(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
E01F 9/04

(45) 공고일자 1999년10월15일
(11) 등록번호 10-0226542
(24) 등록일자 1999년07월28일

(21) 출원번호 10-1994-0702861
(22) 출원일자 1994년08월19일
번역문제출일자 1994년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US 93/00285
(86) 국제출원일자 1993년01월14일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴
국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국

(65) 공개번호 특1995-0700465
(43) 공개일자 1995년01월16일
(87) 국제공개번호 WO 93/17187
(87) 국제공개일자 1993년09월02일

(30) 우선권주장 838527 1992년02월19일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자 그레고리에프.자콥스
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트폴,피.오.박스 33427
제임스이.래쉬
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트폴,피.오.박스 33427
토마스피.헤드블롬
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트폴,피.오.박스 33427
래리케이.스텀프
미합중국, 미네소타 55133-3427, 세인트폴,피.오.박스 33427
(74) 대리인 나영환, 이상섭

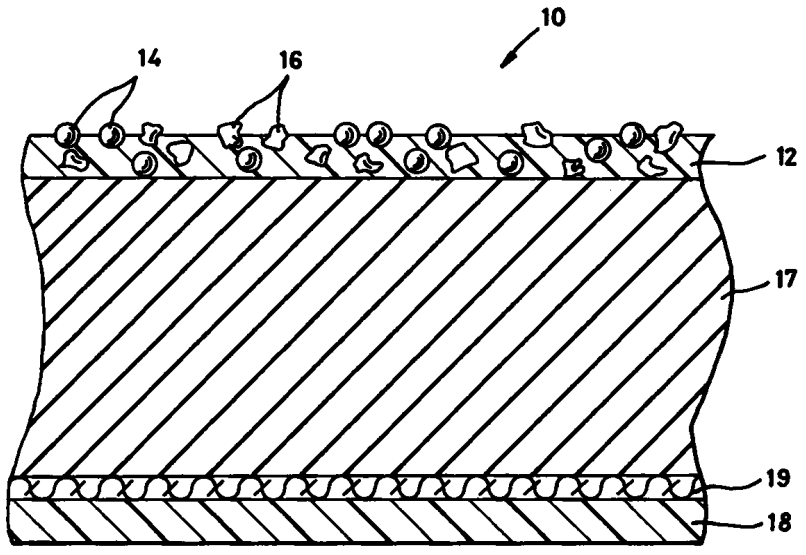
심사관 : 고태욱

(54) 역반사 도로표지 및 그 제조방법

요약

본 발명은 황색으로 채색되고, 구슬 매체에 부분적으로 박힌 역반사 구슬을 가진 도로 표지에 관한 것이다. 구슬 매체는 백색 광선을 산란시키는 광선산란제를 0.5 내지 15 체적 % 함유한다. 도로 표지는 잠재적으로 유독한 금속, 즉 카드뮴, 크롬 및 납을 함유하는 황색 안료를 사용하지 않고 야간에 선명한 황색을 반사할 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

역반사 도로 표지 및 그 제조 방법

[기술분야]

본 발명은 카드뮴, 크롬 및 납을 함유한 안료가 거의 없는 황색의 역반사 도로 표지에 관한 것이다.

[배경기술]

도로상에 차선을 표시하는데는 황색 및 백색 도로 표지를 통상적으로 사용한다. 황색 도로 표지는 백색 도로 표지와는 다른 의미를 자동차 운전자에게 준다.

예컨대 , 미합중국에서는 자동차가 반대방향으로 이동하는 차선들을 분리하기 위하여 도로상에 황색의 도로 표지를 사용하는 반면에, 백색 도로 표지는 i)노변에 도로의 경계를 표시하고, ii)자동차가 한 방향으로 이동하는 도로(즉, 일방 통행 도로)의 차선을 분리하는데 사용한다. 이러한 상이한 기능을 고려하여, 자동차 운전자가, 특히 시계를 제한받는 야간에, 황색 및 백색 도로 표지를 식별할 수 있는 것이 매우 중요하다. 그렇지 않을 경우, 운전자가 혼동을 일으켜 운전 상태가 위험해질 수 있다.

주간 및 야간 상태에서 백색 도로 표지와 명확하게 식별될 수 있는 황색 도로 표지가 제조되어 왔다. 통상의 황색 도로 표지는 황색 기제(base)에 부분적으로 박힌 투명한 무색의 역반사 구슬을 포함한다. 카드뮴, 크롬, 또는 납 등과 같은 중금속을 함유한 황색 안료를 사용하여 기제를 황색으로 만든다.(미합중국 특히 제2,574,971호, 제 2,268,537호, 제 3,337,483호, 제 4,117,192호, 제 4,248,932호, 제 4,564,556호, 제 4,931,414호, 일본국 특허 공고 제 20424/91호 및 유럽 특허제 0,305,579 B1호). 주간에 기제는 황색광을 산란 반사시켜서 자동차 운전자가 황색 표지를 볼 수 있도록 한다. 야간에는, 구슬이 광선이 입사한 방향으로 그 광선을 반대로 반시시킨다(역반사).역반사된 광선이 역반사 구슬에 인접해 있는 기제내의 중금속 안료에 부딪치기 때문에 그 광선은 황색이 된다. 중금속 안료는 황색광을 구슬내로 산란되게 역반사시킨다. 그러면, 구슬은 산란되어 흩어진 황색광의 방향을 변경시켜 광원 방향으로 그 광선을 되돌려 보낸다.

카드뮴, 크롬, 및 납을 기제로한 안료는 양호한 황색 역반사 도로 표지를 제공했다. 주야간 상태 모두에서, 도로 표지는 명확하게 황색을 나타낸다. 이들 중 금속 안료는, 높은 굴절률 및 광선 파장 크기 정도의 입자 크기를 가지기 때문에, 광선을 격렬하게 산란시킨다. 이 안료는 특히 황색 광선을 반사시키기 위하여 광선의 황색이 아닌 성분을 흡수하여 황색을 명료하게 나타낸다. 카드뮴, 크롬 및 납을 기제로 한 안료가 가진 우수한 성능으로 인해, 황색 도로 표지에 이 안료가 폭 넓게 사용되어 왔다. 크롬 엘로우(chrome yellow)(리드 크로메이트(lead chromate)로 또한 공지된)가 도로 표지용으로 가장 폭 넓게 사용되는 황색 안료이다.

카드뮴, 크롬 및 납을 기제로한 안료가 환경에 악영향을 미친다는 것은 수십년 동안 공지되어 왔다. 카드뮴, 크롬 및 납은 독성이 있어, 이들 안료를 대신할 대체물이 요청되고 있다. 미합중국의 몇몇 주에서는 도로 표지에 납과 같은 중금속의 사용을 금지하는 계획을 발표했다. (A. Banou. Am. 저어널(Paint & Coatings J.) 21-22(1991. 8.19)). 그러나, 그렇게 하기 위해서는, 중금속 안료를 대신할 적합한 대체물이 있어야 한다. 신규의 도로 표지는 주간 및 야간 상황하에서 매우 가시적이어야 하고, 다른 도로 표지, 특히 백식 도로 표지와 혼동되지 않도록 황색을 선명하게 나타내야 한다.

유기 안료가 중금속 안료에 대한 대체물로서 인식되어 왔다. (P. Lewis, 유기안료, Fed. Soc. for Coatings Tech, Philadelphia, PA(Oct. 1988); 및 J.M. Cameron, Issues and Oppertunities in Heavy Metal Replacement, Am. Chem. Soc. Poly. Tech. Conf., Philadelphia, Pennsylvania (June 1991)). 발명자들은 도로 표지에 황색 중금속 안료 대신 황색 유기 안료를 사용하는 것을 시도해 왔다. (미합중국 특허 제 3,891,451호 및 제 3,998,645호 참조). 유기 안료에서는 일반적으로 강한 광선 산란 작용이 거의 부족하기 때문에 이러한 시도는 상업적으로 전혀 성공하지 못했다.

도로 표지에 착색된 구슬을 사용하는 것은 공지되어 있다. 황색으로 착색된 구슬은 시라이트(Searight)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,294,559호에 개시된 바와 같이 1966년에 이미 공지되었다. 황색 구슬은, 이처럼 오랜 공지 기간에도 불구하고, 황색 도로 표지에 크게 사용되지 않았다. 오히려, 도로 표지는 무색의 구슬 및 크롬 옐로우와 같은 황색의 중금속을 함유한 안료에 의존해 왔다. 대체물에 대한 필요성을 오랫동안 느꼈으면서도 도로 표지용으로 이들 안료가 계속 사용되어 왔다.

최근에, 일본국 특허 공고 제 20424/91호(1991년 3월 19일 공고)에 황색의 투명한 유리 구슬을 지닌 황색의 도로 표지용 재료가 개시되었지만, 여전히 크롬옐로우를 안료로 사용하고 있다. 유리 구슬은 황색 염료를 함유한 열경화성 수지 필름으로 코팅됨으로써 황색으로 만들어진다. 또한, 상기 특허는 크롬 옐로우, 황색의 유기 안료, 티타늄 옐로우, 및 황색 산화철과 같은 황색 염료를 함유한 도로 표시제를 개시한다. 상기 특허는 투명한 유리에 니켈, 크롬, 코발트 또는 구리와 같은 금속 이온을 혼합하여 만든 착색된 유리 구슬이 또한 제조되어 왔음을 개시하였으나, 그러한 구슬은 색상 및 전술한 광선 흡수도가 조절되기 어렵고 고가이기 때문에 그 사용이 제한된다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 요약]

본 발명에서는 카드뮴, 크롬 또는 납을 함유하지는 않지만 야간 운전 상황하에서 보았을 때 매우 밝고, 선명한 황색을 나타내는 도로 표지를 제공한다. 본 발명의 도로 표지는 카드뮴, 크롬 및 납을 함유하지 않은 구슬 매체내에 적어도 부분적으로 박힌 다수의 역반사 구슬을 구비한다. 구슬 매체는 백색 광선을 산란시키고 약 1.6 이상의 굴절률을 가지는 광선 산란제를 적어도 0.5 부피 % 함유한다. 광선 산란제의 부피 %는 구슬 및 미끄럼 방지 입자를 배제한 고체 상태의 구슬 매체를 기준으로 한 것이다. 역반사 구슬

은 ASTM E 811-87에 따라 시험했을때 색도 좌표(X,Y)의 총합이 0.95 이상인 선명한 황색 야간 색상을 역반사 도로 표지에 제공하는 황색 색조를 띤다. 또한 도로 표지는 ASTM D 4061-89에 따라 시험했을때 150mcd/m^2lx 이상의 비휘도(specific lumi nance)를 나타낸다.

본 발명은 역반사 도로 표지를 제조하는 신규한 방법을 또한 제공한다. 상기 방법은 백색 광선을 산란시키는 광선 산란제를 적어도 0.5 체적 % 함유하고, 카드뮴, 크롬 또는 납을 함유한 안료가 없는 구슬 매체를 제공하는 단계; 및 광선이 황색 역반사 구슬에 부딪치면 도로 표지가 선명한 황색 야간 색상을 역반사 사키도록 황색 색조를 띠는 역반사 구슬을 구술 매체에 박아 넣는 단계를 포함한다.

본 발명에서는, 황색 역반사 구슬을 사용함으로써 광산 산란제(들)가 단지 백색 광선만을 산란시킬 때, 도로 표지가 선명한 황색 야간 색상을 나타낸다는 것이 판명되었다. 카드뮴, 크롬 또는 납을 포함하지 않는 백색 광선 산란제가 많이 있다. 이러한 금속은 납 크로메이트, 납 크로메이트 몰리브데이트 및 카드뮴 설파이드와 같은 황색 안료에 통상적으로 사용된다. 황색의 색조를 띠는 역반사 구슬 및 백색 광선 산란제를 함유한 구슬 매체의 결합물은 야간에 선명하게 황색을 나타내고 또한 강한 휘도를 가지는 도로 표지를 제공한다. 카드뮴, 크롬 또는 납을 포함하는 안료를 사용하지 않고도 선명한 황색 야간 색상 및 양호한 휘도가 제공된다.

주간에 황색을 나타내는 도로 표지를 제공하기 위하여, 구슬 매체는 황색 광선을 반사하는 착색제를 또한 함유할 수 있다. 이러한 착색제는 유기질의 황색 안료일 수 있다.

본 발명은 잠재적으로 독성이 있는 안료의 사용을 피한다는 점에서 유리할 뿐 만아니라, 제조 공정의 변화에 보다 적게 민감한 방법으로 선명한 황색을 얻을 수 있다는 점에서 또한 유리하다. 종래 기술의 방법에서는, 야간에 선명한 황색을 지속적으로 얻기 위해서는 구슬 매체의 안료 분산도 및 구슬의 박힌 정도를 주의 깊게 관찰해야한 한다. 이는 황색의 색조를 띤 구슬 및 백색광 산란제를 사용하여 상당한 범위까지 완화되었다. 아울러, 본 발명은 주간에 황색을 얻기 위하여 도로 표지에 다양한 책색제가 사용될 수 있다는 점에서 유리하다. 종래 기술의 도로 표지에는, 주간 및 야간에 선명한 황색을 반사 시킴과 동시에 강한 광선 산란성을 가지는 안료가 사용되었다. 본 발명에서는, 착색제가 강한 광선 산란성을 가질 필요가 없다. 아울러, 착색제가 야간에 황색 색상을 선명하게 반사시킬 필요도 없다. 따라서, 적절한 주간 색상을 얻기 위하여 상대적으로 많은 수의 착색제가 사용될 수 있다. 그러므로 황색 도로 표지의 경우에는, 본 발명은 공정 윈도우(가공 조건의 변화범위) 및 조성 윈도우(도로 표지 성분들의 변화범위)를 상당히 확대시켰다.

색도 좌표(X,Y)의 총합의 0.95 이상이고 비휘도가 150 이상인 도로 표지는 백색과 구별되어 야간 운전 상황하에서 용이하게 인지할 수 있을 만큼 충분히 밝은 야간 색상을 제공한다. 다수의 점이 색도 (色圖)상의 색도 (色度) 좌표에 도시된다. (제1도 참조), 색도는 사람이 볼 수 있는 모든 색상을 표시한다. 색도의 주계는 가장 순수한 색상 즉, 한 파장의 광선으로만 구성된 색상을 나타낸다. 즉, 색도의 중심 근처에는 백색과 같은 중립색이 있다. 야간에 도로 표지를 보는 경우에 있어서 , 0.95 이상인 X 및 Y좌표의 총합은 백색과 명확하게 구별되는 색을 나타낸다. 본 명세서에서 사용된 바와 같은 용어 선명한 황색 야간 색상 이라는 용어는 ASTM E 811-87에 따라 실험할때 색도 좌표(X,Y)의 총합이 0.95이상인 황색의 역반사된 광선을 나타내는 도로 표지를 의미한다. X 및 Y좌표는 색도(色圖) 상의 박스내에 포함되는 것이 바람직하고, 그 박스는 제 1도에서 참조번호(20~23)으로 각각 표시된(X,Y)좌표, (0.458, 0.492), (0.480, 0.520), (0.610, 0.390) 및 (0.560, 0.390)에 의해 형성된다.

ASTM E 811-87은 야간 상태하에서 역반사체의 비색 특성(colorimetric characteristics)을 측정하기 위한 표준 실험법이다. 상기 실험법은 투사 광원 및 원격 분광 복사계를 사용하여 실험 측광 범위에서 수행된다. 통상의 절차는 먼저 도로 표지상에 비치는 입사광선의 분광을 측정한다. 그리고, 역반사된 광선의 분광을 적합한 관측지점에서 측정한다. 반사된 분광은 입사광선의 분광에 의해 파장별로 분할된다. 이러한 분광비의 결과는, 1931 2등급 표준 관찰자 및 표준 조도 A(자동차의 텅스텐 필라멘트실 헤드 램프에 상응하는)를 사용하여 CIE 퍼블리케이션 15.2 비색법에 따라 야간 색도용 색도(色渡) 좌표(X,Y)에 도달하는 것으로 분석된다. 이 실험을 재현하기 위하여, 다음과 같이 매개변수를 정의한다.

(1) 사용 절차 B

(2) 관측각, α = 0.7°

(3) 선수각, β = 89°

(4) 회전각, ε = 0°

(5) 관측 거리 = 20 feet(6.1m)

(6)시험편의 크기 및 형상 : 최소 0.1m^2(통상적인 시험편의 크기는 측정을 위해 컴팩트한 돌출 면적이 제공되도록 폭은 4 inch(102 mm)이고, 길이는 5 feet(1.52m)이고, 면적은 0.16m^2이다.

(7) 수광기 개구각 : 15분(각도의 분)

(8) 광원 개구각 : 15분(각도의 분)

(9) 반사체의 기준 중심 : 시험편의 기하 중심

(10) 반사체의 기준 축선 : 시험편에 대해 수직

이들 변수를 안다면, 당 업계에서 통상이 지식을 가진자는 상기 실험을 재현 할 수 있다. ASTM E 811-87은 위에서 제공된 바와 같이 상기 주지된 변수가 사용되는 ASTM E 811-87을 의미한다. 이들 변수는 통상의 자동차 운전자에게는 120 feet(36.6m) 거리를 두고 볼 때, 수평 도로 표지 투시 조건에 가깝다.

ASTM D 4061-89는 도로 표지의 역반사성을 측정하기 위한 표준 실험이다. 상기 실험은 시험편 표면상의 입사 광선에 대한 시험편 표면에서 역반사된 광선의 비를 결정한다. 이들 측정치로부터의 측광량, 비휘도

가 계산된다.(비휘도는 역반사된 휘도 계수로서 국제적으로 또한 공지되어 있다). 이러한 양은 관측자가 볼 때 시험편의 가시적인 명도와 일치한다. 이 표준 실험을 재현할 목적으로, 관측각 α는 1° 로 설정되고, 선수각 β는 86.5° 로 설정된다. 각 α와 β를 알고 있다면, 당 업계에서 통상의 지식을 가진자가 ASTM D 4061-89 실험을 재현할 수 있다. ASTM D 4061-89는 본 명세서에서 α각 1° 및 β각 86.5° 을 가진 ASTM D 4061-89 시험을 의미하는데 사용 된다. 편의상, 이 시험은 ASTM D 4061-89에 따라 측정된 알맞은 참고 표준으로 교정되어 짧은 광학 경로를 가지는 이동식 역반사 측정기(α=1° 및 β=86.5°)를 사용하여 모의 실험 될 수 있다.

[양호한 실시예의 상세한 설명]

본 발명의 바람직한 실시예를 설명하는 중에, 명확성을 기하기 위하여 특별한 용어를 사용한다. 그러나, 본 발명은 그렇게 선택된 특별한 용어에 한정되지 않고, 선택된 각각의 용어는 유사하게 작용하는 모든 기술적 균등물을 포함한다는 것을 이해해야 한다.

본 발명에서 사용된 역반사 구슬은 황색의 색조를 띤 투명한 구슬로 이 구슬은 야간에 광선을 반사하여 충분한 조도를 제공한다. 구슬의 반사면상에 반사 물질을 사용하지 않고 구슬이 광선을 적게 굴절시켜도, 구슬이 반사된 광선의 방향을 바꿔 광선이 입사한 방향으로 광선을 되돌려 보내기 때문에 구슬을 역반사체라 일컫는다. 반사제는 광선 산란 안료이다. 반사제에 의해 산란된 광선 일부는 구슬에 의해 모아져 역반사 된다. 역반사 구슬의 직경은 평균적으로 약 25 내지 2000㎛이고, 적합하게는 약 1000㎛ 이하이고, 더욱 적합하게는 200 내지 800㎛이다. 역반사 구슬은 통상적으로 약 1.5 내지 2.2 정도의 굴절률을 가지며, 굴절률이 최소한 1.7인 것이 바람직하다. 최상의 역반사를 위하여, 구슬은 약 1.9의 굴절률을 갖는다.

도로 표지에 사용되는 구슬의 크기 및 굴절률은 비용 및 성능 요건에 따라 폭 넓게 변한다. 굴절률이 약 1.9인 유리 구슬은 매우 높은 명도를 제공하지만, 통상적으로 비용이 더 들고, 굴절률이 1.5인 구슬보다 내구성이 떨어진다. 1.7 내지 2의 굴절률을 가지는 세라믹 구슬은 내구성이 좋지만 고가이다.

효과적인 역반사를 위해, 구슬 직경의 약 40 내지 60%가 구슬 매체에 박히도록 구슬을 끼워 넣어야 한다. 따라서 구슬 크기와 구슬 매체의 최소 두께 사이에 관계가 성립된다. 젖은 상태하에서 양호한 명도를 얻기 위해서는, 매우 큰 1000 내지 2000㎛의 구슬을 사용한다. 보다 큰 구슬이 표지상의 수분 표면 위로 보다 돌출되기 쉽다. 젖은 상태에서 반사율을 제공하는 다른 방법은 구슬 매체에 돌출형태를 형성하여, 그와 같이 솟은 형태의 돌출부에 역반사 구슬을 십입한다.

역반사하는 동안에, 입사 광선은 역반사 구슬을 통과하고, 입사 광선이 들어 가는 구슬과 마주한 구슬의 인접한 구역에 집중된다. 이 구역에서는, 광선은 광선 산란제에 의해 통상적인 산란 방식으로 산란된다. 산란된 광선의 일부는 구슬에 의해 모아져 광선의 입자 경로를 따라 이동하여 되돌아가도록 재집중된다. 역반사가 실현되면, 입사 광선이 구슬에 들어가는 구역과 대향된 구슬과 인접한 구역에서는 광선이 충분히 산란하게 된다.

역반사 구슬은 유리로 제조되거나, 또는 유리재가 아닌 세라믹의 혼합물로 제조될 수 있다. 유리재의 역반사 구슬은 종래 공정에 따라 공지된 혼합물로 제조 된다. 미합중국 특허 제 1,175,224호, 제 2,461,011호, 제 2,726,161호, 제 2,842,446호, 제 2,853,393호, 제 2,870,030호, 제 2,939,797호, 제 2,965,921호, 제2,992,122호, 제 3,468,681호, 제 3,946,130호, 제 4,192,576호 및 제 4,367,919호에 유리 구슬이 개시되어 있는바, 이들 내용은 참고로 본문에서 인용된다. 유리재가 아닌 세라믹 역반사 구슬은 미합중국 특허 제 4,564,556호, 제 4,758,469호, 제 4,772,511호 및 제 4,931,414호에서 개시된 공지의 방법에 따라 제조될 수 있고, 이들의 내용은 참고 자료로서 본문에서 인용된다.

예컨대, 역반사 구슬에 황색 착색제를 결합시킴으로써 역반사 구슬은 황색을 띨 수 있다. 용어 결합은 착색제가 역반사 구슬의 내부 혼합물의 일부라는 것을 의미하는데 사용된다. 예컨대 유리 구슬에 있어서, 착색제는 단일 유리층의 필수 부분일 수 있다. 착색제는 백색 광선이 구슬을 통과할 때 역반사 구슬이 황색 색상을 나타내게 하는 물질이다. 착색제는 광선을 산란시키지 않는 것이 바람직하다. 즉, 역반사 구슬을 통과하는 광선이 직선 경로로부터 거의 벗어나지 않도록 한다. 역반사 구슬에 부가될 수 있는 착색제의 실시예는 세륨, 구리, 망간, 철 및 철산화물, 및 이들의 산화물 및 조합물을 포함한다.

역반사 구슬내로 착색제를 결합시키는 것 이외에, 구슬의 표면에 착색제를 도포함으로써 역반사 구슬에 황색 색조가 제공될 수 있다. 예컨대, 일본국 특허 공고 제 2024 2/91호에서는, 황색 염료를 함유한 코팅재를 구슬의 외측면에 도포함으로써 역반사 구슬이 황색 색조를 띠게 한다.

착색제의 양은 역반사 구슬의 구성 성분, 구슬 크기, 굴절률, 광선 산란제의 양 및 광선 산란성, 및 원하는 역반사 색상에 따라 변할 수 있다. 역반사 구슬의 구성 성분은 구슬의 굴절률을 제어한다. 그러므로, 통상적으로 굴절률에 해로운 영향을 미치지 않을 정도로 착색제를 사용한다. 도로 표지가 비효율적인 상태가 되는 범위까지 휘도가 감소되지 않을 만큼 적당량의 착색제를 사용한다. 역반사 구슬의 휘도는 역반사 구슬의 투명한 기능 및 광선을 산란시키는 광선 산란제의 산란성에 따른다. 매우 강한 광선 산란제가 구슬 매체에 사용될 때(약 2.4 이상의 굴절률을 가지는 산란제), 보다 많은 착색제가 역반사 구슬을 착색시키는데 사용될 수 있다. 착색제는 역반사 구슬의 중량에 기초한 0.5 내지 10 중량% (어떤 경우의 실시예에서는 1% 이상이 바람직하다) 비율로 역반사 구슬과 통상적으로 결합된다.

황색 색조를 띤 유리제 역반사 구슬의 일실시예는 다음의 조성을 갖는다:

20 내지 50 중량%의 이산화 티타늄;

25 내지 50 중량%의 산화 바륨;

05 내지 15 중량%의 착색제(즉, 세륨, 구리, 망간, 철 및 이들의 산화물);

0 내지 25 중량%의 실리카;

0 내지 16 중량%의 산화아연;

0 내지 15 중량%의 알칼리 산화물;

0 내지 6 중량%의 산화 칼슘; 및

0 내지 5 중량%의 보리아(Boria, B_2O_3).

적합하게는 1.25 내지 10 중량%의 산화세륨이 착색제로서 사용될 때, 양호한 유리 구슬은 1% 이상의 착색제를 함유한다.

착색된 비유리상의 세라믹 구슬의 일실시예는 다음의 조성을 갖는다:

15 내지 35 중량%의 SiO_2;

50 내지 80 중량%의 ZrO_2;

0 내지 15 중량%의 Al_2O_3;

0 내지 15중량%의 TiO_2; 및

0.5 내지 15 중량%(적합하게는 1.25 내지 10%)의 착색제.

구슬 매체는 역반사 구슬을 지지할 수 있는 물질층이다. 구슬 매체는 결합제 및 광선 산란제를 함유하고 선택적으로 필러, 전색제, 안정제 및 착색제를 함유한다. 예컨대, 결합제는 중합 메트릭스, 페인트 또는 응고된 중합 용융액일 수 있다. 구슬 매체의 구성 성분은 도로 표지의 구체적인 실시예에 따른다.

광선 산란제가 구슬 매체에 부가되어, 여러 방향으로 광선을 산란시킨다. 광선 산란제는 산란제에 부딪치는 광선의 일부를 바람직하게 역산란시키고 광선이 입사한 방향(즉, 구슬로부터의)으로 광선을 반사시킨다. 역산란된 광선 일부는 구슬에 재진입하고, 원래의 광원을 향해 재집중되고 방향이 교정된다. 광선 산란제는 충분한 양의 광선 산란제가 역반사 구슬에 인접할 수 있게 할 정도의 양으로 구슬매체에 첨가된다. 통상적으로, 광선 산란제는 역반사 구슬 및 미끄럼 방지 입자를 배제한, 고체의 구슬 매체에 기초한 약 0.5 내지 15 체적%로 적합하게는 10 체적% 이하로 구슬 매체에서 사용된다. 높은 체적%의 광선 산란제를 사용하여, 도로 표지가 보다 밝게 역반사 되게 하지만, 황색의 주간 색상을 얻는 것을 더욱 어렵게 한다. 양호한 광선 산란제는 2 이상의 굴절률을 가지며, 더욱 적합하게는, 2.4 이상의 굴절률을 가지며, 그 보다 더욱 적합하게는 2.6 이상의 굴절률을 가진다. 양호한 광선 산란제는 약 0.1 내지 2㎛의 입자 크기를 가지며 적합하게는 0.2 내지 0.8㎛의 크기를 가진다. 사용될 수 있는 광선 산란제의 실시예는 산화 아연, 황화 아연, 및 리소폰 (lithophone)과 같은 안료를 기초로 한 아연; 지르코늄 실리케이트 및 산화 지르코늄; 천연 및 합성제의 황화 바륨; 이산화 티타늄; 및 그들의 조합물을 포함하는(그러나 그에 한정되지는 않는) 백색 광선을 산란 반사시키는 안료를 포함한다. 이들 안료는 카드뮴, 크롬 및 납 이외의 다른 금속을 함유한다. 이산화 티타늄은 광선 산란제로서 적합하다. 백색 안료는 표기법 PW 하에서 백색 안료로서 색 지수 시스템(Color Index System)에 지정되어 있다.

ASTM E 811-87은 자동차 헤드램프의 광선에 노출된 도로 표지의 야간 발현도 (appearance)를 측정하는데 사용되는 표준 실험이다. 이러한 실험을 사용하여, 색도 좌표(X,Y)를 얻을 수 있다. 이들 좌표는 색도(色圖)상에서 점들로 나타난다. 상이한 점들은 상이한 색상을 나타낸다. 제 1도에는 색도(色圖)의 일부가 도시되어 있다. X,Y색도 좌표의 총합이 0.95 이상인 제 1도상의 점들은 선 20-23의 우측에 있다. 선 20-23의 우측에 있는 점들은 백색과 구별되는 색상을 나타낸다. 선 20-23의 좌측에 위치된 점들은 보다 백색인 색상을 나타내고, 백색 도로 표지와 더혼동되기 쉽다. 양호한 도로 표지는 색도 좌표의 총합이 0.97이상이다. 이들 도로 표지는 선 24-25의 우측에 색도 점들을 나타낸다. 양호한 실시예에서는, 도로 표지가 점들(20-23)에 의해 형성된 박스내에 포함되는 색도 좌표(X,Y)의 총합을 나타낸다. 도로 표지가 박스 20-23내에 있는 황색을 나타내면, 나타난 색상은 녹색 및 적색과는 구별된다. 색도 좌표는 점(21,22,24,25)에 의해 형성된 박스내에 포함되는 것이 보다 바람직하다. 보다 양호한 실시예에서는, 색도 좌표는 점(26-29)의 의해 형성된 박스내에 포함되는 것이 바람직하다. 가장 구별되는 황색은 박스(26-29)내에 포함된다. 제 1 도상에 표시된 점들은 다음과 같이 요약될 수 있다.

	색도(色度) 좌표	
점	X	Y
20	0.458	0.492
21	0.480	0.520
22	0.610	0.390
23	0.560	0.390
24	0.467	0.503
25	0.580	0.390
26	0.498	0.472
27	0.512	0.488
28	0.570	0.430
29	0.550	0.420

본 발명의 도로 표지는 선명한 황색을 나타내고 또한 카드뮴, 크롬, 또는 납을 함유한 안료를 사용하지 않고 강한 휘도를 나타낸다. 이러한 선명한 황색이 구슬 매체에 황색 안료를 사용하지 않고 야간 상황하에서 나타났다. 도로 표지는 ASTM D 4061-89에 따라 실험했을때, 150mcd/m^2lx 이상의 비휘도를 또한 나타냈다. 350mcd/m^2lx 이상의 비휘도 또한 본 발명의 도로 표지로 획득할 수 있다. 2450mcd/m^2lx정도로 큰 비휘도가 본 발명의 도로 표지에 의해 증명되었다.

본 발명의 황색 도로 표지는 동등한 백색 도로 표지의 비휘도의 적어도 40%의 비휘도를 나타낼 수 있다. 동등한 백색 도로 표지는 백색 도로 표지가 동일한 구슬 굴절률, 구슬의 크기, 구슬 박힘 정도, 구슬 범위 및 생산 구성물을 갖지만, 무색 또는 채색되지 않은 역반사 구슬을 갖는다는 것을 의미한다.

본 발명의 도로 표지는 백색 광선을 돌려보내는 광선 산란제를 함유하고 있음으로, 주간에 황색을 원한다면 구슬 매체에 황색 착색제를 첨가하는 것이 필요하다. 용어 황색 착색제는 본원에서는 주간에 도로 표지에 황색을 제공하는 착색제를 의미하는데 사용된다. 황색 착색제는 카드뮴, 크롬 또는 납을 함유하지 않는다. 백색 광선 산란제가 광선을 산란시키기 때문에 ,황색 착색제는 강한 광선 산란제일 필요가 없다. 이와 같이, 황색 착색제는 약 1.6 이하의 굴절률을 가지며, 상기 착색제는 황색의 유기 안료와 같은 안료 또는 염료이다. 황색의 유기 안료 실시예는 다음과 같다.

(1) C. I. 안료 옐로우 55호(디어리라이드 황색 AAPT), 즉 시바-가이지사의 IRGALITE Brand Yellow BAF, 디어리라이드-피-톨루이디드;

(2) C. I. 안료 옐로우 65호(어리라이드 황색 RN 또 3RA), 즉, 호이바하사의 DALAMAR Brand Yellew YT-820-D, 모나죠,

(3) C. I 안료 옐로우 74호(어리라이드 옐로우 GY 또는 브릴리언트 옐로우 5GX), 즉 호이바하사의 DALAMAR Brand Yellow YT-808-D, 모노아죠;

(4) C. I 안료 옐로우 83호(디어리라이드 옐로우 HR), 즉, 호에흐스트사의 DIAZO HR Brand;

(5) C.I 안료 옐로우 110호(테트라클로로이소인돌린논 옐로우 R), 시바-가이지사의 IRGAZINE Brand Yellow 3RLTN;

(6) C. I. 안료 옐로우 120호(벤지미드아졸론 옐로우 H2G);

(7) C. I. 안료 옐로우 139호(이소인돌린 옐로우); 및

(8) C. I. 안료 옐로우 183호(팰리오톨 옐로우).

상기 황색 착색제는 주간에 알맞은 색상을 얻기에 충분한 양으로 구슬 매체에 사용된다. 이 양은 착색제의 특성 및 주간에 원하는 황색에 따라 변한다. 착색제는 도로 표지의 안전을 위한 특별한 관리 규정의 주간 색차의 범위내에서 색도 좌표를 제공하기에 충분한 양이 통상적으로 사용된다. 즉, 미합중국에서는, ASTM E 1164-91에 따라 표준 주간 색상 실험을 했을때, 착색제는 연방 고속도로 관리국(FHWA)의 황색 색상 박스내에서 색도 좌표를 제공하는데 사용된다. 통상적으로, 황색의 유기 착색제는 구슬 매체의 중량을 기초로 약 5 내지 40 중량%가 구슬 매체에 첨가된다.

본 발명의 도로 표지는 다양한 형태로 나타날 수 있다. 즉, 도로 표지는 사전에 형성된 테이프, 액체 도포 표지 또는 고온 용융 부착식 열가소성 표지일 수 있다. 구슬 매체는 이들 도로 표지의 각각에 대해 상이할 수 있다.

사전 형성된 테이프는 도로 표지 업계에서는 폭넓게 공지되어 있다. 사전에 형성된 테이프의 실시예는 미합중국 특허 제 4,117,192호, 제 4,248,932호, 제4,299,874호 및 미합중국 출원 제 07/632,976호에 개시되어 있는 바, 그 내용은 본문에서 참고자료로 인용된다. 상기 테이프가 사전에 형성된것으로 일컬어지는 것은, 테이프가 액체 도포 표지와 같이 현장에서 제작 되지 않기 때문이다. 사전에 형성된 도로 표지 테이프의 실시예가 제2도에서 도면 부호(10)으로 도시된다.

제2도에서, 사전에 형성된 도로 표지 테이프(10)는 역반사 구슬(14) 및 선택적으로 미끄럼 방지 입자(16)를 함유하는 상층(12)을 구슬 매체로서 구비한다. 접착제층(18)은 사전 형성된 테이프(10)의 바닥측부에 선택적으로 제공된다. 도시한 바와 같이, 테이프(10)는 상층(12)과 접착제층(18) 사이에 배치된 정합층(conformance layer)(17) 및 보강 웨브(19)를 또한 구비한다. 정합층(17) 및 보강 웨브(19)는 선택적으로 구비할 수 있다.

상층(12)은 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 아세테이트(PVA), PVC/PVA 혼합물, 폴리에틸렌-코-아크릴릭 애시드(EAA), 폴리에틸렌-코-메쓰아크릴릭 애시드(EMAA), EAA/EMAA 혼합물, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 멜라민수지 및 폴리아미드 등과 같은 중합체 기제로 제조될 수 있다.

상층(12)은 광선 산란제를 함유하고, 또한 주간에 원하는 색상을 광선 산란제에 전달하는 착색제를 선택적으로 함유한다. 광선 산란제는 구슬(14)에 인접해 있기에 충분한 양으로 상층(12)에 위치된다. 광선 산란제는 구슬(14)을 통과하는 광선을 산란시킨다. 착색제는 광선 산란제가 주간에 원하는 색상을 반사시키지 않을 때 통상적으로 사용된다. 특수한 안료를 선택하고 사용된 상대적인 양을 조절함으로써, 사용가능한 규정 사영을 만족시키기 위하여, 주간에 원하는 색상으로 도로 표지를 만들 수 있다.

역반사 구슬(14)은 상층(12) 전체에 무작위로 분산되어 있고, 상층(12)에 부분적으로 박혀서 상면으로부터 돌출한다. 구슬의 일부(또는 모두)는 상면에 전체가 박힐 수 있어, 상층이 사용중에 점진적으로 침식됨에 따라 노출된다. 상층(12)은 표지물상에서의 타이어의 점착 마찰을 개선하기 위하여 미끄럼 방지 입자(16)를 또한 구비한다.

통상적으로, 사전 형성된 도로 표지 테이프는 상층(12)과 접착재층(18) 사이에 배치된 정합층(17)을 갖는다. 통상의 정합층은 적합한 인장 강도, 연신율 및 정합성(c onfirmability)등 원하는 물리적 특성을 제공하기 위하여 고도로 충전된 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 또는 적절하게 충전된(예컨대 광물 충전재로) 니트릴로 제조된다.

도로면(도시되지 않음)에 테이프(10)를 접착시키는 접착제층(18)은 원하는 접착 특성을 갖도록 선택한다. 즉, 테이프(10)는 오랜 기간동안 사용될 수 있도록 내구성이 좋아야 한다.

몇개의 실시예에서 도로 표지 테이프(10)는 보강 웨브(19)를 선택적으로 갖는다. 테이프의 인장 강도 및 내파열성을 증가시키기 위하여 상기 보강 웨브를 테이프 구조물에 일체로 형성한다. 테이프가 도로상에서 잠시 사용한 후에 제거되는 경우에는 이 같은 웨브가 바람직하다.

제2도에서는 도시한 도로 표지는 평평하지만, 소정 형상면을 가지는 도로 표지가 또한 사용될 수 있다. 예컨대 ,소정 형상의 도로 표지가 미합중국 특허 제 4,388,359호, 제 4,758,469호, 4,988,541호 및 4,988,555호에 개시되어 있다. 이들 특허의 내용은 본문에서 참고 자료로서 인용된다.

본 발명의 도로 표지는 액체 도포 코팅 형태를 또한 취한다. 액체 도포 코팅재는 수년동안 도로 표지 업계에 공지되어 왔다. 미합중국 특허 제 2,043,414호, 제 2,440,584호, 제 4,203,878호 및 제 4,856,931호는 액체 도포 코팅제의 실시예를 개시한다. 이들 특허의 개시 내용은 본원에서 참고 자료로서 인용된다. 액체 도포 코팅재에 있어서는, 구슬 매체는 페인트일 수 있다. 도로면상에 페인트를 칠하고 페인트가 마르기 전에 그 페인트상에 역반사 구슬을 뿌려 페인트내에 구슬이 부분적으로 박히게 하여 페인트에 고정시킨다. 또는, 페인트를 도로면에 칠하기 전에 역반사 구슬을 페인트에 첨가하여, 역반사 구슬이 페인트에 완전하게 박히도록 한다. 자동차 통행에 따라 페인트가 마모되면, 역반사 구슬은 노출되어 역반사 효과를 낼 수 있다. 도로에 페인트를 칠하기 전후에 페인트에 미끄럼 방지 입자를 또한 첨가한다.

페인트는 광선 산란제를 함유하며 또한 황색 착색제를 선택적으로 함유한다. 광선 산란제 및 황색 착색제는 전술한 것 중 하나일 수 있다. 황색 착색제의 양은 착색제의 강도, 광선 산란제 및 표지의 의도된 색상에 따라 변한다.

고온 용융 부착식 열가소성 표지가 당업계에 공지되어 있고, 본 발명은 이같은 표지와 함께 사용하기에 적합하다. 예컨대, 고온 용융 부착식 열가소성 표지는 미합중국 특허 제 3,891,451호, 제 3,935,158호 및 제 3,998,645호에 개시되어 있다.

본 발명의 고온 용융 부착식 열가소성 표지는 광선 산란제가 첨가된 결합제로서 열가소성 수지를 함유한 구슬 매체를 포함할 수 있다. 구슬 매체는 가소제, 안정제, 산화 방지제 및 필러를 또한 함유할 수 있다. 고온 용융 부착식 열가소성 표지는 약 150 내지 250℃ 정도의 온도까지 표지 혼합물을 가열시켜서 도로상에 위치시키고, 용융된 혼합물을 도로에 부착시키고, 이 부착된 혼합물을 냉각시킨다. 용융된 혼합물이 도로에 부착되기 전후에 역반사 구슬을 구슬 매체에 첨가할 수 있다. 용융된 혼합물을 도로면에 부착시키기 전에 역반사 구슬을 용융 혼합물에 첨가시키면 , 대부분의 구슬은 도로 표지내에 완전하게 박히게 되지만 표지가 자동차 흐름에 노출됨에 따라 노출되게 된다.

본 발명의 특징 및 장점을 다음의 실시예로 설명한다. 그러나 실시예가 이 목적을 제공하는 반면에 사용된 특수한 성분, 양, 다른 조건 및 세부사항은 본 발명의 범위를 부당하게 제한하지 않는다는 것을 알 수 있을 것이다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 색도(色圖)의 일부를 예시한 도면이며,

제2도는 사전 형성된 도로 표지의 일실시예를 도시한 도면이다.

[실시예]

다음에서 설명하는 실시예에서는 역반사 색도 및 분광 휘도에 대해 도로 표지를 준비하여 시험했다. 시험 결과치를 표 1에 열거한다.

달리 지시된 경우를 제외하고는, 다음의 실시예에서 사용된 착색된 유리재 역반사 구슬은 43.5 중량%의

TiO_2, 29.3중량%의 BaO, 14.3 중량%의 SiO_2, 8.4 중량%의 Na_2O, 3.1 중량%의 B_2O_3 및 1.4 중량%의 K_2O를 함유한 기초 유리 혼합물을 형성함으로써 준비했다. 여기에 산화 세륨을 뉴욕 소재 화이트 플레인스의 몰리캅사로부터 몰리캅 5310(Molycorp 5310)으로 판매되는 96 중량%의 산화 세륨 농축물 형태로 첨가했다. 실시예 30에는, 구리를 구리 금속의 형태로 기초 유리 구조물에 첨가했다. 1.9의 굴절률을 가지는 무색의 유리재 구슬을 사용한 실시예에서는, 미조리주, 세인트 루이스에 소재하는 플렉스-오-라이트(Flex-O-Lite)사로부터 이러한 구슬을 구입했다.

실시예 36에서는 12.6 중량%의 SiO_2, 77.7 중량%의 ZrO_2 및 9.7 중량%의 Al_2O_3로된 기초 혼합물에 착색제를 첨가함으로써 황색의 비유리상 세라믹 미소 구형체(micr ospheres)를 만들었다. 1.5 중량%의 Fe_2O_3를 함유한 비유리상 세라믹 구슬을 형성하기 위하여 수평에서 세라믹 솔 전구물에 철을 철염용액의 형태로 첨가했다.

[평면 도로 표지]

[실시예 1]

구슬 매체는 다음과 같이 제조된다. 델라웨어, 윌밍턴에 소재하는 E.I. Dupont de Nemours 사가 시판하며, 제 1 안료 농축물(30 중량%의 칼 레이크 황색, 색지수 PY 183, 미시간주 미드랜드에 소재하는 Dow Chemical 사의 에틸렌 아크릴릭 애시드 코폴리머 프리마코 3150, 미네소타 미네아폴리스에 소재하는 Spectrum Colors 사의 농축물 1042276 EUVA0) 및 제 2 안료 농축물(매사츄세츠, 클린톤에 소재하는 Quantum Chemical Company 사 USI 부서의 EAA 코폴리머내의 50 중량%의 이산화티타늄 안료, 스펙트래테크 IM 88947)의 EMAA 코폴리머인 Nucrel 699의 펠렛은 8.7중량 %의 황색 안료, 5.8 중량%의 이산화 티타늄, 26.2 중량%의 EAA 및 59.3 중량%의 EMAA를 균일하게 분산된 펠릿혼합물에 제공하기 위하여 페일 텀블러(Pail tumbler)에서 반죽했다. 두께가 약 220 내지 230㎛인 부합될 수 있는 표지 시이트에 착색된 상층 또는 구슬 매체를 제공하기 위하여 킬리온 단일 나사 사출기(killion single screw extruder)를 사용하여 폴리에스테르 매체 웨브상에 필름 다이를 통해 이 혼합물을 사출했다.

매체 웨브상의 상층은 210℃ 까지 가열된 고온 캔의 표면 위로 운반했다(즉, 착색된 상층재가 연화되고, 거의 용융된 상태가 될 만큼 충분한 고온이지만, 폴리에스테르 매체 웨브가 용융될 만큼의 고온은 아니다). 상승된 온도에서 고온캔과 접촉하는 동안 에, 무색 유리재 역반사 구슬(크기가 200 내지 600㎛이고, 굴절률이 1.9이며, 표면은 γ-아미노프로필 트리에톡시 실란으로 처리된) 및 산화 알루미늄 그릿(grit)의 작은 입자(보통의 입자 크기 600㎛)를 상층의 고온 표면상에 뿌렸다. 입자 코팅재는 역반사 유리재 구슬의 면적당 약 210g이고 미끄럼 방지 입자로서 산화 알루미늄 그릿(grit)이 약 40g/m^2정도였다. 그 표면에 입자를 가진 착색된 상층을 분당 4 피트의 속도(0.02 m/sec)로 이동하는 웨브를 지닌 고온 캔과 접촉시킴으로써 고온에서 유지시켰다.

입자는 중합체의 표면내로 부분적으로 가라앉거나 박혔다. 상기 중합체는 이 기간 동안에 입자의 측부를 다소 변형시키는 것으로 나타났다. 그리고, 역반사 요소 및 미끄럼 방지 입자를 지닌 필름을 재응고시키기 위하여 냉각 롤위로 웨브를 통과시켰다.

폴리에스테르 매체 웨브를 역반사 구슬 및 미끄럼 방지 입자를 지닌 중합체 필름의 바닥부로 부터 떼어냈다. 약 125㎛의 두께를 가지는 고무 수지 감압 접착제층은 자가 접착식 반사 표지 시이트를 형성하기 위하여 폴리에스테르 매체 웨브와 접촉하고 있는 필름의 바닥측에 적층 성형하였다.

[실시예 2]

구슬 매체가 다음의 구성 성분; 즉, 20 중량%의 TiO_2(5.54 체적 %), 20 중량%의 EAA, 60 중량%의 EMMA를 가지는 것외에는 실시예 1과 동일하다.

[실시예 3]

구슬 매체는 두께가 약 115㎛이며, 정합층 상에서 돌출되어 있다는 것외에는 실시예 1과 동일하다 정합층은 물질의 최종 혼합물이 30 내지 70 체적 비율이 되도록 하는 공급 비율로 건조한 분말용 나사식 컨베이어로 베이커 퍼킨(Baker-Perkin)식 쌍동이 나사 조제기내로 Dowlex 4001 초저밀도 폴리에틸렌(Dow Chemical 사에서 시판하는) 및 Hubercarb Q3T 탄화 칼슘 분말(J. M. Huber Corporation사에서 시판하는) 펠릿을 공급함으로써 제조하였다. 쌍동이 나사 조제기는 중합체를 용융시키고 혼합하는 가열 능력 및 고체를 중합체내로 분산시키는 능력을 가지고 있다. 혼합물을 냉각용 수욕내로 스트랜드 다이를 통해 사출하였다. 펠릿을 건조시켰고 매체 웨브상에 250㎛의 두께를 가진 정합층 물질을 형성하기 위하여 폴리에스테르 매체 웨브상에 킬리온 단일 나사 사출기를 사용하여 필름 다이를 통해 사출하였다. 구슬 매체(정합층상의)는 실시예 1에서 설명 한 바와 같이 역반사 구슬 및 미끄럼 방지 입자로 코팅되었다.

[실시예 4]

구슬 매체가 2.4 중량%의 TiO_2(0.61 체적%), 29.5 중량%의 EAA, 56.5 중량%의 EMMA, 및 11.6 중량%의 PY 183을 함유한다는 것 외에는 실시예 1과 동일하다.

[실시예 5]

역반사 구슬을 1.25 중량%의 CeO_2로 착색하고, 미끄럼 방지 입자를 생략하였다는 것 외에는 실시예 4와 동일하다.

[실시예 6]

구슬이 2.5 중량%의 CeO_2를 함유한다는 것 외에는 실시예 5와 동일하다.

[실시예 7]

구슬이 3.75 중량%의 CeO_2를 함유한다는 것 외에는 실시예 6과 동일하다.

[실시예 8]

구슬 매체가 2.3 중량%의 TiO_2(0.58 체적%), 12.2 중량%의 PY 183, 30.5 중량%의 EAA, 및 55 중량%의 EMAA를 함유한다는 것 외에는 실시예 1과 동일하다.

[실시예 9-11]

역반사 구슬이 착색제로서 1.0 중량%, 1.8 중량% 및 2.5 중량%의 CeO_2를 각각 함유한다는 것 외에는 실시예 8과 동일하다.

[실시예 12-14]

역반사 구슬이 착색제로서 1.0 중량%, 1.8 중량% 및 2.5 중량%의 CeO_2를 각각 함유한다는 것 외에는 실시예 2와 동일하다.

[실시예 15]

구슬 매체가 2.3 중량%의 광선 산란제 및 12.2 중량%의 착색제를 함유하며, 역반사 구슬은 착색제로서 1.8 중량%의 CeO_2를 함유한다는 것 외에는 실시예 3과 동일하다.

[실시예 16]

도로 표지가 2.3 중량%의 광선 산란제 및 12.2 중량%의 착색제를 함유하며, 역반사 구슬은 착색제로서 1.8 중량%의 CeO_2를 함유한다는 것 외에는 실시예 1과 동일하다.

[실시예 17]

도로 표지에 미끄럼 방지 입자가 없다는 것과 역반사 구슬이 200~350㎛의 범위의 크기를 갖는다는 것 외에는 실시예 8과 동일하다.

[실시예 18-20]

역반사 구슬의 조성은 다음과 같다는 것 외에는 실시예 17과 동일하다.

중량%	조성물
34.5	TiO_2
47	BaO
4	CaO
0.5	Na_2O
11.5	SiO_2
2	B_2O_3
0.5	ZnO

이 기초 유리재에 CeO_2를 0.5 중량%, 1.0 중량% 및 2.5 중량% 씩 각각 첨가하였다.

[실시예 21-23]

기초 유리재의 조성물은 다음과 같다는 것 외에는 실시예 18-20과 동일하다.

중량%	조성물
35	TiO_2
44	BaO
2	CaO
0.5	Na_2O
11.5	SiO_2
1	B_2O_3
5	ZnO

이 기초 유리재에 CeO_2를 각각 0.5 중량%, 1.0 중량% 및 2.5 중량% 씩 첨가하였다.

[실시예 24-26]

기초 유리재 조성물이 다음과 같다는 것 외에는 실시예 18-20과 동일하다.

중량%	조성물
37	TiO_2
30.5	BaO
5	CaO
1.5	Na_2O
11	SiO_2
15	ZnO

이 기초 유리재에 CeO_2를 각각 0.5 중량%, 1.0 중량% 및 2.5 중량% 씩 각각 첨가하였다.

[실시예 27-29]

기초 유리재 조성물의 다음과 같다는 것 외에는 실시예 18-20과 동일하다.

중량%	조성물
39	TiO_2
28	BaO
6	CaO
1	Na_2O
9	SiO_2
1	B_2O_3
16	ZnO

이 기초 유리재에 CeO_2를 각각 0.5 중량%, 1.0 중량% 및 2.5 중량% 씩 각각 첨가하였다.

[실시예 30]

역반사 구슬이 착색제로서 구리를 2 중량% 함유한다는 것 외에는 실시예 17과 동일하다.

[실시예 31]

백색의 3M brand GREENLITE 분말 2110의 플레임이 부착된 도로 표지의 열가소성 분말 구성 성분, 미세한 입자 형태인 이산화 티타늄 안료 열가소성 폴리아미드 (중합된 패티 애시드 및 알킬렌 디아민의 폴리아미드 반응물이 미합중국, 오하이오, 더블린 소재의 쉬렉스 케미칼사가 제조한 Eurelon 930 이라는 것 외에는 미합중국 특허 3,849,351호의 실시예 1의 착색된 열가소성-기재의 입자와 동일하다)는 착색제로서 1.8 중량%의 CeO_2를 가지는 유리재 미소 구형체와 혼합된다. 이러한 혼합물을 프로판 가스 플레임을 통해 흡출하였고 알루미늄 시험 패널상에 미합중국 특허 제 3,410,185호의 해링톤 방법에 따라 침착시켰다.

[실시예 32]

3M brand GREENLITE 분말 2110이 모든 구성분에 수용되는 것으로 사용된 것 외에는 실시예 31과 동일하다.

[형상이 있는 도로 표지]

[실시예 33]

구슬 매체로서 우레탄 수지를 사용하는 도로 표지가 제공되었다. 우레탄 수지는 미합중국 특허 제 4,988,555호의 4열 37~45행에 따라 제공되고 동특허 4열 45~50행에서 설명된 $PbCrO_4$(27 중량%)로 착색된다. 솟은 형상의 기초 시이트는 미합중국 특허 제 4,988,555호의 2열 62행 부터 3열 52행 까지에서 설명된 바와 같이 형성된다. 우레탄을 미합중국 특허 제 4,988,555호의 3열 53행 부터 66행에서 설명되고 제 4a도에서 도시된 바와 같이 선택적인 부분에 사용했다. 미합중국 특허 제 4,772,511호에서 설명된 비유리상 세라믹 조성물을 가지는 무색의 역반사 구슬을 우레탄 수지상에 떨어뜨리고, 초과된 구슬을 경화시킨 후에 제거했다.

[실시예 34-35]

착색제로서 1.8 중량% 및 2.5 중량%의 CeO_2 를 각각 함유한 역반사 유리재 구슬을 사용했다는 것 외에는 실시예 33에서 설명된 바와 같은 표지가 제공되었다.

[실시예 36]

우레탄 수지를 납 크로메이트 대신에 TiO_2 으로 착색하고, 역반사 구슬(175~210㎛)이 착색제로서 1.5 중량%의 Fe_2O_3 를 함유했다는 것 외에는 실시예 33과 동일하다.

[실시예 37 및 38]

역반사 구슬은 유리이고 착색제로서 1.8중량% 및 2.5 중량%의 CeO_2를 각각 함유한다는 것 외에는 실시예 36과 동일하다.

[상업적으로 시판되는 도로 표지]

[실시예 39-50]

이들 실시예는 야간 색상 및 몇개의 상업적으로 시판되는 도로 표지의 휘도를 나타낸다.

[표 1a]

실시예	광선 산란제	중량 %	체적 %	착색제	착색제 중량 %	구슬 조성물	착색제	x	y	x+y	비휘도
1*	TiO_2	5.8	1.5	PY 183	8.7	1.9 glass	무	0.490	0.448	0.938	843
2*	TiO_2	20.0	5.5			1.9 glass	무	0.452	0.418	0.870	1060
3*	TiO_2	5.8	1.5	PY 183	8.7	1.9 glass	무	0.456	0.419	0.875	645
4*	TiO_2	2.4	0.61	PY 183	11.6	1.9 glass	무	0.478	0.446	0.924	739
5	TiO_2	2.4	0.61	PY 183	11.6	1.9 glass	1.25% CeO_2	0.505	0.450	0.955	504
6	TiO_2	2.4	0.61	PY 183	11.6	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.534	0.453	0.987	469
7	TiO_2	2.4	0.61	PY 183	11.6	1.9 glass	3.75% CeO_2	0.531	0.429	0.960	462
8*	TiO_2	2.3	0.58	PY 183	12.2	1.9 glass	무	0.494	0.455	0.949	677
9	TiO_2	2.3	0.58	PY 183	12.2	1.9 glass	1.0% CeO_2	0.519	0.444	0.963	724
10	TiO_2	2.3	0.58	PY 183	12.2	1.9 glass	1.8% CeO_2	0.520	0.440	0.960	660
11	TiO_2	2.3	0.58	PY 183	12.2	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.532	0.447	0.979	680
12	TiO_2	20.0	5.5			1.9 glass	1.0% CeO_2	0.525	0.443	0.968	1510
13	TiO_2	20.0	5.5			1.9 glass	1.8% CeO_2	0.530	0.440	0.970	1430
14	TiO_2	20.0	5.5			1.9 glass	2.5% CeO_2	0.541	0.437	0.978	1250
15	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	1.8% CeO_2	0.530	0.443	0.973	650
16	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	1.8% CeO_2	0.542	0.445	0.987	662
17*	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	무	0.490	0.451	0.941	569
18	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	0.5% CeO_2	0.492	0.444	0.936	474
19	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	1.0% CeO_2	0.516	0.452	0.968	407
20	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.520	0.442	0.962	524
21	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	0.5% CeO_2	0.496	0.444	0.940	437
22	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	1.0% CeO_2	0.504	0.440	0.944	474
23	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.542	0.444	0.986	457
24	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	0.5% CeO_2	0.502	0.448	0.950	435
25	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	1.0% CeO_2	0.506	0.437	0.943	454

[표 1b]

실시예	광선 산란제	중량 %	채적 %	착색제	착색제 중량 %	구슬 조성물	착색제	x	y	x+y	비휘도
26	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.551	0.435	0.986	442
27	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	0.5% CeO_2	0.496	0.434	0.930	373
28	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	1.0% CeO_2	0.536	0.452	0.988	417
29	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.554	0.432	0.986	323
30	TiO_2	2.3	0.59	PY 183	12.2	1.9 glass	2% Cu	0.587	0.407	0.994	381
31	TiO_2	30.0	9.1			1.9 glass	1.8% CeO_2	0.518	0.439	0.957	633
32*	TiO_2	30.0	9.1			1.5 glass	무	0.427	0.406	0.833	120
33*	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$	26.7	1.9 ceramic	무	0.523	0.454	0.977	1050
34**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$	26.7	1.9 glass	1.8% CeO_2	0.530	0.450	0.980	2450
35**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$	26.7	1.9 glass	2.5% CeO_2	0.530	0.447	0.977	2260
36	TiO_2	26.7	7.9			1.9 ceramic	1.5% Fe_2O_3	0.520	0.432	0.952	1060
37	TiO_2	26.7	7.9			1.9 glass	1.8% CeO_2	0.525	0.448	0.973	2450
38	TiO_2	26.7	7.9			1.9 glass	2.5% CeO_2	0.512	0.442	0.954	1870
39**	TiO_2					1.5 glass	무	0.452	0.414	0.866	467
40b**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.5 glass	무	0.511	0.441	0.952	296
41c**	TiO_2					1.75 glass	무				519
42d**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.75 glass	무	0.486	0.436	0.922	437
43**	TiO_2					1.75 ceramic	무				1000
44e**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.75 ceramic	무	0.501	0.458	0.959	782
45f**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.75 ceramic	무	0.511	0.447	0.958	1150
46h**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.9 glass	무	0.523	0.463	0.986	761
47i**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.9 glass	무	0.515	0.454	0.969	1320
48j**	TiO_2					1.9 glass	무	0.453	0.414	0.867	1560
49k**	$PbCrO_4$			$PbCrO_4$		1.9 glass	무	0.521	0.454	0.975	1080
50l**	TiO_2			PY 83		1.9 glass	무	0.494	0.426	0.920	476

* 선명한 역반사 구슬을 사용한 비교 실시예이다.

**PbCr0및 채색된 역반사 구슬을 사용한 비교 실시예이다.

a 3M Brand STAMARK5730 Series 도로 표지 테이프

b 3M Brand STAMARK5731 Series 도로 표지 테이프

c 3M Brand STAMARK350 Series 도로 표지 테이프

d 3M Brand STAMARK351 Series 도로 표지 테이프

e 3M Brand STAMARK380 Series 도로 표지 테이프

f 3M Brand STAMARK381 Series 도로 표지 테이프

g 3M Brand STAMARK389 Series 도로 표지 테이프

h 3M Brand SCOTCHLANE5161 Series 도로 표지 테이프

i 3M Brand SCOTCHLANE5381 Series 도로 표지 테이프

j 3M Brand SCOTCHLANE5710 Series 도로 표지 테이프

k 3M Brand SCOTCHLANE5711 Series 도로 표지 테이프

l 3M Brand SCOTCHLANE651 Series 도로 표지 테이프, 납이 없는 착색제 시스템

표 1의 데이타는 백색의 광선 산란제 및 황색의 역반사 구슬을 사용하는 도로 표지로 부터 야간에 양호한 황색 및 휘도를 획득할 수 있다는 것을 나타낸다.

본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 본 발명에 많은 수정 및 변경을 가할 수 있다는 것이 당업자에게 명백해질 것이다. 그러므로, 본 발명은 전술한 실시예에 의해 부당하게 한정되는 것이 아니며, 본 발

명의 청구 범위 및 다른 동등한 것에 의해 제한된다는 것을 알아야 한다. 본 발명은 명세서에서 특별히 개시되지 않은 특정 요소가 없을 경우에도 적합하게 실행될 수 있다는 것을 또한 알 수 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 황색 착색제를 함유하고, 카드뮴, 크롬 및 납을 함유하지 않으며, 백색 광선을 산란시키고 굴절률이 1.6 이상인 광선 산란제를 구슬 및 미끄럼 방지 입자를 배제한 고체 상태의 구슬 매체를 기준으로 적어도 0.5 체적%를 함유하는 구슬 매체; 및 b) 상기 구슬 매체에 적어도 부분적으로 박혀있는 다수의 황색 역반사 구슬을 구비하는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 역반사 구슬은, ASTM E 811-87에 따라 시험했을때 색도 좌표(X,Y)의 총합이 0.95 이상인 선명한 황색 야간 색상을 ASTM D-4061-89에 따라 시험했을 때 150mcd/m^2lx 이상의 비휘도를 나타내는 역반사 도로 표지에 제공하는 황색 색조를 구비하는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광선 산란제는 굴절율이 2 이상이고, 0.5 내지 15 체적 %로 구슬 매체 내에 존재하고, 0.1 내지 2㎛의 평균 입자 크기 범위를 가지는 안료 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 광선 산란제는 산화 아연, 황화 아연, 리소폰, 지르콘, 산화 지르코늄, 황화 바륨, 이산화 티타늄 및 이들 조합물을 포함하는 군으로 부터 선택된 안료 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, TiO_2 안료 입자는 0.5 내지 10 체적 %로 구슬 매체에 존재하고, 0.2 내지 0.8 ㎛ 범위내의 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 역반사 구슬은 착색제를 1 중량% 이상 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 7

제2항에 있어서, 점(0.458, 0.492), (0.480, 0.520), (0.610, 0.390) 및 (0.560, 0.390)에 의해 형성된 박스내에 포함되는 색도 좌표를 가지는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 8

제7항에 있어서, 점(0.467, 0.503), (0.480. 0.520), (0.610, 0.390) 및 (0.580, 0.390)에 의해 형성된 박스내에 포함되는 색도 좌표를 가지는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 9

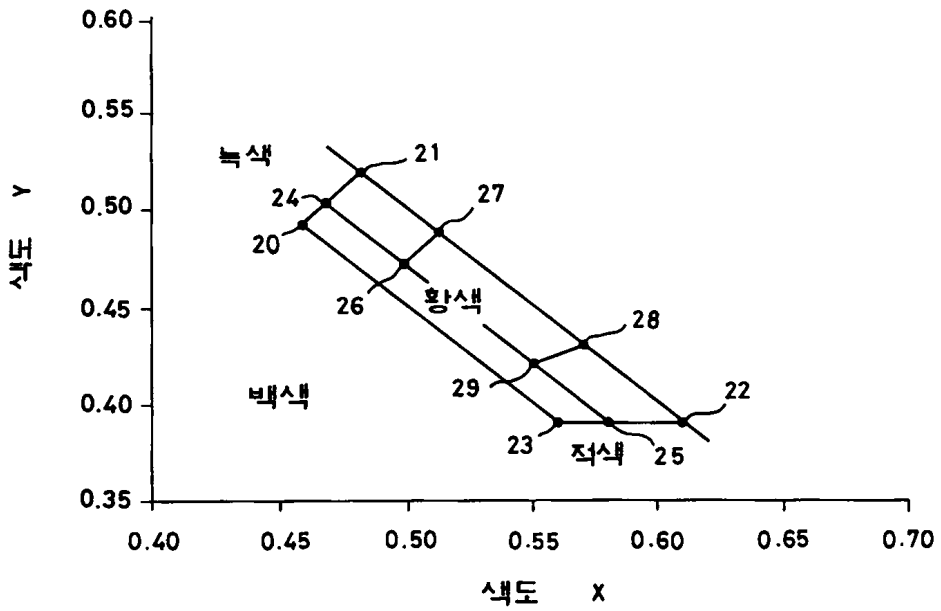
제1항에 있어서, 동등한 백색 도로 표지의 비휘도의 적어도 40%인 비휘도를 나타내는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지.

청구항 10

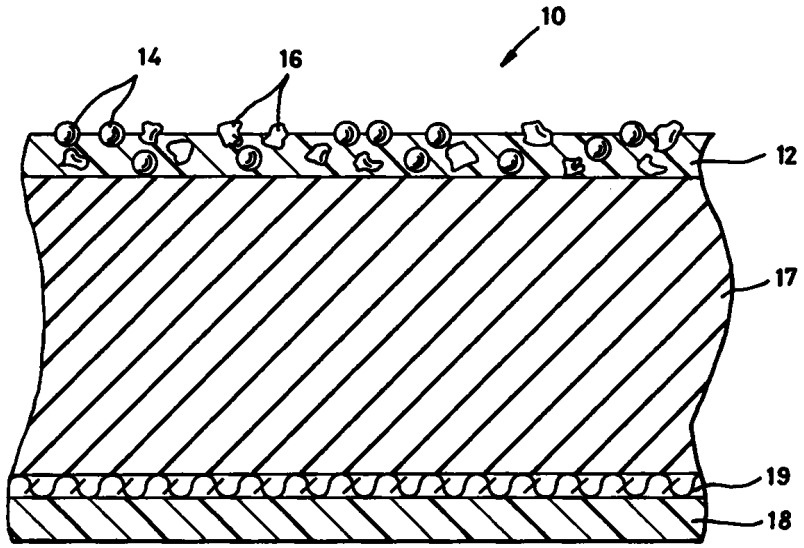
a) 황색 착색제를 함유하고, 카드뮴, 크롬 또는 납을 함유하지 않으며 백색 광선을 산란시키는 광선 산란제를 적어도 0.5 체적% 함유한 구슬 매체를 제공하는 단계 및; b) 광선이 황색으로 채색된 역반사 구슬에 부딪칠 때 도로 표지가 선명한 황색을 반사하도록 황색을 띠는 역반사 구슬을 구슬 매체에 박는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 역반사 도로 표지 제조 방법.

도면

도면1


0.60
0.55
0.50
0.45
0.40
0.35
색도 Y
0.40
0.45
0.50
0.55
0.60
0.65
0.70
색도 X
녹색
황색
백색
적색
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

도면2


10
14
16
12
17
19
18