素化パラフィン、17.59 重量部の二酸化チタン、0.07 重量部の

「ウルトラマリン（Ultramarine）ブルー顔料、16.24重量部のアスベスト（「カリドリア（Calidria）」RG-100）」、0.48重量部のステアリン酸、2.71重量部の水和シリカおよび550ppmのアミノシランで処理された直径が平均で200マイクロメートルの37.89重量部のガラス微小球を含有する。白土、タルク、木材フレークまたはガラス繊維などの他の種類の粒状充填剤または繊維質充填剤も使用することが可能である。

【0005】

米国特許第5,373,456号明細書（フルカマー（Fulcomer））によると、「アスベスト繊維はシート材料の所望特性には有力に寄与するが、毒性の理由で、こうした繊維の使用は多くの用途では実質的に排除されている。ジョーダン（Jordan）による米国特許第4,490,432号明細書で開示されたようなポリエチレン繊維などの代替充填剤またはウィコフ（Wyckoff）による米国特許第5,139,590号明細書で開示されたような強化セルローズ繊維はアスベスト充填剤の代わりに用いることが可能である」。

10

【0006】

米国特許第4,490,432号明細書（ジョーダン（Jordan））は、アクリロニトリルブタジエンポリマーなどの架橋されていないエラストマー前駆体、カレンダー製品がクロスウェブより高い引張強度ダウンウェブを示すように、例えば熱可塑性ポリマーの配向によってシート材料を強化するポリエチレンなどの熱可塑性ポリマー、およびタルク、マイカまたは珪酸マグネシウムなどの小板型充填剤を好ましくは含む粒状無機充填剤を含む舗装マーキングシート材料に関連している。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

他の方向（例えばクロスウェブ）に対して一方向（例えばダウンウェブ）でより高い引張強度を有する舗装マーキングシートが低い順応性および低い剪断抵抗をもたらす傾向があることがその後発見された。この強度の相違は、舗装マーキングシートが被着された舗装からの舗装マーキングシートの離脱を引き起こしうる。従って、産業界は、似たダウンウェブ引張強度とクロスウェブ引張強度を有する組成物を含むが、しかしアスベストを実質的に含まない舗装マーキング組成物およびシート材料に利点を見出すであろう。出願人は、物理的特性のこうした組み合わせを高分子材料内に分散したセラミック繊維を含む舗装マーキング組成物によって提供できることを発見した。

30

【0008】

本発明の舗装マーキング組成物は高分子材料内に分散したセラミック繊維を含む。舗装マーキング中のセラミック繊維の少なくとも50重量%の繊維長さは少なくとも約5マイクロメートル、好ましくは少なくとも20マイクロメートルである。本組成物は1マイクロメートル未満の繊維長さを有する繊維を実質的に含まない。セラミック繊維は約1～約4マイクロメートルの範囲の平均径を有する。セラミック繊維は、少なくとも約10重量%の酸化アルミニウム、好ましくは少なくとも20重量%の酸化アルミニウム、より好ましくは少なくとも約30重量%の酸化アルミニウムを含む。セラミック繊維は、好ましくは約1000より高い、より好ましくは約1200より高い、最も好ましくは約1500より高い融点を有する。

40

【0009】

舗装マーキング組成物は、好ましくは、約0.25mm～約5mmの範囲の厚さを有するシートに成形される。シートのダウンウェブ引張対クロスウェブ引張の比の絶対値は、好ましくは約3未満、より好ましくは約2.5未満である。シートのダウンウェブ伸び対クロスウェブ伸びの比の絶対値は、好ましくは約5未満、より好ましくは約3未満である。平均ダウンウェブ引裂対平均クロスウェブ引裂の比の絶対値は、好ましくは約2未満、より好ましくは約1.5未満である。

【0010】

50

セラミック繊維は平面配向で分散してもよいが、しかし好ましくはシート全体を通して高分子材料内に無秩序に分散する。

【0011】

舗装マーキング組成物は、好ましくは、舗装マーキング組成物の全重量を基準にして、

- a) 約0.2重量%～約50重量%のセラミック繊維、
- b) 約5重量%～約50重量%の高分子材料、および
- c) 反射エレメント、増量剤樹脂、充填剤および顔料から選択された、0～約75重量%他の原料を含む。

【0012】

高分子材料は、好ましくは約10～約30重量%の範囲であり、特に高分子材料が実質的に架橋されていないエラストマーである場合、セラミック繊維は、好ましくは約5～約20重量%の範囲である。熱可塑性高分子材料の場合、セラミック繊維は、好ましくは約0.25～約10重量%の範囲である。組成物は、好ましくは約30～約50重量%の反射エレメントを含む。反射エレメントは、好ましくはガラス微小球またはキュービックコーナー再帰反射シートである。組成物は、好ましくは約5～約30重量%の増量剤を含む。高分子材料は、好ましくはアクリロニトリルブタジエンまたは熱可塑性エラストマーなどの実質的に架橋されていないエラストマーを含む。

【0013】

舗装マーキング組成物は、任意に、耐スキッド性粒子、およびポリエステル、ポリオレフィンおよびそれらの混合物などの非熱可塑性有機繊維などの他の添加剤を含む。

【0014】

もう一つの実施形態において、本発明は本発明舗装マーキングシートを含む舗装面である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明において用いるためのセラミック繊維はアスベストとは異なる。アスベストは採掘される天然鉱物である。アスベストは結晶発達において他の材料とは異なる。アスベストは二種の鉱物群、すなわち、蛇紋石と角閃石に分類される。この分類は結晶構造に基づく。蛇紋石はシートまたは層状構造を有する一方で、角閃石は鎖様構造を有する。蛇紋石群の唯一のメンバーとして、「白色アスベスト」としても知られるクリソタイルは、建築材料中で見られるアスベストの最も一般的なタイプであり、かつてクリソタイルは建築材料中で断熱剤および/または難燃剤として用いられた。クリソタイル繊維は、単位繊維が約0.025マイクロメートルの径を有して、極端に薄いことが可能である。クリソタイルの化学組成は、典型的には、37～44%の SiO_2 、39～44%の MgO 、0～6%の FeO 、0.1～5%の Fe_2O_3 、0.2～1.5%の Al_2O_3 、微量～5%の CaO 、12～15%の水（水和酸化物）である。角閃石群において、5種のアスベストが存在する。すなわち、アモサイト（すなわち褐色アスベスト）、クロシドライト（すなわち青色アスベスト）およびより希なタイプのアンソフィライト、トレモライトおよびアクチノライトであり、それらは主として他の材料中の異物として見られる。アモサイトは、49～53%の SiO_2 、1～7%の MgO 、34～44%の FeO 、0～0.4%の K_2O 、微量の Na_2O 、2.5～4.5%の水の典型的な化学組成を有するのに対して、クロシドライトは、典型的には49～53%の SiO_2 、0～3%の MgO 、13～20%の FeO 、0.1～5%の Fe_2O_3 、0～0.2%の Al_2O_3 、0.3～2.7%の CaO 、0～0.4%の K_2O 、4～8.5%の Na_2O および2.5～4.5%の水である。文献において報告されているように、クリソタイル、アモサイト、クロシドライトおよびアンソフィライトは、サンプルの少なくとも36%が1マイクロメートル未満の繊維を含む繊維長さ分布を有する。

【0016】

本発明において用いるためのセラミック繊維は天然でなく人造である。セラミック繊維

10

20

30

40

50

は製造されるので、繊維の長さおよび径は特定範囲内であるように制御することが可能である。セラミック繊維と高分子材料を組み合わせる前に繊維長さは相当により長いことが可能であるけれども、舗装マーキング中の繊維の少なくとも50重量%の繊維長さは約5マイクロメートルより長い。さらに、繊維の少なくとも50重量%は約10マイクロメートルより長く、より好ましくは約20マイクロメートルより長く、なおより好ましくは約40マイクロメートルより長く、最も好ましくは約50マイクロメートルより長い。本発明において用いるためのセラミック繊維は、1マイクロメートル未満の繊維長さを有する繊維を実質的に含まない(5重量%未満)。繊維径は約1マイクロメートル~約4マイクロメートルの範囲である傾向があり、約1.5~約3マイクロメートルが好ましい。本発明において用いるために好ましいセラミック繊維の少なくとも50重量%のアスペクト比(長さ対径の比)は、典型的には少なくとも20:1、好ましくは40:1である。人造セラミック繊維は主要量の Al_2O_3 を含む傾向がある。 Al_2O_3 の量は、典型的には少なくとも約10%(重量)、好ましくは少なくとも約20%、より好ましくは少なくとも40%、最も好ましくは約45%~90%の範囲、またはそれ以上である。

【0017】

本発明において用いるためのセラミック繊維はファイバーグラス(すなわちガラス繊維)とも異なる。アメリカン・ヘリテージ・ディクショナリー(American Heritage Dictionary)、第3版、ホートン・ミフリン・カンパニー(Houghton Mifflin Company)、ボストンによると、ガラスは「結晶化しないで熔融状態から凝固する非常に様々な機械的特性および光学的特性を有する大きい材料クラスのいずれもが、典型的には三酸化二硼素、酸化アルミニウムまたは五酸化燐と共に融解するシリケートによって製造され、一般に硬く、脆く、透明または半透明であり、真固体でなく過冷液であると考えられる」として定義されている。それに反して、セラミック材料は典型的には不透明である。すなわち、高温で焼成することにより結晶および脆性になるようにされるためである。従って、セラミック繊維をガラス繊維から区別するのは、X線回折で検出できるようなこうした結晶および典型的には微結晶構造の存在である。セラミック繊維の融点は、こうした結晶性の存在の兆候である傾向がある。ガラスが700~800で熔融する傾向があるのに対して、本発明の舗装マーキング中で用いるためのセラミック繊維は約1000より高い融点を有する傾向がある。融点は、典型的には約1200より高く、好ましくは約1500より高い。あるいは、セラミック繊維は必ずしも不透明でなくて、そうでなく前述したような所望特性(例えば、繊維長さ分布、アスペクト比、融点)を提供する高濃度の Al_2O_3 または他の遷移金属酸化物を含んでもよい。

【0018】

本発明において用いるためのセラミック繊維には、「サフィル・アルミナ・ファイバーズ」(SAFFIL ALUMINA FIBERS)という商品名で、英国チェシャー(Cheshire, UK)のサフィル(SAFFIL Ltd.)によって販売されているセラミック繊維が挙げられる。こうした繊維は、狭い直径分布を与えるために粘性水溶液から湿式紡糸法で製造される。その後、多結晶微小構造を発生させるために、繊維は制御された熱処理に供される。1600 HA Grade Bulkの化学組成は95~97%の酸化アルミニウム、3~5%のシリカおよび0.5%未満の他の微量元素(element)である。融点は2000°F(1093)より高く、中央繊維径は3.0~3.5マイクロメートルである。

【0019】

もう一種のセラミック繊維には、「ファイバーファックス(FIBERFAX)」という商品名で、ニューヨーク州ナイアガラフォールズのユニファックス・コーポレーション(Unifax Corporation (Niagara Falls, NY))によって販売されているセラミック繊維が挙げられる。これらのセラミック繊維は4種のグレードで入手できる。高純度グレードは、47~52%の酸化アルミニウムおよび48~53%の二酸化シリコンを含有する。カオリングレードはカオリンクレーから製造され、従

って Fe_2O_3 、 TiO_2 および Na_2O などの不純物のより高いレベルを含む。AZSグレードは、29～31%の酸化アルミニウム、53～55%の二酸化シリコンおよび15～17%の二酸化ジルコニウムを含有するのに対して、ムライトグレードは、72～75%の酸化アルミニウムおよび25～28%の二酸化シリコンを含有する。これらの繊維は、吹込繊維技術を用いて製造されると思われる。吹込繊維の他の暗示的特徴は破碎繊維端の存在である。

【0020】

好ましいセラミック繊維には、「レフラクトリ・セラミック・ファイバ・カオウール・ハ・バルク (REFRACTORY CERAMIC FIBER KAOWOOL HA BULK)」という商品名で、ジョージア州オーガスタのサーマル・セラミックス (Thermal Ceramics Inc. (Augusta, GA)) によって販売されているセラミック繊維が挙げられる。化学組成は、49～53%の酸化アルミニウム、47～51%のシリカおよび少量の他の酸化物不純物である。目標は2.15～3.5マイクロメートルの範囲であり、目標は2.83マイクロメートルである。

【0021】

本発明の舗装マーキング組成物において、セラミック繊維は高分子材料に導入される。典型的には、セラミック繊維は高分子材料と混合され、セラミック繊維が高分子材料全体を通して無秩序に三次元的に分散している比較的均質な混合物を形成する。あるいは、シートの形成において、セラミック繊維は実質的に平面配向で沈着することが可能である。

【0022】

舗装マーキング組成物は、一般には少なくとも0.2重量%のセラミック繊維を含むが、約50重量%以下である。架橋されていないエラストマー高分子材料に関しては、セラミック繊維の好ましい濃度は、舗装マーキング組成物の全重量を基準にして一般には約3～約20重量%の範囲である。熱可塑性高分子材料の場合、セラミック繊維の好ましい量は約0.2～約10重量%の範囲である。高分子材料の量は、典型的には少なくとも約5%であり、通常は約50重量%以下である。高分子材料の量は好ましくは約10重量%～約30重量%の範囲である。舗装マーキング組成物は、任意に、反射エレメント (例えばガラスビーズ)、増量剤樹脂、充填剤および顔料から選択された約75重量%以下の他の原料を含んでもよい。組成物中に含まれる他の原料の量、特に任意の充填剤の量および種類に応じて、割合は上述した範囲内で異なることが可能である。

【0023】

高分子材料は、熱可塑性材料または実質的に架橋されていないエラストマー前駆体を含む。エラストマー前駆体は、セラミック繊維および他の任意の原料と熱ブレンドされる時、およびシートに押し出される時、部分的に架橋してもよい。

【0024】

セラミック繊維に加えて、舗装マーキング組成物は、他の繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維およびそれらの混合物などの特に非熱可塑性有機繊維をさらに含んでもよい。しかし、ダウンウェブとクロスウェブの間の引張、伸びおよび引裂特性の改善されたバランスを維持するために、こうした非セラミック繊維の濃度は、5重量%未満、好ましくは約0.1重量%～約1.0重量%である。こうした繊維を低濃度で含めると、ダウンウェブ強度対クロスウェブ強度の比を実質的に損なわないで50%ほど引張を有利に高めることが可能である。

【0025】

高分子材料は、マーキングを道路から除去する傾向がある内力を作らずに車輪付き道路交通の力および圧力の吸収を可能にする粘弾性の特性を提供する。アクリロニトリルブタジエンポリマーは高度の耐油性をもたらすので、特に望ましいエラストマー前駆体である。良好な耐油性をもたらす他の有用な架橋されていないエラストマー前駆体には、ネオプレンおよびポリアクリレートが挙げられる。天然ゴムおよびスチレンブタジエンポリマーも用いてよい。増量剤樹脂、好ましくは、塩素化パラフィンなどのハロゲン化ポリマー、しかし炭化水素樹脂またはポリスチレンも、架橋されていないエラストマー前駆体原料と

合わせて含められ、エラストマー前駆体原料と混和性であるか、またはエラストマー前駆体原料と共に単一相を形成する。増量剤樹脂は、本発明の舗装マーキング組成物の約20重量%以下、好ましくは約10重量%を占める。

【0026】

米国特許第5,536,569号明細書(ラシュ(Lasch)ら)で開示されたように、好ましい熱可塑性材料には、特に熱可塑性材料が露出舗装マーキング表面上で反射エレメントおよび/または耐スキッド性粒子を含む場合、酸含有エチレンコポリマーが挙げられる。この特許は本明細書に引用して援用する。代表的な酸含有エチレンコポリマーには、エチレンアクリル酸(EAA)コポリマーおよびエチレンメタクリル酸(EMAA)コポリマーならびにEAAとEMAAの混合物、ならびにイオン架橋EMAAが挙げられる。別の熱可塑性材料には、最上層のためにより好ましくないけれども、エチレンn-ブチルアクリレート(EnBA)、エチレン酢酸ビニル(EVA)およびそれらのブレンド、ならびにポリオレフィンが挙げられる。

10

【0027】

特に好ましい熱可塑性材料には、「ヌクレル(NUCREL)」という商品名で、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ヌムール(E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, DE)) (DuPont)によって販売されているEMAAポリマー、および「サーリン(Surlyn)」という商品名で、デュポン(DuPont)によって販売されているイオン架橋エチレンメタクリル酸(EMAA)イオノマーが挙げられる。

20

【0028】

充填剤は、一般に、少なくとも露出最上層の可視性を強化する目的で組成物中に含まれる。しかし、充填剤は、補強、増量、表面硬度および耐摩耗性などの特性を有利に強化もする。小板充填剤、すなわち、珪酸マグネシウム、タルクまたはマイカなどの板様形状を有する充填剤は、最善の耐摩耗性およびダウンウェブ強度特性を与えることが見出されたので好ましい。小板はカレンダー手順中に配向されることになり、それはシート製品の耐摩耗性およびダウンウェブ特性に特に寄与する。また、小板充填剤はシート材料をより硬くし、それは道路上の白色外観の維持に寄与する。さらに、小板充填剤は表面積対体積の高い比を有し、それは小板充填剤の強化能力を強化する。針型充填剤またはビーズ型充填剤などの他の充填剤は小板充填剤の代わりに、または小板充填剤に加えて含めてもよいが、こうした他の充填剤は、より低い表面積/単位体積のゆえにより好ましくない。本発明のシート材料中に含まれる充填剤の量は使用される充填剤の種類により異なる。好ましくは少なくとも3重量%の小板充填剤が用いられる。50重量%より多い量の小板充填剤は製品を過度に硬くする傾向があるけれども、より少量のセラミック繊維では、より多い量の充填剤が望ましい。最良の結果は約5~約20重量%の間の小板充填剤の量で達成された。

30

【0029】

再帰反射エレメント(例えば、透明微小球、グラウンドシートから誘導されたキューブコーナー粒子)および/または耐スキッド性粒子(例えば、砂粒子)も、好ましくは、夜に反射性を与えるとともにシート材料に耐スキッド品質を与えるために約45重量%以下の濃度で本発明のシート材料に含まれる。好ましくは約25重量%~約40重量%の反射性ガラスビーズが舗装マーキングシートの厚さ全体を通して分散される。シート材料中に部分的に埋め込んで、そしてシート材料から部分的に出っ張って、こうした粒子の外層をシート材料の上に提供して、即時反射性および耐スキッド性をもたらしてもよい。他の粒子をシート材料中に埋め込んで、シート材料が摩滅するにつれて露出することになってよい。例えば、米国特許第4,117,192号明細書で教示されたように、本発明のシート材料に接着させた支持フィルムの使用によって、粒子を部分的に突出した位置で保持してもよい。

40

【0030】

あるいは、舗装マーキングの露出面上に再帰反射シートを接着させることにより、なお

50

いっそう典型的には、より長持ちしない再帰反射特性を与えてもよい。再帰反射シートの二種の最も一般的タイプは、微小球によるシートおよびキューブコーナーによるシートである。「ビーズ入りシート」と時には呼ばれる微小球シートは技術上周知されており、典型的には少なくとも部分的に結合剤層に埋め込まれた多数の微小球、および関連した鏡面反射材料または拡散反射材料（金属蒸気またはスパッターコーティング、金属フレークまたは顔料粒子など）を含む。「密閉レンズ」によるシートとは、ビーズが反射体に対して間隔を置いて配置された状態にあるが、樹脂とは完全に接触している再帰反射シートを指す。「封入レンズ」による再帰反射シートは、反射体がビードと直接接触するが、ビードの反対側はガス界面にあるように設計される。微小球によるシートの例証的例は、米国特許第4,025,159号明細書（マクグラス（McGrath））、第4,983,436号明細書（ベイリー（Bailey））、第5,064,272号明細書（ベイリー（Bailey））、第5,066,098号明細書（クルト（Kult））、第5,069,964号明細書（トリバー（Tolliver））および第5,262,225号明細書（ウィルソン（Wilson））において開示されている。

10

【0031】

混合後、原料はカレンダーロールで加工され、カレンダーロールにおいて、原料は滑らかな帯を形成し、所望厚さの薄いシートに加工される。一般に、シートは少なくとも約0.25ミリメートル、好ましくは少なくとも約1ミリメートルの厚さを有して成形されるが、一般に、シートは厚さ約5ミリメートル未満、好ましくは厚さ3ミリメートル未満である。

20

【0032】

再帰反射エレメント（例えばガラスビーズ）、充填剤、顔料などの他の任意の原料と組み合わせ高分子材料内にセラミック繊維を含むシートは、好ましくは特定の特性を示す。一般に、本発明のシート材料は、25で少なくとも5キログラム/平方センチメートル、好ましくは少なくとも10キログラム/平方センチメートルのダウンウェブ引張強度を有する。特にポリエステル繊維およびポリエチレン繊維を有する舗装マーキングシート材料と比較して、改善された順応性および剪断抵抗を示すために、原料の種類および量は、好ましくは、引張特性と伸び特性および引裂強度がクロスウェブ方向とダウンウェブ方向でほぼ同じであるように選択される。ASTM D82に準拠して測定した時、ダウンウェブ引張対クロスウェブ引張の比の絶対値は好ましくは約3未満である。より好ましくは、舗装マーキングシートのダウンウェブ引張対クロスウェブ引張の比の絶対値は約2.5未満である。それに代わるか、またはそれに加えて、ダウンウェブ伸び対クロスウェブ伸びの比の絶対値は好ましくは約5未満、好ましくは約3未満である。さらに、またはその代わりに、ASTM 1938に準拠して測定した時、舗装マーキングシートのダウンウェブ平均引裂強度対クロスウェブ引裂強度の比の絶対値は約2未満、好ましくは約1.5未満である。

30

【0033】

組成物はこうした好ましい特性を示し、一般に単独で十分な強度を有するけれども、舗装マーキングは、任意に、米国特許第5,981,033号明細書に記載されたようなスクリムを含んでもよい。この特許は本明細書に引用して援用する。

40

【0034】

舗装と接触するマーキングテープおよび特に表面層は、好ましくは順応性である。それは、テープが取り付けられる表面中の凹凸に順応することを意味する。米国特許第5,194,113号明細書に記載されたように、順応性マーキングテープは、道路の表面凹凸の形状を真似るために、合理的な力の下で変形することが可能であり、よって道路面への良好な密着の形成を可能にするのがよい。この特許は本明細書に引用して援用する。妥当な力とは、道路面にマーキングシートを被着させ、シートを叩いて詰めた後に、マーキングテープが道路面に順応することを意味する。こうした用途において、叩いて詰めたテープは、道路の表面組織を実質的に複製する。

【0035】

50

マーキングテープの順応性は幾つかの方式で評価してもよい。一つの単純な方式は、コンクリートブロックまたはアスファルト複合舗装などの複雑な表面、粗い表面または表面模様付き表面に手で材料の層またはシートを押し付け、シートを取り除き、そして前記表面がシート中で複製された程度を観察することである。マーキングテープの順応性のもう一方式の評価は次の通り得てもよい。第一に、シート材料を適する量だけ変形させるために必要な力を測定する。第二に、誘発された歪みの一部を除去する。最後に、減少した歪みレベルで材料中に残る収縮力を測定する。この方法の特定の例は、 0.05 秒^{-1} の歪速度でサンプルを伸し、 115% 変形で応力を測定することにより元の長さの 115% にサンプルを変形させ、同じ速度で歪みを解除し、材料を放置して元の長さの 110% に戻し、収縮力を測定することであろう。この測定は、例えば、ミネソタ州ミネアポリスのMTS・システムズ・コーポレーション(MTS Systems Corporation (Minneapolis, MN))によって販売されているサーボ水圧式引張試験機などの標準引張試験装置を用いて行ってもよい。好ましい順応性材料は、 35 NT/幅 cm (201 bs/幅 インチ)未満の元の長さの 115% にサンプルを変形させる力および 14 NT/幅 cm (81 bs/幅 インチ)未満の後の 110% 変形での収縮力を示す。但し、より小さい力は、なおより好ましい。順応性の他の測定は米国特許第5,194,113号明細書に記載され、不規則表面へのシート材料の順応性を評価するために本発明の舗装マーキングテープと合わせて用いてもよい。

【0036】

舗装マーキングテープは、ASTM F1249に準拠して典型的には少なくとも $2 \text{ g/m}^2/\text{day}$ の水蒸気透過率(WVTR)を有する。WVTRは、好ましくは少なくとも $5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、より好ましくは少なくとも $10 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、なおより好ましくは少なくとも $20 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、最も好ましくは約 $30 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以上である。これは、テープと舗装との間の界面に沿って水が永続的に閉じ込められることにならないことを確実にする。好ましい実施形態において、本発明の舗装マーキングは、ポリエステル繊維を含む同じ組成物より相当に高いWVTRを示す。

【0037】

シート材料は、好ましくは、修正「テーバー」磨耗試験によって示されうるように良好な耐摩耗性も有する。この試験は、 1 kg の分銅をホイール上にしたH-22テーバー磨耗試験機ホイールを用いる。試験片は水の下で保持され、磨耗試験機ホイールは500サイクルにわたって試験片上を通過する。本発明のシート材料は、一般に、この試験において約5グラム以下の損失を示す。

【0038】

本発明の舗装マーキング組成物は、反射性および他の特性を改善するためにエンボス最上表面を有するシートまたはテープ中で特に有用である。こうしたエンボスシートは米国特許第4,388,359号明細書に記載され、舗装マーキングシート材料の他のエンボス形態も技術上教示されている。

【0039】

舗装マーキングシートまたはテープは、典型的には、シートを道路表面に接着させるために感圧接着剤を含む。適する接着剤組成物は、天然ゴム、ブチルゴム、合成ポリイソプレン、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム(EPDM)、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリ(アルファオレフィン)およびスチレンブタジエンランダムコポリマーゴムを含む様々な非熱可塑性炭化水素エラストマーを含んでもよい。これらのエラストマーは、中間ゴムブロックに接合したガラス末端ブロックを有するスチレンジエンブロックコポリマーなどのブロックコポリマー型の熱可塑性エラストマーとは区別される。こうしたエラストマーは、粘着性付与剤および他の任意の補助剤と組み合わされる。有用な粘着性付与剤の例には、ロジンおよびロジン誘導体、炭化水素粘着性付与樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン樹脂などが挙げられる。粘着性付与剤は、エラストマー100重量部当たり典型的には10~200重量部を構成する。こうした接着剤組成物は、好ましくは、米国再発行特許第36,855号明細書お

よび米国特許第6,116,110号明細書に記載された方法に従って調製される。これらの特許は本明細書に引用して援用する。

【0040】

他の好ましい接着剤組成物には、米国特許出願第08/760,356号明細書および第08/881,652号明細書に対して優先権を主張する1998年6月11日発行の国際公開第98/24978号パンフレットにさらに詳しく記載されているようなアクリレート系感圧接着剤組成物が挙げられる。この特許は本明細書に引用して援用する。好ましいアクリレート系接着剤組成物は次の4種の組成物を含む。すなわち、i) 約50～70重量%のポリオクテンおよび約30～40重量%の粘着性付与剤を含む組成物、ii) 約60～85重量%のイソオクチルアクリレート、約3～20重量%のイソボルニルアクリレート、約0.1～3重量%のアクリル酸および約10～25重量%の粘着性付与剤を含む組成物、iii) 約40～60重量%のポリブタジエンおよび約40～60重量%の粘着性付与剤を含む組成物、およびiv) 40～60重量%の天然ゴムおよび約40～60重量%の粘着性付与剤を含む組成物。

10

【0041】

本発明の目的および利点を以下の実施例によって更に例示するが、実施例において挙げた特定の材料および材料の量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定すると解釈されるべきではない。本明細書におけるすべての百分率および比率は特に明記がない限り重量による。

【実施例】

20

【0042】

以下の表1は、実施例で用いた原料ごとの化学的説明、商品名、供給業者および所在地を示している。

【0043】

【表 1】

表 1

化学的説明	商品名	供給業者	所在地
アクリロニトリルブタジエン、 架橋されていないエラストマー前駆体	「ニポール (NIPOL)」1022	ゼオン・ケミカルズ (Zeon Chemicals Incorporated)	ケンタッキー州ルイスビル (Louisville, KY)
セラミック繊維	「カオウル・ハ・バルク (KAOWOOL HA BULK)」	サーマル・セラミックス (Thermal Ceramics)	ジョージア州オーガスタ (Augusta, GA)
アスベスト	“RG-144”	ユニオン・カーバイド (Union Carbide)	
タルク-小板充填剤、 加工助剤	「ミストロン・スーパーフロスト (MISTRON SUPERFROST)」	ルゼナック・アメリカ (Luzenac America, inc.)	コロラド州エンゲルウッド (Englewood, CO)
酸化防止剤	「サント・ホワイト・クリスタルズ (SANTO WHITE CRYSTALS)」	フレクシス・アメリカ (Flexsys America)	オハイオ州アクロン (Akron, OH)
塩素化パラフィン、 増量剤	「クロレス (CHLOREZ)」700S	ドーバー・ケミカル (Dover Chemical)	オハイオ州ドーバー (Dover, OH)
塩素化パラフィン、 増量剤	「パラロイル (PAROIL)」140	ドーバー・ケミカル (Dover Chemical)	オハイオ州ドーバー (Dover, OH)
水和シリカ無水物、 充填剤	“HI SIL 233”	PPG・インダストリーズ (PPG Industries)	ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburg, PA)
ステアリン酸、 加工助剤	「インダストレン (INDUSTRENE)」R	ウィットコ・コープ (Witco Corp.) のフモコ・ケミカル・ディビジョン (Humko Chemical Division)	テネシー州メンフィス (Memphis, TN)
キレート剤	「バンスティ (VANSTAY)」SC	バンデルビルト (R. T. Vanderbilt)	コネチカット州ノーウィック (Norwich, CT)
ウルトラマリーナブルー (Ultramarine Blue)	“BLUE UM 5016”	ウィタッカー・クラーク・アンド・ダニエルズ (Whittaker, Clark and Daniels, Inc)	イリノイ州プレーンフィールド (Plainfield, IL)
ガラスビーズ、 充填剤、 再帰反射エレメント	「ガラスビーズ (GLASS BEADS)」AD	フレックス・オー・ライト (Flex-O-Lite)	アイオワ州ムスカティーン (Muscatine, IA)
TiO ₂ -顔料	「ティーアイ・ピュア (TI PURE)」960	デュポン (DuPont)	デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE)
ポリエチレン繊維	“13038F”	ミニ・ファイバーズ (Mini Fibers Inc.)	テネシー州ジョンソンシティ (Johnson City, TN)
ポリエステル繊維	“6-3025”	ミニ・ファイバーズ (Mini Fibers Inc.)	テネシー州ジョンソンシティ (Johnson City, TN)
TiO ₂ -顔料	“CR-880”	カー・マギー・ケミカル (Kerr McGee Chemical Inc.)	オクラホマ州オクラホマシティ (Oklahoma City, OK)
ガラスビーズ、 充填剤、 再帰反射エレメント	“70-230”	カタフォート (Cataphote Inc.)	ミシシッピ州ジャクソン (Jackson, MS)

【 0 0 4 4 】

以下の表 I I および表 I I I は、比較例 A ~ C および実施例 1 ~ 5 で用いられた各原料の重量 % を記載している。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

表 II

原料	比較例 A	比較例 B	実施例 1	実施例 2
"NIPOL 1022"	13.53	13.51	12.06	10.54
"MISTRON SUPERFROST"	6.77		6.03	5.27
"6-3025"	1.35			
"13038F"	2.71			
"RG-144"		16.22		
"KAOWOOL HA Bulk"			12.49	22.20
"SANTO WHITE CRYSTALS"	0.13		0.12	0.11
"CHLOREZ 700S"	9.47	9.46	8.44	7.38
"HI SIL 233"	2.71	2.70	2.41	2.11
"INDUSTRENE R"	0.13	0.47	0.12	0.11
"VANSTAY SC"	0.07	0.07	0.06	0.05
"PAROIL 140"	0.68	2.06	0.60	0.53
"BLUE UM 5016"	0.07	0.07	0.06	0.05
"MISTRON SUPERFROST"	6.77		6.03	5.27
"GLASS BEADS AD"	37.89	37.86	33.78	29.51
"TI PURE 960"	17.59	17.57	15.68	13.70
"SANTO WHITE CRYSTALS"	0.13		0.12	0.11

【 0 0 4 6 】

【表 3】

表 III

原料	実施例 3	実施例 4	比較例 C	実施例 5
"NIPOL 1022"	12.69	12.65	12.57	21.32
"KAOWOOL HA BULK"	9.68	9.65	9.59	16.26
"MISTRON SUPER FROST"	6.35	6.33	6.29	10.66
"6-3025"	0.32	0.64	1.28	.81
"SANTO WHITE CRYSTALS"	0.13	0.13	.13	.21
"CHLOREZ 700-S"	8.89	8.86	8.80	14.93
"HISIL 233"	2.54	2.53	2.51	4.27
"INDUSTRENE R"	0.13	0.13	.13	.21
"VANSTAY SC"	0.06	0.06	.06	14.92
"PAROIL 140"	0.63	0.63	.63	4.26
"BLUE UM 5016"	0.06	0.06	0.06	.21
"MISTRON SUPERFROST"	6.35	6.33	6.28	0.10
"70-230"	35.54	35.43	35.20	1.08
"CR-880"	16.5	16.44	16.34	0.10
"SANTO WHITE CRYSTALS"	0.13	0.13	.13	10.66

【 0 0 4 7 】

実施例の各々を調製するために、180°F(82)の温度に設定されたバンバリー高剪断ミキサーを用いた。最初に高分子材料および繊維をミキサーに投入することにより

10

20

30

40

50

、各配合物を調製した。32rpmの速度で約1分にわたり混合した後、表に記載したように、タルクの第2の添加を含むタルクの第2の添加まで、原料を逐次添加した。原料を約1分にわたり混合した。その後、残りの最後の3種の原料を添加した。温度が240°F(116℃)に達するまで、混合を約3分にわたり続けた。その後、加熱された混合物をミキサーからカレンダーロール上に落とし、厚さ約1.4mmのシートに成形した。

【0048】

混合中、混合物をコンパウンディングするために60アンペア数ドロウ(ampere draw)を必要とした比較例Aと比べて、容易に剪断された混合物を反映して、実施例1および2は0アンペア数ドロウ(ampere draw)を示した。有利なことには、バンパリーを通してセラミック繊維を含む組成物をワンパスで調製したのに対して、ポリエチレン繊維またはポリエステル繊維を有する配合物は、均質混合物を得るために典型的にはツーパスを必要とした。

【0049】

実施例ごとに、サンプルの引張特性および伸び特性をASTM D82に準拠して評価した。さらに、引裂強度をASTM D1938に準拠して評価した。

【0050】

以下の表IVは試験結果を記載している。

【0051】

【表4】

表 IV

実施例	DW 引張 lb/in ² (kg/cm ²)	DW 伸び (%)	CW 引張 lb/in ² (kg/cm ²)	CW 伸び (%)	DW 平均引裂 lb (kg)	CW 平均引裂 lb (kg)
比較例 A	701 (49.28)	145	162 (11.39)	1254	4.820 (2.191)	2.583 (1.174)
比較例 B	198 (13.92)	281	180 (12.65)	493	5.164 (2.347)	4.167 (1.894)
実施例 1	178 (12.51)	642	121 (8.51)	1454	2.605 (1.184)	2.209 (1.064)
実施例 2	133 (9.35)	568	87 (6.12)	1278	2.105 (.9568)	1.703 (.7741)
実施例 3	224 (15.75)	560	114 (8.01)	1880		
実施例 4	363 (25.52)	274	121 (8.51)	1810		
比較例 C	510 (35.85)	189	129 (9.07)	1771		
実施例 5	311 (21.86)	383	150 (10.55)	1690		

DW—ダウンウェブ（機械方向）

CW—クロスウェブ

Elong. —伸び

【0052】

比較例Aにおいて、ダウンウェブ引張はクロスウェブ引張より4倍大きかった。さらに、クロスウェブ伸びはダウンウェブ伸びより8倍大きかった。セラミック繊維のみを含む実施例1および2において、ダウンウェブ引張はクロスウェブ引張より約1.5倍のみ大きかった。さらに、クロスウェブ伸びはダウンウェブ伸びより2～2.5倍のみ大きかった。

た。引裂試験によると、比較例 B および実施例 1 ~ 2 はダウンウェブ方向とクロスウェブ方向の両方で似た引裂強度を有していたのに対して、比較例 A におけるダウンウェブ引裂はクロスウェブ引裂の約 2 倍であったことが示された。

【 0 0 5 3 】

比較例 C および実施例 3 ~ 5 において、ポリエステル繊維をセラミック繊維と組み合わせて配合物に添加して、引張、伸びおよび引裂強度に及ぼすこうした繊維の影響を実証した。比較例 C における 1 . 2 8 重量 % のポリエステル繊維の存在は、ダウンウェブ引張対クロスウェブ引張の比を所望の範囲外である 3 . 9 5 に増加させた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 201/00	(2006.01)	C 0 9 D 201/00	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z
C 0 9 J 201/00	(2006.01)	C 0 9 J 201/00	

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ヘランド, ランドール エイチ.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3
3 4 2 7

(72)発明者 ライス, エリック イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ピー.オー.ボックス 3
3 4 2 7

審査官 須永 聡

(56)参考文献 登録実用新案第3 0 4 3 4 6 6 (J P , U)
特開平 0 4 - 0 1 1 6 7 1 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 4 9 8 5 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

E01C 23/18
E01F 9/04
C09D 7/12
C09D 109/02
C09D 123/00
C09D 167/00
C09D 201/00
C09J 7/02
C09J 201/00
CiNii