(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월12일
(11) 등록번호 10-2177882
(24) 등록일자 2020년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/02 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09D 5/33 (2006.01) *C09D 7/43* (2018.01)
C09D 7/45 (2018.01) *E01C 23/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 175/02 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0054299
(22) 출원일자 2020년05월07일
심사청구일자 2020년05월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR101974029 B1*
KR101184412 B1
KR101916410 B1
KR101660913 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
전영애
경기도 양평군 서종면 시인의마을길 14-9
(72) 발명자
전영애
경기도 양평군 서종면 시인의마을길 14-9
(74) 대리인
이순국

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 **내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물 및 이를 이용한 도로차선도색 시공방법**

(57) 요 약

본 발명은 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물 및 이를 이용한 도로차선도색 시공방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액 100중량부; 물 1000중량부와, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부 및 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부를 포함하여 조성되는 중합조성물의 라디칼 공중합체인 아크릴공중합체 100중량부; 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제 20~30중량부; 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 5~10중량부 및 SBR라텍스 5~10중량부; 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트 10~15중량부; 300~500메쉬의 실리카분말 10~30중량부 및 탄산칼슘 10~30중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100~120중량부; 및 아크릴공중합체 경화제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO) 5~8중량부;를 포함하여 조성되어, 아스콘 및 콘크리트 도로에 동시 시공될 수 있고, 도로와의 접착성 및 내마모성이 우수하고 마모가 적어 내구성이 좋으며, 하중 및 충격에도 크랙이 발생되지 않고, 경화 시간이 빨라 시공 후 건조 및 양생의 시간을 줄일 수 있어 시공이 편리하며, 친환경적이어서 인체에 전혀 무해한 우수한 효과가 있는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물 및 이를 이용한 도로차선도색 시공방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08L 33/04 (2013.01)
C09D 5/002 (2013.01)
C09D 5/004 (2013.01)
C09D 7/43 (2018.01)
C09D 7/45 (2018.01)
E01C 23/22 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액 100중량부; 물 1000중량부와, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부 및 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부를 포함하여 조성되는 중합조성물의 라디칼 공중합체인 아크릴공중합체 100중량부; 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제 20~30중량부; 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 5~10중량부 및 SBR라텍스 5~10중량부; 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트 10~15중량부; 300~500메쉬의 실리카분말 10~30중량부 및 탄산칼슘 10~30중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100~120중량부; 및 아크릴공중합체 경화제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO) 5~8중량부;를 포함하여 조성되어 아스콘 및 콘크리트 도로에 동시 시공될 수 있는 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴공중합체는 물 1000중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부, 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부, 염산수용액 2~5중량부, 반응성 유화제 10~15중량부, 라디칼중합개시제 5~7중량부, 중합촉진제 0.5~1중량부를 포함하는 조성물을 라디칼중합한 아크릴공중합체인 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 반응성 유화제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬술포숙신산나트륨으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 라디칼중합개시제는 과황산암모늄(Ammonium persulfate ; APS), 메타중아황산나트륨(Sodium metabisulfite ; SMBS)으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 중합촉진제는 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide : t-BHP)인 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는 N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴로일록시프로필트리스트리메틸실록시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리디메톡시실란 및 γ-아미노프로필트리디에톡시실란 중 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 액상알칼리금속실리케이트는 액상소듐실리케이트, 액상포타슘실리케이트, 액상리튬실리케이트로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물은 전체 100중량부에 대하여 소포제, 계면활성제, 가소제, 동결방지제, 수용성왁스, 착색안료, UV안정제 중 적어도 하나이상을 0.5~10중량부 더 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물

청구항 9

도로면을 전처리하는 단계; 상기 전처리한 도로면에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물을 도포하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 도로차선도색 시공방법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물 및 이를 이용한 도로차선도색 시공방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 아크릴변성 폴리우레아 수지와 아스콘노면 부착증진제 및 콘크리트노면 부착증진제를 사용하여 아스콘 및 콘크리트 도로와의 접착성 및 내마모성이 우수하고 마모가 적어 내구성이 좋으며, 하중 및 충격에도 크랙이 발생되지 않고, 경화 시간이 빨라 시공 후 건조 및 양생의 시간을 줄일 수 있어 시공이 편리하며, 친환경적이어서 인체에 전혀 무해한 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물 및 이를 이용한 도로차선도색 시공방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 일반적으로, 도로의 차선은 도로 주행중인 차량이 안전하고 원활하게 이동할 수 있도록 주행방향을 안내하는 지시선으로 사용되고 있으며, 이러한 차선은 다양한 종류의 도료 조성물로 시공되고 있다.

[0005] 특히, 상기 도로 차선표시용 도료 조성물은 다음과 같은 물성이 요구된다. 첫째, 아스팔트, 콘크리트와 같은 도로 표면과의 부착성이 우수해야하고, 밤길이나 어두운 길에서 빛을 반사하게 하여 도로 표지를 선명하게 해주는 글라스 비드(Glass bead)와의 부착성이 우수하여야 한다.

[0007] 둘째로, 경화 후 자외선에 의한 황변성과 광택 저하와 같은 경시 변화가 없고 또한 여름철, 겨울철의 온도 변화

에 따른 기계적 물성 저하가 없는 열적안정성이 우수해야 하며, 자동차 등과 같은 이동체 등에 의한 내충격성이 우수하여야 한다.

[0009] 마지막으로, 도로의 도장 작업시 이로 인하여 이동체 및 보행자의 통행을 제한하는 시간이 짧아야 하므로 빠른 시간 내에 경화되는 속건형이어야 한다.

[0011] 이러한 도로의 차선표시용 도료 조성물로는 KSM 6080(1종 : 상온형 페인트)로서 일반페인트를 사용하고, 상온에서 건조되는 특성이 있으며, 내구성이 떨어지고, 일반적으로 안정도는 크나 건조속도는 늦은편(3~20분)이고, 수명이 짧은 단점이 있다.

[0013] 특히, 상기 KSM 6080(1종 : 상온형 페인트)는 아크릴이나 알키드 같은 유기합성 수지에 유기용제 및 안료를 혼합하여 액상으로 제조되는 것으로 시공시 두께가 얇고, 건조시간이 길어 차량정체를 유발할 수 있는 단점이 있으며, 포장용기 폐기 및 휘발성 유기화합물의 함량이 높아 환경오염이 발생할 수 있는 단점이 있으므로 2014년부터 고속도로, 국도등 휘도를 요하는 도로에서는 사용을 금지하고 있다.

[0015] KSM 6080(2종 : 수용성 노면표지용 도료, 액상의 특수 페인트)로서, 수용성은 상온/가열과 달리 유성페인트가 아닌 수성 페인트로써 희석제로는 물이 사용되며 내구성이 좋아 내마모형이라고도 불리우며, 유리알 고착력이 높아 야간 반사 휘도치가 높다. 또한 환경적인 면에서 유성 페인트보다 VOC가 상당히 적어 친환경 페인트로 각광받고 있다.

[0017] 특히, 상기 KSM 6080(2종 : 수용성 노면표지용 도료)는 수성 에멀젼 수지에 물이나 안료 등을 혼합하여 액상으로 제조되는 것으로 건조시간이 길어 차량정체를 유발할 수 있는 단점이 있으며, 포장용기 폐기 등의 문제로 환경오염이 발생할 수 있는 단점이 있으며, 기온에 민감해서 추운겨울, 한여름에 작업시 하자의 위험이 있고 물성이 저하되는 단점이 있다.

[0019] KSM 6080(3종 : 가열형 페인트)로서, 가열했을 때(60도이상 온도로 도색) 액상으로 되었다가 상온에서 굳어지는 페인트이며, 상온형 페인트 보다 내구성을 높인 도료이고, 안정도와 건조속도는 보통(3~15분)이며, 야간반사가 큰 편이고, 오염도가 큰 단점이 있다. 수명은 상온형 보다는 길지만 융착식보다는 짧은 편이지만, 2014년 부터 고속도로 국도등 휘도를 요하는 도로에서는 사용을 금지하고 있다.

[0021] KSM 6080(4종 : 융착식 도료)로서, 내구성이 뛰어난 노면표시의 도료이며, 에폭시 수지 등을 원료로 융합해서 150도 이상의 고온에서 도색하며 건조속도가 빠르다.

[0023] 특히, 상기 KSM 6080(4종 : 융착식 도료)는 페인트 가루를 융해기에서 섭씨 200도까지 증기압식으로 끓여서 녹인 다음 도색기가 이 재료를 받아 노면에 시공하면 단시간 내에 굳어지는 장점이 있지만 시간이 경과함에 따라 변색 및 크랙이 발생하는 단점이 있지만, 현재, 주로 일반 시내 도로 차선도색에 쓰이고 있다.

[0025] KSM 6080(5종 : 상온 경화형 도료)로서, MMA 이액형, 우천형(고휘도,우천현 비드사용), 돌출형 등으로 구분한다. 초속 경화형 도료로서 도막이 강인하고 내구성, 내후성, 내마모성이 뛰어난 도료로서 저온건조성이 우수하고 우천시 재귀반사율이 뛰어나며 유리알이 잘 떨어지는 것이 없이 부착력이 탁월하다.

[0027] 특히, MMA 이액형 우천형은 야간이나 야간 우천시 탁월한 반사휘도를 발휘하며, 기존 차선에 비해 내구성이 우수하고 휘도치가 차선수명을 다할때까지 균일하며, 도료의 분자결합력이 우수하며 유리알의 부착 상태가 매우 견고하고 안개지역 및 야간 시인성이 필요로 하는 구간, 한랭 제설 작업구간에 탁월한 도료이며, 현재는 대부분의 국도, 고속도록에 시공되고 있다.

[0029] 한편, 상기한 도로 차선표시용 도료 조성물 중 현재는 KSM 6080(2종 : 수용성 노면표지용 도료, 액상의 특수 페인트), KSM 6080(4종 : 융착식 도료) 및 KSM 6080(5종 : 상온 경화형 도료)만이 국내에서 시공되고 있는데, 이러한 도로 차선표시용 도료 조성물 및 차선도색에 관한 종래기술을 살펴 보면 다음과 같다.

[0031] KSM 6080(2종 : 수용성 노면표지용 도료, 액상의 특수 페인트)로서, 한국등록특허 10-1558876(등록일자 2015년 10월02일)에 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트 반복단위를 포함하며, 하나의 분자내에 아지리딘 그룹을 2개 또는 3개 포 함하는 아지리딘 경화제에 의해 가교화된 아크릴 수지, 유색안료 및 체질안료를 포함하는 수용성 노면 표지용 도료 조성물로서, 상기 가교화된 아크릴 수지내 중합에 사용되는 아지리딘 경화제는 아크릴계 모노머의 총 함량을 기준으로하여 2 내지 15 중량부 사용되는 것을 특징으로 하는 수용성 노면 표지용 도료 조성물이 공지되어 있다.

[0033] 그러나, 상기 수용성 노면 표지용 도료 조성물은 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 아지리딘 경화제로 단

순 경화시킨 것으로 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트의 깨짐 및 크랙발생이 쉬운 물성의 단점으로 인해 내구성이 저하되는 문제가 있었다.

[0035] 또한, KSM 6080(4종 : 융착식 도료)로서, 한국등록특허 10-0943389호(등록일자 2010년02월11일)에는 석유수지와 산화티타늄, 탄산칼슘, 안료 및 유리비드 중 하나 이상을 포함하는 베이스 도료 및, 융점이 160~180℃이고, 중량평균분자량이 16,000~18,000인 분말 형태의 불휘발성 폴리에스터 수지를 포함하는 도로 표지용 도료로서, 상기 불휘발성 폴리에스터 수지는 도로 표지용 도료의 중량을 기준으로 2 내지 6중량%의 함량으로 포함되는 도로 표지용 도료가 공지되어 있다.

[0037] 그러나, 상기한 폴리에스터 수지를 포함하는 도로 표지용 도료는 석유수지를 사용함으로써, 친환경 도료가 아닌 단점이 있으며, 특히, 도료 조성물 중 비휘발성 폴리에스테르 수지는 건조에 장시간이 소요되어 시공 후 형상변형 또는 교통 정체 등이 발생할 수 있는 단점이 있었다.

[0039] 또한, KSM 6080(5종 : 상온 경화형 도료)로서, 한국등록특허 10-1184412(2012년09월13일)에서는 반응성 MMA(methyl metacrylate) 수지에 아민 말단의 에폭시 프리폴리머 폴리우레아 수지를 용해시켜 제조한 변성 MMA 수지 38~59중량%, 재귀반사 기능을 갖는 세라믹 골재 또는 유리 비드 중에서 선택된 1종 이상의 혼합물 20~30중량%, 충진제 15~25중량%, 안료 4~15중량% 및 경화제 2~6중량%를 포함하고, 상기 변성 MMA수지는 반응성 MMA 수지 30~45중량%에 아민 말단의 에폭시 프리폴리머 폴리우레아 수지 8~14중량%를 용해시켜 제조한 것을 특징으로 하는 변성 MMA 수지를 이용한 도로노면 표시용 조성물이 공지되어 있다.

[0041] 또한, 한국등록특허 10-1534154(2015년06월30일)에는 TEOS(Tetraethoxysilane)로 표면 개질화된 SCMS(solid core-mesoporous shell silica sphere)(TEOS/SCMS) 100중량부를 마련하는 S1단계와; 상기 TEOS(Tetraethoxysilane)로 표면 개질화된 SCMS(solid core-mesoporous shell silica sphere)(TEOS/SCMS) 100중량부를 기준으로, 에틸아크릴레이트모노머(Ethyl acrylate monomer, EAM), 부틸아크릴레이트(n-Butyl Acrylate, BA), 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 부틸메타크릴레이트(n-Butyl Methacrylate, BAM) 및 아크릴산(Acrylic acid, AA) 중에서 적어도 1종이 선택된 아크릴계 화합물 200~400중량부에 유기용매 2~4중량부를 투입하고 교반하여 아크릴계 복합체를 합성하는 S2단계와; 분산제 3~5중량부, 금속 산화물 30~40중량부 및 유기용매 55~65중량부로 이루어지는 금속산화물 분산용액을 마련하는 S3단계와; 상기 아크릴계 복합체 100중량부와, 유기용매 30~45중량부, 가교제 30~45중량부, 상기 금속산화물 분산용액 10~40중량부 및 인산 에스테르 화합물 1~10중량부를 혼합하는 S4단계;를 거쳐 제조되되, 상기 분산제는 폴리에틸렌 왁스, 5-메톡시펜틸옥시아세틱산(5-Methoxy pentyloxy acetic acid), 3,6,9-트리옥사데칸산(3,6,9-Trioxadecane acid), 팔미트산(Palmitic acid), 스테아르산(Stearic acid), 소듐폴리아크릴레트(Sodium polyacrylate) 중에서 선택된 적어도 하나이고, 상기 금속 산화물은 안티몬주석산화물(Antimony Tin Oxide, ATO), 또는 티타늄산화물(Titanium Oxide, TiO2)이며, 상기 유기용매는 소듐(sodium)으로 정제한 메탄올, 메틸렌클로라이드, 아이소프로필글리콜, 메틸에틸케톤, 다이메틸포름아미드 중에서 선택된 적어도 하나이고, 상기 가교제는 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타아크릴레이트, 펜타에리쓰리톨디메타크릴레이트, 펜타에리쓰리톨트리메타크릴레이트에서 선택된 적어도 하나이며, 상기 인산 에스테르 화합물은 모노메틸 포스페이트, 디메틸포스페이트, 에틸포스페이트, 디에틸포스페이트 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 상온 경화형 차선도색 조성물이 공지되어 있다.

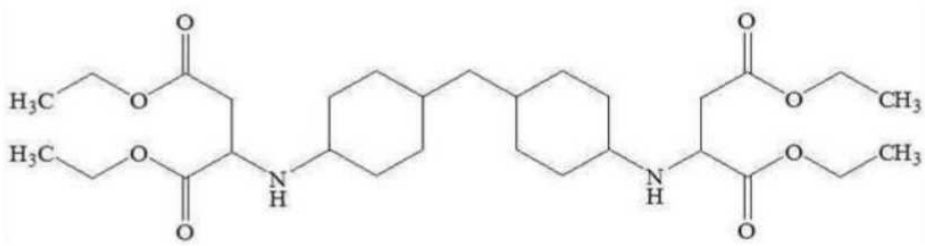
[0043] 또한, 한국등록특허 10-0906436(2009년06월30일)에 폴리아미드 바인더 수지 10 내지 30중량%, 실리카 5 내지 30중량%, 유리알 5 내지 25중량%, 착색안료 3% 내지 10 중량%, 탄산칼슘 5% 내지 30중량%, 산화방지제 0.3% 내지 5중량% 및 비결정질의 폴리알파올레핀 수지 1 내지 10 중량%를 포함하는 조성물로서, 상기 비결정질 폴리알파올레핀 수지의 중량평균 분자량(Mw)이 34,000~120,000 g/mol, 수평균분자량(Mn)이 7,000~24,000 g/mol 인 것을 특징으로 하는 스프레이형 도로표지용 도료 조성물이 공지되어 있다.

[0045] 그러나, 상기 MMA(methyl metacrylate) 수지를 이용한 도료조성물의 경우에는 에폭시 등의 열경화성수지를 사용하거나, 인산에스테르 화합물 및 왁스 등의 별도로 사용하여 그 궁성분이 복잡하고 그에 따른 물성의 예측이 어려울 뿐만 아니라, 특히, 여전히 유기용매를 사용함에 다라 친환경적이지 못한 치명적인 단점이 있었으며, 또한, 폴리아미드 바인더 수지를 사용하는 경우에는 내크랙성, 내구성을 향상시키려 하였지만 폴리아미드 수지의 강성으로 인해 크랙이 발생하고 시간이 경과함에 따라 크랙이 커져 도로에서 탈피되는 현상이 발생되는 단점

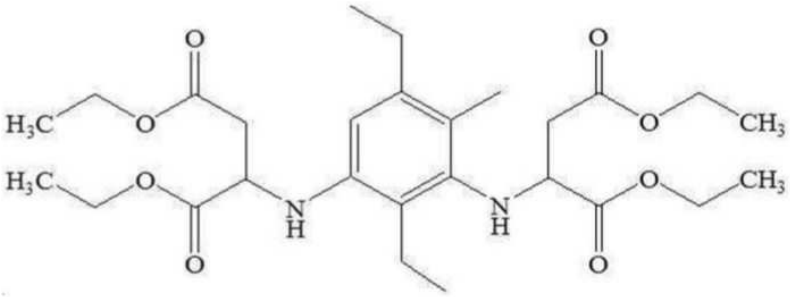
이 있었다.

[0047] 뿐만 아니라, 최근, 한국등록특허 10-2095020(등록일자 2020년03월24일)에는 폴리우레아 노면 표지용 도료 조성물이 개발된 바 있는데, 폴리이소시아네이트(polyisocyanate)를 포함하는 주제; 및 하기 화학식 1로 표시되는 폴리아스파르트산 에스테르, 하기 화학식 2로 표시되는 폴리아스파르트산 에스테르, 안료 및 탄산칼슘을 포함하는 경화제;를 포함하는 것을 특징으로 하는 2액형 폴리우레아 노면 표지용 도료 조성 물로서, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리아스파르트산 에스테르는 경화제 전체 성분을 기준으로 40 내지 45 wt%이고, 화학식 2로 표시되는 폴리아스파르트산 에스테르는 경화제 전체 성분을 기준으로 5 내지 10 wt%인 것을 특징으 로 하는 2액형 폴리우레아 노면 표지용 도료 조성물이 공지된 바 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]



[0048]

[0050] 그러나, 상기 폴리우레아 수지는 내수성, 내화학성, 내염수성과 같은 화학적 특성과 내마모성 및 내충격성과 같은 기계적 물성이 우수한 특성을 갖는 수지이지만, 차선도막의 수축, 팽창 발생으로 인한 균열, 하지면과의 접착력, 인장강도, 신장율 등과 같은 물리적 특성이 저하되는 단점으로 인해, 차선의 내구성에는 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0052] (특허문헌 0001) [특허문헌 001] 한국등록특허 10-1558876(등록일자 2015년10월02일)

(특허문헌 0002) [특허문헌 002] 한국등록특허 10-0943389호(등록일자 2010년02월11일)

(특허문헌 0003) [특허문헌 003] 한국등록특허 10-1184412(등록일자 2012년09월13일)

(특허문헌 0004) [특허문헌 004] 한국등록특허 10-1534154(등록일자 2015년06월30일)

(특허문헌 0005) [특허문헌 005] 한국등록특허 10-0906436(등록일자 2009년06월30일)

(특허문헌 0006) [특허문헌 006] 한국등록특허 10-2095020(등록일자 2020년03월24일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0053] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 아크릴변성 폴리우레아 수지와 아스콘노면 부착증진제 및 콘크리트노면 부착증진제를 사용하여 아스콘 및 콘크리트 도로와의 접착성 및 내마모성이 우수하고 마모

가 적어 내구성이 좋으며, 하중 및 충격에도 크랙이 발생되지 않고, 경화 시간이 빨라 시공 후 건조 및 양생의 시간을 줄일 수 있어 시공이 편리하며, 친환경적이어서 인체에 전혀 무해한 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물 및 이를 이용한 도로차선도색 시공방법을 제공하는 것을 해결하고자 하는 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0055] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액 100중량부; 물 1000중량부와, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부 및 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부를 포함하여 조성되는 중합조성물의 라디칼 공중합체인 아크릴공중합체 100중량부; 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제 20~30중량부; 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 5~10중량부 및 SBR라텍스 5~10중량부; 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트 10~15중량부; 300~500메쉬의 실리카분말 10~30중량부 및 탄산칼슘 10~30중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100~120중량부; 및 아크릴공중합체 경화제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO) 5~8중량부;를 포함하여 조성되어 아스콘 및 콘크리트 도로에 동시 시공될 수 있는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물을 과제의 해결수단으로 한다.

[0057] 상기 아크릴공중합체는 물 1000중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부, 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부, 염산수용액 2~5중량부, 반응성 유화제 10~15중량부, 라디칼중합개시제 5~7중량부, 중합촉진제 0.5~1중량부를 포함하는 조성물을 라디칼중합한 아크릴공중합체인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0059] 상기 반응성 유화제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬술포숙신산나트륨으로부터 선택되는 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0061] 상기 라디칼중합개시제는 과황산암모늄(Ammonium persulfate ; APS), 메타중아황산나트륨(Sodium metabisulfite ; SMBS)으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0063] 상기 중합촉진제는 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide : t-BHP)인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0065] 상기 실란 커플링제는 N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴로일록시프로필트리스트리메틸실록시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리디메톡시실란 및 γ-아미노프로필트리디에톡시실란 중 선택된 하나 이상인 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0067] 상기 액상알칼리금속실리케이트는 액상소듐실리케이트, 액상포타슘실리케이트, 액상리튬실리케이트로부터 1종 이상 선택되는 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0069] 상기 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물은 전체 100중량부에 대하여 소포제, 계면활성제, 가소제, 동결방지제, 수용성왁스, 착색안료, UV안정제 중 적어도 하나이상을 0.5~10중량부 더 포함하는 것을 과제의 해결수단으로 한다.

[0071] 또한, 본 발명은 도로면을 전처리하는 단계; 상기 전처리한 도로면에 프라이머를 도포하거나 또는 상기 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물을 도포하는 단계;를 포함하여 구성되는 도로차선도색 시공방법을 과제의 해결수단으로 한다.

발명의 효과

[0073] 본 발명의 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물은, 물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid,

DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액 100중량부; 물 1000중량부와, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부 및 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부를 포함하여 조성되는 중합조성물의 라디칼 공중합체인 아크릴공중합체 100중량부; 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제 20~30중량부; 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 5~10중량부 및 SBR라텍스 5~10중량부; 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트 10~15중량부; 300~500메쉬의 실리카분말 10~30중량부 및 탄산칼슘 10~30중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100~120중량부; 및 아크릴공중합체 경화제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO) 5~8중량부;를 포함하여 조성되어, 아스콘 및 콘크리트 도로에 동시 시공될 수 있고, 도로와의 접착성 및 내마모성이 우수하고 마모가 적어 내구성이 좋으며, 하중 및 충격에도 크랙이 발생되지 않고, 경화 시간이 빨라 시공 후 건조 및 양생의 시간을 줄일 수 있어 시공이 편리하며, 친환경적이어서 인체에 전혀 무해한 우수한 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 본 발명은, 물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액 100중량부; 물 1000중량부와, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부 및 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부를 포함하여 조성되는 중합조성물의 라디칼 공중합체인 아크릴공중합체 100중량부; 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제 20~30중량부; 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 5~10중량부 및 SBR라텍스 5~10중량부; 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트 10~15중량부; 300~500메쉬의 실리카분말 10~30중량부 및 탄산칼슘 10~30중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100~120중량부; 및 아크릴공중합체 경화제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO) 5~8중량부;를 포함하여 조성되어 아스콘 및 콘크리트 도로에 동시 시공될 수 있는 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물을 기술구성의 특징으로 한다.

[0077] 상기 아크릴공중합체는 물 1000중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부, 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부, 염산수용액 2~5중량부, 반응성 유화제 10~15중량부, 라디칼중합개시제 5~7중량부, 중합촉진제 0.5~1중량부를 포함하는 조성물을 라디칼중합한 아크릴공중합체인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0079] 상기 반응성 유화제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬술포숙신산나트륨으로부터 선택되는 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0081] 상기 라디칼중합개시제는 과황산암모늄(Ammonium persulfate ; APS), 메타중아황산나트륨(Sodium metabisulfite ; SMBS)으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0083] 상기 중합촉진제는 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide : t-BHP)인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0085] 상기 실란 커플링제는 N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴로일록시프로필트리스트리메틸실록시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, γ-아미노프로필트리디메톡시실란 및 γ-아미노프로필트리디에톡시실란 중 선택된 하나 이상인 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0087] 상기 액상알칼리금속실리케이트는 액상소듐실리케이트, 액상포타슘실리케이트, 액상리튬실리케이트로부터 1종 이상 선택되는 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0089] 상기 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물은 전체 100중량부에 대하여 소포제, 계면활성제, 가소제, 동결방지제, 수용성왁스, 착색안료, UV안정제 중 적어도 하나이상을 0.5~10중량부 더 포함하는 것을 기술구성의 특징으로 한다.

[0091] 또한, 본 발명은 도로면을 전처리하는 단계; 상기 전처리한 도로면에 프라이머를 도포하거나 또는 상기 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물을 도포하는 단계;를 포함하여 구성되

는 도로차선도색 시공방법을 기술구성의 특징으로 한다.

[0093] 이하에서는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0095] 먼저, 본 발명에 따른 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물은, 물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액 100중량부; 물 1000중량부와, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부 및 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부를 포함하여 조성되는 중합조성물의 라디칼 공중합체인 아크릴공중합체 100중량부; 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제 20~30중량부; 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 5~10중량부 및 SBR라텍스 5~10중량부; 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트 10~15중량부; 300~500메쉬의 실리카분말 10~30중량부 및 탄산칼슘 10~30중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100~120중량부; 및 아크릴공중합체 경화제로서 벤조일퍼옥사이드(BPO) 5~8중량부;를 포함하여 조성된다.

[0097] 본 발명에서, 상기 폴리우레아 수지용액은 폴리우레아 수지가 분산된 조성물 용액으로서, 물 1000중량부와, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상의 폴리올 250~300중량부와, 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 80~100중량부, 분산제로서 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 45~55중량부, 경화제로서 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 또는 피페라진(Piperazine) 30~50중량부를 포함하여 조성되는 폴리우레아 수지용액이다.

[0099] 이때, 상기 폴리올은 폴리우레아 수지의 기본 골격을 형성하는데, 폴리올은 분자 내 히드록시기(hydroxy)를 포함하여, 후술하는 이소시아네이트기(isocyanate)를 가지는 단량체와 반응하여 프리폴리머를 형성하며, 부탄디올(BD), 에틸렌글리콜(EG), 헥산디올(HD)로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[0101] 또한, 상기 이소시아네이트기(isocyanate)를 가지는 단량체는 친수성을 가지며, 상기 폴리올과 반응하여, 프리폴리머를 형성하는데, 이때 상기 이소시아네이트기(isocyanate)를 가지는 단량체는 메틸렌다이페닐다이이소시아네이트(Methylenediphenylisocyante, MDI) 또는 이소포론다이이소시아네이트가 바람직하다.

[0103] 상기 분산제는 폴리올에 첨가되어 프리폴리머를 형성할 수 있으며, 폴리우레아 수지에 수용성의 특성을 부여한다. 예시적인 실시예에서, 분산제는 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA)인 것이 바람직하다. 상기 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 분산제는 폴리우레아 수지의 수용성을 가지게 하며, 동시에 폴리우레아 수지 입자들이 용매(물)에서 분산될 수 있다. 여기서, 폴리우레아 수지의 분산도와 수용성 등을 조절함으로써, 폴리우레아 수지가 형성하는 도막의 특성을 제어할 수 있다.

[0105] 또한, 상기 경화제는 아민기(amine)를 포함하여, 프리폴리머의 이소시아네이트기와 중합반응을 형성한다. 상기 프리폴리머에 포함된 이소시아네이트기와 경화제의 아민기가 반응하여 우레아기(urea)를 형성한다. 예시적인 실시예에서, 아민기를 포함하는 경화제는 피페라진(Piperazine) 또는 트리에탄올아민 (triethanolamine, TEA)이 바람직하다.

[0107] 상기와 같은 폴리우레아 수지용액은 하기 아크릴공중합체와 1 : 1중량비로 혼합되어 아크릴변성된 폴리우레아 수지중합체를 형성하며, 이러한 아크릴변성 폴리우레아 수지중합는 차선도막형성시 도로와의 접착성 및 내마모성이 우수하고 마모가 적어 내구성이 좋으며, 하중 및 충격에도 크랙이 발생되지 않고, 경화 시간이 빨라 시공 후 건조 및 양생의 시간을 줄일 수 있어 시공이 편리하며, 친환경적이어서 인체에 전혀 무해한 장점을 나타내게 된다.

[0109] 한편, 본 발명에서, 상기 아크릴공중합체는 물 1000중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부, 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부, 염산수용액 2~5중량부, 반응성 유화제 10~15중량부, 라디칼중합개시제 5~7중량부, 중합촉진제 0.5~1중량부를 포함하는 조성물을 라디칼중합한 아크릴공중합체이다.

[0111] 여기서, 상기 아크릴공중합체의 메틸메타크릴레이트(MMA)는 무색 투명한 액체로 C4 유분을 원료로 하여 제조된

터트-부틸 알코올(Tert-Butyl Alcohol; TBA)을 기체상태에서 산화시켜 메타아크릴산을 제조한 후, 메탄올로 에스테르화하여 제조한 것으로서, 즉, 아크릴산과 메타아크릴산 에스테르의 중합반응공정을 거쳐 이중 탄소결합을 갖도록 만든 반응형 수지이며, $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$의 화학식을 갖는다.

[0113] 이러한, 메틸메타아크릴레이트(MMA)는 경질 타입이면서 유연성이 있고, 저온에서 라디칼 중합하면 고분자 사슬 구조가 연속된 규칙성을 나타내는 신디오탁틱(Syndiotactic) 구조의 비율이 증가하는 특성을 나타내므로 내구성, 내열성, 내화학성, 내마모성, UV안전성 등 물성이 뛰어나며, 햇빛 등의 날씨 및 기후에 견디는 성질인 내후성이 우수하여 외부 환경 변화(날씨 및 기후 변화)에 의한 부식 등을 억제함과 동시에 포장체로 침투하여 일체화 시켜줌으로써 부착강도 및 인성을 개선하고, 안료 등에 의한 착색성이 좋은 특성이 있으며, 높은 열팽창계수를 갖지만, 안정성이 매우 높은 수지이므로 투명성, 내후성, 착색성이 우수하여 많은 분야에서 사용되고 있다.

[0115] 그러나, MMA는 수지량의 2~5% 정도 소량의 경화제를 첨가하면 경화를 시작하는데, 경화 개시 후 1시간 이내에 완전히 경화가 완료되는 초속경성 수지이고, 통상 작업 가능시간은 20분 내외로서 작업성이 우수하여 넓은 면적에 포설 및 마무리를 수행할 수 있으며, 이러한 MMA를 차선도료로 사용하는 경우에는 경화 후 그 강도가 대단히 우수하나 내균열성 및 휨추종성이 부족할 뿐만 아니라 바탕체와의 열팽창 특성이 상이함으로 인해, 균열이 발생하기 쉽다는 문제점이 있었다.

[0117] 본 발명에서는 상기 MMA단점을 보완하기 위하여 메틸메타크릴레이트(MMA)에 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHAM), 부틸아크릴레이트(BA) 및 메타크릴산(MAAC)을 혼합하여 라디칼 중합한 공중합체를 사용한다.

[0119] 즉, 상기 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHAM), 부틸아크릴레이트(BA) 및 메타크릴산(MAAC)는 경화 후 연성 성질로 메틸메타크릴레이트(MMA)의 내균열성을 보완하도록 혼합 사용된다.

[0121] 본 발명에서 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate; MMA)를 200중량부 미만으로 사용할 경우 내구성이 약해질 수 있으며 400중량부 초과로 사용할 때에는 조성물이 불균일하게 조성될 수 있는 문제점이 발생할 수 있으므로 상기 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate; MMA)는 200~400중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 상기 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate; MMA)를 200~400중량부로 사용할 때에는 경화시 강한 기계적 강도와 화학적 물성을 나타내고 압축강도가 높고 습도에 민감하지 않으며 속경화성도 가질 수 있는 효과가 있다.

[0123] 상기 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA)는 접착성을 증대시키는 결합재로서 사용된다. 2-에틸헥실아크릴레이트를 400중량부 미만으로 사용할 경우 접착력이 약해져 쉽게 크랙이 발생할 수 있으며 500중량부 초과로 사용할 때에도 접착성이 약해지는 단점이 있다. 따라서, 2-에틸헥실아크릴레이트는 400~500중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

[0125] 상기 부틸아크릴레이트(BA)는 본 발명의 도로차선표시용 도료 조성물의 접착력을 향상시키기 위한 가교접착제로 사용되며, 차선의 도로노면과의 접착력 향상을 위해 100~200중량부 사용하며, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 접착력 발휘가 미흡하거나 차선의 물성에 영향을 미치게 된다.

[0127] 특히, 상기 아크릴공중합체는 물 1000중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 200~400중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 400~500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100~200중량부, 메타크릴산(MAAC) 50~70중량부, 염산수용액 2~5중량부, 반응성 유화제 10~15중량부, 라디칼중합개시제 5~7중량부, 중합촉진제 0.5~1중량부를 포함하는 조성물을 라디칼중합한 것이다.

[0129] 이때, 상기 반응성 유화제로는 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산암모늄, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산나트륨, 폴리옥시에틸렌알킬술포숙신산나트륨으로부터 선택된다.

[0131] 즉, 상기 반응성 유화제는 분자내에 라디칼기를 가지는 반응형 계면활성제로서, 상기 메틸메타크릴레이트(MMA), 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA), 부틸아크릴레이트(BA), 메타크릴산(MAAC)을 안정하게 유화시킬 뿐만 아니라 상기 메틸메타크릴레이트(MMA), 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA), 부틸아크릴레이트(BA), 메타크릴산(MAAC)과 직접 라디칼 중합반응하여 중합조성물의 물리적 특성을 향상시킨다.

[0133] 이러한 반응성 유화제로서는 상품명 「아데카 리아소프 SE-10N」(가부시끼가이샤 아데카(ADEKA)제), 상품명 「아데카 리아소프 SE-20N」(가부시끼가이샤 아데카제), 상품명 「아데카 리아소프 SR-10」(가부시끼가이샤 아데카제), 상품명 「아데카 리아소프 SR-20」(가부시끼가이샤 아데카제), 상품명 「아쿠아론 HS-10」(다이이찌고교세야꾸(주)제), 상품명 「아쿠아론 HS-05」(다이이찌고교세야꾸(주)제), 상품명 「라테물 PD-104」(가오(주)제) 등의 시판품을 사용하는 것도 가능하다.

[0135] 또한, 상기 라디칼중합개시제는 과황산암모늄(Ammonium persulfate ; APS), 메타중아황산나트륨(Sodium metabisulfite ; SMBS)으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하며, 상기 중합촉진제는 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드(t-butyl hydroperoxide : t-BHP)인 것이 바람직하다.

[0137] 한편, 본 발명에서, 유리알 부착증진제로서 실란 커플링제, 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 및 SBR라텍스, 콘크리트노면 부착증진제로서 액상알칼리금속실리케이트를 혼합사용하는 것이 특징적 구성이다.

[0139] 즉, 상기 유리알 부착증진제로 사용되는 실란 커플링제는 N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴로일록시 프로필트리스트리메틸실록시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시 실란, γ-아미노프로필트리디메톡시실란 및 γ-아미노프로필트리디에톡시실란 중 선택된 하나 이상인 것이 바람직하며, 상기 언급된 실란 커플링제는 동일 분자중에 유기재료와 결합하는 유기관용기와 무기재료와 반응하는 가수분해성기를 가지고 있어 양자를 결합시키는 역할을 하며 유기, 무기 복합체로 된 재료의 재질인 도료(유기)와 유리알(무기)의 기계적 부착성 향상, 내수성을 향상시키게 된다.

[0141] 또한, 상기 아스콘노면 부착증진제로 사용되는 에틸렌비닐아세테이트(EVA)는 차선의 도막강도와 부착성 및 방수성을 향상시키기 위한 것으로, 상기 아크릴공중합체와 함께 사용하게 되면 차선도막의 강도와 조막성능, 탄성 및 방수성능을 향상시킬 수 있으며, 상기 SBR라텍스는 차선도료 조성물의 내구성 및 접착력을 증대시키도록 사용한다. 특히, 상기 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 및 SBR라텍스는 아스콘 중의 아스팔트 성분과 유기성분의 결합으로 아스콘노면의 부착력을 증진시킨다.

[0143] 또한, 콘크리트노면 부착증진제로 사용되는 액상알칼리금속실리케이트는 액상소듐실리케이트, 액상포타슘실리케이트, 액상리튬실리케이트로부터 1종 이상 선택되는 것이 바람직한데, 상기 액상알칼리금속실리케이트는 콘크리트 노면 중의 수산화칼슘과 화학적으로 반응하여 콘크리트 공극 내에 불용성의 칼슘실리케이트수화물(calcium silicate hydrate, C-S-H)을 생성시켜 콘크리트 노면과 일체화되며 부착성이 향상된다.

[0145] 즉, 콘크리트 공극 내에 추가 생성된 C-S-H는 콘크리트 표층의 밀도를 향상시켜서, 콘크리트 표면의 강도, 내마모성, 내흡수성 등이 상승하게 되며, 콘크리트 표면의 수산화칼슘 성분이 이미 실리케이트와 반응하여 화학적으로 안정화되었기 때문에, 수분이나 공기 중의 CO2 가스, 산성 공해물질과 접촉하여도 반응하지 않게 됨으로써 화학적으로 안정화되므로 차선의 수명이 연장되는 효과를 나타내게 된다.

[0147] 상기와 같이, 본 발명의 차선도료조성물은 아스콘노면 부착증진제 및 콘크리트노면 부착증진제를 동시에 사용함에 따라, 아스콘 및 콘크리트 도로에 동시 시공될 수 있는 장점이 있게 된다.

[0149] 한편, 본 발명의 차선도료조성물은 300~500메쉬의 실리카분말, 탄산칼슘을 포함하는 충전재를 사용하며, 이때, 상기 탄산칼슘은 도료조성물에 기계적 물성을 향상시키기 위하여 일반적으로 첨가될 수 있는 것이며, 특히, 300~500메쉬의 실리카분말은 색상 구현능력이 우수한 특성을 구비하며, 상기 탄산칼슘과 반응을 일으켜 차선도막의 경화를 촉진함과 동시에 콘크리트 노면의 유리석회 성분과 반응을 일으켜 콘크리트 노면의 미세한 공극 내부에 미립자인 규산석회의 침상결정을 형성함으로써, 콘크리트 노면과 차선도막의 부착력을 강화시키는 기능을 수행한다. 이때, 상기 실리카분말은 300~500 메쉬 통과분을 사용하는 것이 바람직하다.

[0151] 아울러, 본 발명의 아크릴공중합체 경화제는 도료조성물의 경화반응을 촉진하는 개시제의 역할을 하여 시공시간 및 시공기간을 단축할 수 있는 과산화물계 경화제를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 과산화물계 경화제 중에서도 농도 50%인 과산화 벤조일(benzoyl peroxide)을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0153] 또한, 본 발명의 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물은 전체 100중량부에 대하여 소포제, 계면활성제, 가소제, 동결방지제, 수용성왁스, 착색안료, UV안정제 중 적어도 하나이상을 0.5 내지 10 중량부 더 포함할 수 있다.

[0155] 또한, 본 발명의 도로차선도색 시공방법은 도로면을 전처리하는 단계; 상기 전처리한 도로면에 프라이머를 도포하거나 또는 상기 내마모성이 우수한 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선표시용 도료 조성물을 도포하는 단계;를 포함하여 구성되는 방법으로 시공될 수 있다.

실 시 예 1

[0157] **[본 발명의 아크릴변성 폴리우레아계 친환경 도로차선도색용 도료 조성물의 제조]**

[0158] (1) 폴리우레아 수지용액의 제조

[0159] 분리형 플라스크에, 물 1000중량부, 부탄디올(BD) 150중량부, 에틸렌글리콜(EG) 150중량부, 이소포론다이이소시아네이트(Isoporonediisocyante, IPDI) 100중량부, 디메틸올프로피오닉산(Dimethylolpropionic acid, DMPA) 50중량부, 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA) 30중량부를 교반하면서 균질 혼합하여 폴리우레아 수지용액을 제조하였다.

[0161] (2) 아크릴공중합체의 합성

[0162] 분리형 플라스크에, 물 1000중량부, 30% 염산수용액 2~5중량부, 알칼리화제로서 탄산수소나트륨(Sodium bicarbonate) 0.5중량부, 반응성 유화제(상품명 SR10) 10중량부, 메틸메타크릴레이트(MMA) 300중량부, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 500중량부, 부틸아크릴레이트(BA) 100중량부, 메타크릴산(MAAC) 50중량부를 투입하고, 75℃로 승온하여 교반하면서 유화시키고, 1시간 동안 숙성시킨 다음, 이어서 여기에 라디칼중합개시제로서 과황산암모늄(Ammonium persulfate ; APS) 3중량부 및 메타중아황산나트륨(Sodium metabisulfite ; SMBS) 2중량부, 중합촉진제로서 터셔리부틸하이드로퍼옥사이드(Tert-butyl hydroperoxide : t-BHP) 0.5중량부를 투입하여 라디칼 중합시켜 본 발명의 아크릴공중합체를 제조하였다.

[0164] (3) 도로차선도색용 도료 조성물의 제조

[0165] 상기 제조된 폴리우레아 수지용액 100중량부 및 아크릴공중합체 100중량부ㄹ를 혼합하고, 여기에 유리알 부착증진제로서 γ-아미노프로필트리디메톡시실란 30중량부, 아스콘노면 부착증진제로서 에틸렌비닐아세테이트(EVA) 10중량부 및 SBR라텍스 10중량부, 콘크리트노면 부착증진제로서 액상소듐실리케이트 10중량부, 300~500메쉬의 실리카분말 20중량부 및 탄산칼슘 10중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100중량부를 혼합하고, 벤조일퍼옥사이드(BPO) 경화제 7중량부를 첨가하여 본 발명의 도로차선도색용 도료 조성물을 제조하였다.

[0167] 또한, 본 발명의 도로차선도색용 도료 조성물과 비교하기 위하여 [실시예 1]의 폴리우레아 수지용액 및 아크릴공중합체를 대체하여, 다음에서 제조되는 아크릴중합조성물을 사용하여 상기 [실시예 1]과 동일하게 차선도색용 도료조성물을 제조하였다.

[0168] [비교예 1]

[0169] 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA) 39.1중량%, 부틸메타크릴레이트(n-Butyl Methacrylate, BAM) 19.1중량%, 부틸아크릴레이트(n-Butyl Acrylate, BA) 16.2중량% 및 잔량의 아크릴산으로 이루어지는 아크릴계 화합물 300중량부를 반응조에 넣고, 60℃에서 부틸글리콜 3중량부를 투입하여 50분 동안 교반하였다. 다음, 촉매로서 육염화백금산(H2PtCl6) 0.5중량부를 넣고, 60℃에서 40분 동안 다시 교반하였다. 그리고 클로로포름 10중량부를 넣고 20분 동안 교반하여 아크릴중합체를 수득하였다. 상기 수득한 아크릴중합체 100중량부와, 유기용매로서 메틸렌클로라이드 35중량부와, 가교제로서 에틸렌글리콜디아크릴레이트 42중량부를 넣고 10분 동안 교반하면서 아크릴중합조성물을 제조하고, 여기에 300~500메쉬의 실리카분말 20중량부 및 탄산칼슘 10중량부를 포함하여 조성되는 충진재 100중량부를 혼합하고, 벤조일퍼옥사이드(BPO) 경화제 7중량부를 첨가하여 [비교예 1]의 도로차선도색용 도료 조성물을 제조하였다.

실 시 예 2

[0171] **[도막 성능평가]**

[0172] (1) 재귀반사도 평가

[0173] 상기 제조된 [실시예 1] 및 [비교예 1]의 도로차선도색용 도료 조성물을 400㎜*200㎜*50㎜의 아스콘 판에 5종에 따라 도막 너비 150㎜ 도막두께는 350 ㎛로 도포하고 굴절율 1.7이고, 입자크기 0.4~0.8㎜ 유리알을 30g 을 도포 후, 재귀반사도 측정후 KSM 6080에 규정된 장비로 내마모도를 측정하고 측정 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0174]

구분	재귀반사도 평가				
	초기	20만회	50만회	100만회	200만회
실시예 1	585	576	560	545	500
비교예 1	531	520	505	433	410

[0175] 상기 [표 1]에 나타난 바와 같이, 본 발명에서의 [실시예 1] 및 [비교예 1}의 초기 재귀반사도의 등급은 높은 성능을 보이고 있으나, 내마모도 시험이 진행됨에 따라 재귀반사도가 낮아지는 것을 알 수 있으며, [실시예 1]의 내마모도 결과가 [비교예 1]보다 훨씬 양호한 것으로 나타났다.

[0176] (2) 부착성 및 충격성 평가

[0177] 상기 [실시예 1] 및 [비교예 1]에서 제조된 도로차선도색용 도료 조성물을 400㎜*200㎜*50㎜의 아스콘 판에 5종에 따라 도막 너비 150㎜ 도막두께는 350 ㎛로 도포한 시편을 동일한 항온항습조에서 28일 동안 방치하여 KS F 2221 내충격성시험을 실시하고 그 결과를 다음 [표 2]에 나타내었다.

표 2

[0178]

시험항목	실시예 1	비교예 1
부착상태(탈리현상)	탈리없음	탈리발생
내충격성(크랙현상)	크랙없음	크랙발생

[0179] 상기 [표 2]에 나타낸 바와 같이, [실시예 1]은 [비교예 1]에 비하여 차선의 물성이 월등이 우수함을 확인할 수 있다.

[0181] 이상의 설명은 본 발명의 기술사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.