



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0135766
E01F 9/04 (2006.01) (43) 공개일자 2006년12월29일

(21) 출원번호 10-2006-7016738
(22) 출원일자 2006년08월21일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/001076 (87) 국제공개번호 WO 2005/073468
국제출원일자 2005년01월11일 국제공개일자 2005년08월11일

(30) 우선권주장 10/761,533 2004년01월21일 미국(US)
10/761,770 2004년01월21일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자 바이스, 더글라스, 이.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
쉽먼, 레베카, 에이.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
챔벌린, 크랙, 에스.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
하이닝어, 제임스, 디.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
헤드블롬, 토마스, 피.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터
딕, 제랄드, 에스.
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠센터

(74) 대리인 강승욱
김성기

전체 청구항 수 : 총 49 항

(54) 재귀반사 엘리먼트 및 물품

(57) 요약

본 발명은 재귀반사 엘리먼트 및 재귀반사 물품, 예컨대 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 노면 표시물, 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법 및 적층물에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

결합체에 부분적으로 매립된 다수의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 노면 표시물로서, 상기 재귀반사 엘리먼트는 재귀반사 시이팅을 포함하는 노출된 외부 관찰면 및 수축 필름층을 포함하는 관찰면 아래의 층을 갖는 노면 표시물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분의 단면은 하나 이상의 권취물의 형태인 시이팅의 엣지를 포함하는 표시물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분의 단면은 실질적으로 원형 형태인 시이팅의 엣지를 포함하는 표시물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분은 외부 직경이 약 0.5 mm 내지 4 mm인 표시물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분은 실질적으로 중심인 코어를 포함하는 표시물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분은 공동을 포함하는 표시물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 공동은 불연속인 표시물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분의 공동은 결합체로 적어도 부분적으로 충전되는 표시물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 시이팅은 노출 렌즈형 시이팅 및 봉입 렌즈형 시이팅을 포함하는 군에서 선택된 표시물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 재귀반사 시이팅은 광학 엘리먼트의 단일층으로부터 이격된 거울면 반사 코팅을 포함하는 노출 렌즈형 시이팅인 표시물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 재귀반사 시이팅은 유리 미소구, 유리-세라믹 미소구 및 입방체 코너 엘리먼트로부터 선택된 광학 엘리먼트를 포함하는 표시물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 광학 엘리먼트는 중합체층에 적어도 부분적으로 매립된 표시물.

청구항 13.

제11항에 있어서, 상기 광학 엘리먼트는 투명 미소구, 착색된 투명 미소구 및, 거울면 반사 코팅을 갖는 미소구로부터 선택된 표시물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 수축 필름은 열 수축성 필름 및 탄성 중합체 필름으로 구성된 군에서 선택된 표시물.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 열 수축성 필름은 가교된 반결정질 중합체를 포함하는 표시물.

청구항 16.

제1항에 있어서, 기타의 재귀반사 엘리먼트, 광학 엘리먼트, 미끄럼 입자 및 이의 조합을 포함하는 군 가운데 하나 이상을 더 포함하는 표시물.

청구항 17.

재귀반사 시이팅을 포함하는 노출된 외부 관찰면 및, 수축 필름층을 포함하는 관찰면의 아래의 층을 포함하는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 엘리먼트는 실질적으로 중실인 코어를 포함하는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 19.

제17항에 있어서, 상기 엘리먼트는 수축성 필름, 필라멘트, 중합체 물질 및 이의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 물질로 적어도 부분적으로 충전된 재귀반사 엘리먼트.

청구항 20.

결합체에 적어도 부분적으로 매립된 제17항의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 재귀반사 물품.

청구항 21.

제17항에 있어서, 상기 물품은 재귀반사 시이팅인 재귀반사 물품.

청구항 22.

제17항에 있어서, 상기 물품은 표지판, 테이프, 개인용 방호용 의류 및 교통 장치로 구성된 군에서 선택된 재귀반사 물품.

청구항 23.

결합체에 부분적으로 매립된 제17항의 다수의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 표면.

청구항 24.

관찰면과 반대면을 갖는 재귀반사 시이팅, 및 상기 시이팅의 반대면에 영구 접합된 수축성 층을 포함하는 적층물.

청구항 25.

제24항에 있어서, 비숙박 수축성 층은 약 150% 수축하는 적층물.

청구항 26.

관찰면과 반대면을 갖는 재귀반사 시이팅 및, 상기 시이팅의 반대면에 부착된 수축성 층을 포함하는 적층물을 제공하는 단계; 및

수축성 필름층을 수축시키는 단계를 포함하는 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법.

청구항 27.

제26항에 있어서, 상기 수축성 필름층을 부착시키기 전, 수축성 필름층을 부착시킨 후, 수축 후 및 이의 조합시에 재귀반사 시이팅을 절단하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 28.

제27항에 있어서, 상기 수축성 필름층을 시이팅에 부착시키는 것은 접착제를 사용한 필름의 접합, 열 적층을 사용한 필름의 접합, 필름을 시이팅에 화학 그래프팅 및 이의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 29.

광학 엘리먼트를 포함하는 노출된 외부면 및 내부 공동을 갖는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 노출된 외부면은 예비성형된 재귀반사 시이팅의 관찰면으로 이루어진 재귀반사 엘리먼트.

청구항 31.

제30항에 있어서, 상기 재귀반사 시이팅은 노출 렌즈형 시이팅 및 봉입 렌즈형 시이팅을 포함하는 군에서 선택된 재귀반사 엘리먼트.

청구항 32.

제30항에 있어서, 상기 재귀반사 시이팅은 광학 엘리먼트의 단일층으로부터 이격된 거울면 반사 코팅을 포함하는 노출 렌즈형 시이팅인 재귀반사 엘리먼트.

청구항 33.

제29항에 있어서, 상기 광학 엘리먼트는 유리 미소구, 유리-세라믹 미소구, 입방체 코너 엘리먼트 및 이의 조합을 포함하는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 34.

제29항에 있어서, 상기 광학 엘리먼트는 중합체층에 적어도 부분적으로 매립된 재귀반사 엘리먼트.

청구항 35.

제29항에 있어서, 상기 광학 엘리먼트는 투명 미소구, 착색 투명 미소구 및, 거울면 반사 코팅을 갖는 미소구로부터 선택되는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 36.

제29항에 있어서, 상기 공동은 불연속인 재귀반사 엘리먼트.

청구항 37.

결합제에 적어도 부분적으로 매립된 제29항의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 재귀반사 물품.

청구항 38.

결합체에 적어도 부분적으로 매립된 제29항의 다수의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 표면.

청구항 39.

광학 엘리먼트를 포함하는 노출된 외부면 및, 광학 엘리먼트를 포함하는 별개의 내부층을 갖는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 40.

결합체에 부분적으로 매립된 제39항의 다수의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 표면.

청구항 41.

제39항에 있어서, 상기 광학 엘리먼트는 예비성형된 재귀반사 시이팅에 의하여 제공되는 재귀반사 엘리먼트.

청구항 42.

결합체에 부분적으로 매립된 재귀반사 엘리먼트를 포함하며, 재귀반사된 휘도 계수는 건조시 2,000 mcd/m²/룩스 이상인 노면 표시물.

청구항 43.

결합체에 부분적으로 매립된 재귀반사 엘리먼트를 포함하며, 재귀반사된 휘도 계수는 습윤시 1,500 mcd/m²/룩스 이상인 노면 표시물.

청구항 44.

종방향 면을 갖는 연장된 부재를 제공하는 단계; 및

상기 종방향 면이 재귀반사 시이팅의 주요 관찰면으로 실질적으로 피복되도록 상기 연장된 부재 주위에 시이팅을 접합시키는 단계를 포함하는 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법.

청구항 45.

제44항에 있어서, 상기 연장된 부재는 코어 물질인 방법.

청구항 46.

제44항에 있어서, 상기 코어 물질은 필라멘트, 중합체 물질 또는 이의 조합인 방법.

청구항 47.

제44항에 있어서, 상기 연장된 부재는 도구인 방법.

청구항 48.

제44항에 있어서, 상기 재귀반사 시이팅은 서로 중첩되는 방법.

청구항 49.

제44항에 있어서, 상기 종방향 면에 대하여 법선 방향으로 절단하여 별개의 엘리먼트를 형성하는 것을 더 포함하는 방법.

명세서발명의 분야

본 발명은 재귀반사 엘리먼트 및 재귀반사 물품, 예컨대 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 노면 표시물 및 재귀반사 시이팅, 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법, 적층물, 및 이러한 재귀반사 물품에 대한 사용 방법에 관한 것이다.

발명의 배경

도로를 따라 주행하는 운전자를 안내하고 지시하는 노면 표시물의 사용은 주지되어 있다. 노면 표시물은 운전자들이 야간에 표시물을 볼 수 있도록 통상적으로 재귀반사성을 갖는다. 재귀반사는 대부분의 입사광이 다시 광원으로 되돌아가도록 표면에서 입사광을 반사시키는 메카니즘을 나타낸다. 통상의 재귀반사 노면 표시물은 착색 도료에 부분적으로 매립된 유리 또는 유리-세라믹 미소구를 포함한다. 노면 표시물의 표면이 젖게 되면, 미소구에는 수막이 형성되어 재귀반사를 감소시키게 된다.

노면 표시물에 사용하기 위한 각종의 재귀반사 엘리먼트 또는 응집물은 당업계에 개시되어 있다.

예를 들면, 미국 특허 제3,418,896호(초록)에는 재귀반사 엘리먼트의 상부면 및 하부면에서 편평하며 수직 측벽에 부분적으로 매립된 다수의 작은 유리 구체로 도포된 수직 측벽을 갖는 반사 엘리먼트가 개시되어 있으며, 편평한 표면의 폭은 엘리먼트의 두께의 2 배 이상이며, 이의 두께는 1/8-1/2" 정도이며, 이의 폭은 1"를 초과하지 않는다. 이 반사 엘리먼트는 야간, 특히 우천시 개선된 재귀반사를 위해 반사 마커에 혼입될 수 있다. 이 엘리먼트는 무용제계인 고온 분무 액체 결합체에 혼입될 수 있다.

또다른 예로서, 미국 특허 제5,750,191호에는 방법 및 재귀반사 엘리먼트가 기재되어 있다. 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법은 (a) 열가소성 물질을 포함하는 하나 이상의 코어 엘리먼트 및 광학 엘리먼트의 층을 합하는 단계; 및 (b) 상기 광학 엘리먼트를 코어 엘리먼트에 코팅하기에 충분한 시간 및 온도에서 상기 광학 엘리먼트 및 코어 엘리먼트의 혼합물을 교반하여 재귀반사 엘리먼트를 형성하는 단계를 포함한다.

또다른 예로서, 미국 특허 제6,247,818호에는 건조 및-또는 습윤 조건하에서 재귀반사성을 갖는 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 소정의 면에 광학 엘리먼트 및/또는 미끄럼 방지 입자를 배치하기 위한 수단을 제공한다.

다양한 재귀반사 엘리먼트가 확인되기는 하였으나, 당업계에서는 개선된 제조 효율 및/또는 개선된 성능을 갖는 또다른 재귀반사 엘리먼트에서의 잇점을 찾게 될 것이다.

발명의 개요

한 구체예에서, 본 발명은 결합체에 부분적으로 매립된 다수의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 노면 표시물에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 재귀반사 엘리먼트에 관한 것이다. 또다른 구체예에서, 본 발명은 결합체에 적어도 부분적으로 매립된 본 발명의 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 재귀반사 물품, 예컨대 표지판, 테이프, 교통 장치 및 개인용 방호용 의류에 관한 것이다.

한 측면에서, 본 발명은 수축 필름층을 포함하는 관찰면 아래의 층 및 재귀반사 시이팅(sheeting)을 포함하는 노출된 외부 관찰면을 갖는 재귀반사 엘리먼트에 관한 것이다.

또다른 측면에서, 본 발명은 관찰면과 반대면을 갖는 재귀반사 시이팅 및, 시이팅의 반대면의 아래에 배치된 (예, 접합된) 수축성 층을 포함하는 적층물을 개시한다. 이러한 적층물은 본 발명의 재귀반사 엘리먼트를 형성하기 위한 중간체로서 유용하다.

다른 구체예에서, 본 발명은 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법에 관한 것이다.

다른 구체예에서, 본 발명은 본 발명의 재귀반사 엘리먼트의 사용 방법에 관한 것이다.

이들 각각의 구체예의 경우, 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분의 단면은 1 이상의 권취물 형태 또는 실질적으로 원형 형태의 재귀반사 시이팅의 엷지를 포함할 수 있다. 재귀반사 엘리먼트는 외경이 약 0.5 mm 내지 4 mm인 것이 바람직하다. 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분은 실질적으로 중실인(solid) 코어를 포함할 수 있다. 코어는 수축 필름, 필라멘트, 중합체 물질 (예, 필름) 및 이의 조합을 포함할 수 있다. 재귀반사 시이팅은 노출 렌즈형 또는 봉입 렌즈형 시이팅이 될 수 있다. 시이팅뿐 아니라 재귀반사 엘리먼트는 광학 엘리먼트, 예컨대 유리 미소구, 유리-세라믹 미소구 및 입방체 코너 엘리먼트를 포함한다. 광학 엘리먼트는 재귀반사 시이팅의 관찰면상의 중합체층에 적어도 부분적으로 매립된다. 광학 엘리먼트층은 예비성형된 재귀반사 시이팅으로서 제공되는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 본 발명의 재귀반사 물품의 예시적 사시도를 도시한다.

도 2는 예시적 재귀반사 엘리먼트의 확대 사시도를 도시한다.

도 3a 내지 도 3d는 예시적 엘리먼트의 말단 부분 및/또는 단면을 예시한다.

도 4는 재귀반사 엘리먼트를 포함하는 본 발명의 재귀반사 물품의 예시적 사시도를 도시한다.

도 5는 본 발명에 따른 예시적 적층물을 도시한다.

상세한 설명

본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 각종의 재귀반사 제품 또는 물품, 예컨대 재귀반사 시이팅(sheeting), 특히 노면 표시물의 제조에 사용될 수 있다. 도 1을 참조하면, 예시적 재귀반사 물품(100)은 반사 엘리먼트의 적어도 일부분이 표면에 노출되도록 결합체면에 적어도 부분적으로 매립된 결합체층(150) 및 다수의 재귀반사 엘리먼트(170)를 포함한다.

본 발명의 재귀반사 물품 (예, 노면 표시물)은 신규한 재귀반사 엘리먼트를 포함한다. 도 2를 참조하면, 예시적 재귀반사 엘리먼트(200)는 대략 엘리먼트(230)의 제1의 치수(예, 길이) 및 단면 치수(220) (예, 폭)의 노출면(210)을 갖는 것으로 일반적으로 정의될 수 있다. 본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 엘리먼트의 대략 제1의 치수(예, 길이)의 노출면이 광학 엘리먼트(230), 예컨대, 재귀반사 시이팅의 관찰면으로 실질적으로 도포되는 공통의 특징을 공유한다.

본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 예비성형된 재귀반사 시이팅으로부터 제조되는 것이 바람직하다. 각종 공지의 재귀반사 시이팅을 사용할 수 있다. 이러한 재귀반사 시이팅은 단독으로 재귀반사성을 지닐 수 있거나 또는, 탑코트와 혼합된 후에만 재귀반사성을 제공할 수 있다. 재귀반사 시이팅의 2 종의 가장 흔한 유형은 미소구계 시이팅 및 입방체 코너계 시이팅이다. 일반적으로, 재귀반사 시이팅은 2 개의 주요면, 즉 중합체층에 적어도 부분적으로 매립된 광학 엘리먼트를 포함하는

관찰면 및 비-관찰면을 지니고 실질적으로 편평하다. 입방체 코너 엘리먼트 및 유리 또는 유리-세라믹 미소구가 가장 흔한 광학 엘리먼트이기는 하나, 광학 엘리먼트가 독립적으로 또는 확산 반사 코어와 조합되어 광을 반사시키는 경우 과립, 박편, 섬유 등 또한 사용할 수 있다.

예컨대 예시적 재귀반사 엘리먼트의 단면도 및/또는 말단도를 도시하는 도 2 및 도 3a 및 도 3b에 예시된 특정의 구체예에서, 재귀반사 엘리먼트는 자체에 (종방향을 따라) 권취된 재귀반사 시이팅을 포함한다. 본 명세서에서, 권취물은 그 사이의 중합체층에 매립된 광학 엘리먼트의 연속층을 갖는 둘 이상의 동심환 부분을 갖는 것을 의미한다. 도 3b의 경우, 재귀반사 시이팅의 (예, 길이를 따른) 엷지 모두를 권취시켰다. 도 3c의 경우, 재귀반사 시이팅의 대향 엷지는 중첩된다. 이들 각각의 구체예는 엘리먼트의 내부 부분이 광학 엘리먼트의 하나 이상의 층을 포함하는 공통의 특징을 공유한다. 광학 엘리먼트의 내부층에는 재귀반사 시이팅이 제공되기 때문에, 광학 엘리먼트의 층(들)은 재귀반사 엘리먼트의 내부를 통해 분산 (dispersed)되기보다는 별개(discrete)인 것이 명백하다. 따라서, 광학 엘리먼트가 없는 층에 이웃한 광학 엘리먼트의 별개의 연속층이 내부 부분에 존재한다. 일단 본 발명의 재귀반사 엘리먼트의 외부면층 (즉, 광학 엘리먼트를 포함하는 층)이 마모로 인하여 닳게 되는 경우, 엘리먼트는 더이상 재귀반사성을 갖지 않게 된다. 그러나, 엘리먼트의 코어 내의 광학 엘리먼트의 후속층까지 마모되면, 결국 권취 또는 중첩된 광학층을 갖는 재귀반사 엘리먼트는 다시 재귀반사성을 띠게 된다. 또는, 도 3d에 도시한 바와 같이, 재귀반사 시이팅의 엷지는, 선택적으로는 소 간극을 두고 접근하여 서로 인접할 수 있다. 어쨌든, 본 발명의 재귀반사 엘리먼트의 관찰면은 실질적으로 광학 엘리먼트로 도포된다.

본 발명의 재귀반사 물품의 성능은 여러 가지의 기법으로 평가할 수 있다. 통상적으로, 노면 표시물은 88.76°의 입사각 및 1.05°의 관측각을 사용하여 ASTM E1710, ASTM E2176-01 및 ASTM E2177-01에 설명된 재귀반사된 휘도 계수 (R_L)를 측정하여 평가한다. R_L 은 노면 표시물이 건조하거나 또는 젖었을 때 측정할 수 있다. "새" 노면 표시물의 경우, 습윤 반사성은 비누 용액을 사용하여 측정할 수 있다. 노면 표시물은 산화, 마모 등을 거치면서 그 표면 장력이 증가하게 되기 때문에, 비누의 첨가는 물의 표면 장력을 감소시켜 노면 표시물의 풍화를 의태한다.

특정의 바람직한 구체예에서, 재귀반사 물품 (예, 노면 표시물)은 상당한 R_L 을 나타내나, 전체적으로 더 적은 재귀반사 시이팅을 사용함으로써 비용면에서 상당히 효과적일 것으로 생각된다. 예를 들면, 노면 표시 테이프에서 전체 관찰면이 종종 재귀반사 시이팅으로 이루어진다. 대조적으로, 본 발명의 재귀반사 엘리먼트가 1 cm^2 당 약 1 개의 엘리먼트의 평균 도포율로 제공되는 경우, 재귀반사 시이팅의 양의 약 14 면적%만을 사용한다.

엘리먼트의 크기가 더 크거나 또는 단위 면적당 더 많은 재귀반사 엘리먼트가 제공되는 (즉, 1 cm^2 당 하나 초과)의 엘리먼트) 다른 구체예의 경우, 사용된 재귀반사 시이팅의 양은 전체 관찰면에 재귀반사 시이팅을 포함하는 물품에 비하여 20 면적%, 30 면적%, 40 면적%, 50 면적%, 60 면적%, 70 면적%, 80 면적%, 90 면적% 및 심지어 100 면적%가 될 수 있다.

다른 바람직한 구체예에서, 본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 개선된 재귀반사 성질, 즉 더 높은 R_L 값을 제공하게 된다. 예를 들면, 노출 렌즈형 재귀반사 시이팅 또는 광학층이 제공될 경우, 건조 재귀반사성이 개선될 수 있다. 어떤 구체예에서, 건조시 R_L 값은 2,000 mcd/m²/룩스 이상, 2,500 mcd/m²/룩스 이상, 3,000 mcd/m²/룩스 이상 및 3,500 mcd/m²/룩스 이상이 된다. 놀랍게도, 특정의 구체예에서, 건조시 R_L 값은 4,000 mcd/m²/룩스 이상, 5,000 mcd/m²/룩스 이상, 심지어는 6,000 mcd/m²/룩스 이상이 된다. 다른 구체예에서, 습윤 반사성 (즉, 표면 장력을 감소시키기 위하여 비누를 사용함)이 개선되며, 이는 1,500 mcd/m²/룩스 이상, 2,000 mcd/m²/룩스 이상, 2,500 mcd/m²/룩스 이상, 3,000 mcd/m²/룩스 이상이 된다. 최적의 습윤 및 건조 재귀반사된 휘도는 제1의 엘리먼트가 건조 재귀반사성을 제공하고, 제2의 엘리먼트는 습윤 재귀반사성을 제공하는 재귀반사 엘리먼트 조합을 사용하여 얻을 수 있다. 또한, 최적의 습윤 및 건조 재귀반사된 휘도는 건조시 및 습윤시 높은 R_L 값의 조합을 갖는 재귀반사 엘리먼트를 사용하여 얻을 수 있다. 예를 들면, 재귀반사 엘리먼트는 전술한 임의의 습윤시 R_L 값과 함께 전술한 임의의 건조시 R_L 값을 지닐 수 있다.

재귀반사 엘리먼트는 각종의 적절한 방법으로 간편하게 생성될 수 있으며, 적어도 이들 중 일부는 연속 공정으로 처리할 수 있다.

본 발명의 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법의 일례는

(a) (i) 관찰면(411) 및 반대면 (즉, 비-관찰면) (412)을 갖는 재귀반사 시이팅(410) 및 (ii) 시이팅의 비-관찰면에 배치된 수축성 층(420)을 포함하는 도 4의 적층물(400)을 제공하는 단계, 및 (b) 필름층을 수축시키는 단계를 포함한다. 이는 통상적으로 재귀반사 시이팅의 비-관찰면을 수축성 필름층에 (예컨대, 영구) 부착시켜 이루어질 수 있다. 대안으로, 재귀반

사 시이팅은 수축성 필름층상에 제조할 수 있다. 수축성 필름층을 재귀반사 시이팅의 전체 시이트 또는 전체 롤에 부착시킨 후, 적층물을 적절한 크기로 절단하는 것이 편리하다. 예를 들면, 시이팅을 다수의 스트립으로 절단할 수 있으며, 여기서 스트립의 폭은 재귀반사 엘리먼트 (즉, 수축후)의 최종 원주 또는 권취된 단면(예, 폭)에 해당한다. 스트립의 길이는 재귀반사 엘리먼트의 길이에 해당할 수 있다. 대안으로, 스트립의 길이는 하나 이상의 (예, 연속) 권취 또는 튜브형 가닥을 형성한 후 별개의 재귀반사 엘리먼트로 절단하도록 상당히 더 길 수 있다.

통상적으로 수축성 필름은 한 방향으로 수축되며, 여기서 수축 방향에 수직인 시이팅의 엷지는 통상적으로 도 3a 내지 도 3d뿐 아니라 도 2에 도시한 바와 같은 원형의 단면 또는 권취된 단면을 형성하도록 통상적으로 서로를 향하여 말린다.

대안으로, 둘 이상의 방향으로 수축하는 필름을 적절히 사용할 수도 있다. 이 측면의 경우, 재귀반사-수축성 적층물은 통상적으로 수축 이전에 소정 치수(즉, 길이, 폭 및 형상)의 조각으로 절단한다.

재귀반사 시이팅을 모든 조각이 실질적으로 동일한 크기 및 형상을 갖는 조각으로 절단하거나 또는 스탬핑처리할 수 있다. 대안으로, 시이팅을 여러 가지의 상이한 크기 및 형상을 제공하는 무작위 방식으로 절단할 수 있다. 수축성 필름층의 방향성 수축 성분(들)과 함께 재귀반사 시이팅의 조각의 초기 형상에 따라서, 생성된 재귀반사 엘리먼트는 다양한 규칙 형상뿐 아니라, 불규칙 형상을 지닐 수 있다. 예를 들면, 재귀반사 엘리먼트는 실질적으로 원통형 형상뿐 아니라 베개, 입방체 등의 형상이 될 수 있다.

각종의 수축성 필름 소재는 공지되어 있다. 본 명세서에서, "수축성 필름" 및 "수축성 층"은 탄성 기억을 갖기 때문에 하나 이상의 치수가 감소될 수 있는 중합체 조성을 지칭한다. 수축성 필름에는 2 가지의 주요한 유형이 있다. 제1의 유형은 상온에서 탄성 중합체성(elastomeric)인 필름을 포함한다. 이러한 필름은 기계적으로 연신되어 재귀반사 시이팅의 비-관찰면에 접합될 수 있다. 이의 대표적인 예로는 라텍스 고무, 니트릴 고무 및 열가소성 탄성 중합체(elastomer), 예컨대 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-부타디엔-스티렌 및 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 (예, 셀에서 상표명 "Kraton"으로 시판함) 등이 있다.

제2의 유형은 중합체 물질을 소정의 형상으로 1차 압출 또는 성형시켜 탄성 기억이 부여된 중합체 필름이다. 그후, 중합체를 가교시키거나, 또는 고 에너지 복사, 예를 들면 전자선(electron beam)에 노출, 자외선 방사 노출에 의한 가교의 개시 또는, 폴리올레핀을 사용할 경우 화학적 수단, 예를 들면 퍼옥사이드에 의하여 가교된 물질의 성질을 부여한다. 그후, 가교된 중합체 물질을 가열하고, 변성 (즉 하나 이상의 방향으로 연신)시킨 후, 급냉 또는 기타의 적절한 냉각으로 그 상태로 고정시키거나 또는, 대안으로서, 동일한 공정을 더 큰 힘을 사용하여 용융 온도 이하에서 수행하여 중합체를 변성시킬 수 있다. 변성된 물질은, 회복을 야기하기에 충분한 고온, 예를 들면 폴리에틸렌의 경우 약 250°F에 노출될 때까지 거의 무한하게 그 형상을 유지한다. 이러한 물질은 또한 열 수축 필름 및 열 회복성 필름으로서 지칭한다. 유용한 열 수축 물질은 통상적으로, 자외선 및 산화성 분해에 대하여 안정화된 폴리올레핀 (예, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌), 폴리에스테르 (예, 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 또는 폴리아미드 (예, 나일론), 폴리우레탄, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴을 비롯한 반결정질 가교성 중합체로 통상적으로 이루어지지만, 이러한 예로서 한정되는 것은 아니다. 또한, 결정질 용점보다 높은 온도에서 중합체에 상당한 강도를 부여하기에 충분히 큰 분자량을 갖는 가교된 중합체 (예, 폴리올레핀 및 비닐 중합체)의 성질을 갖는 물질에 탄성 기억 성질을 부여할 수 있다. 비-결정질 중합체 (예, 네오프렌)와 반결정질 중합체 (예, 폴리에틸렌)의 혼합물 역시 열 수축 물질로서 유용하다. 상당한 분해 없이 복사에 의해 가교성을 갖는 폴리에틸렌 및 기타의 중합체의 경우, 전자선 가교가 가교 화학의 정밀도 제어 및 웹 처리의 관점에서 매우 바람직하다. 복사 가교된 물질은 강화 및 열 전도성을 증가시키기 위한 카본 블랙의 로딩 및 투여/탄성을 반응을 개선시키기 위하여 프로-라드(pro-rad) (다작용성 아크릴레이트 또는 알릴 단량체)를 선택적으로 포함할 수 있다. 이러한 물질의 배향은 통상적으로 압출 및 가교 단계를 따르며, 조성물의 결정질 용융 온도를 넘는 온도에서 실시한다. 물질이 연신 상태에서 냉각될 경우, 배향이 고정된다. 일반적으로, 선형 인치당 약 15 파운드 이하의 회복력으로 직경에서의 전이를 촉진하기 위하여 약 8 이하의 연신비가 가능한데, 이는 신장비 및 가교 밀도에 의하여 조절될 수 있다.

권취되거나 또는 원형 단면을 갖는 재귀반사 엘리먼트를 얻기 위하여, 수축성 (예, 필름) 층의 회복력은 적층물을 포함하는 재귀반사 시이팅의 굴곡 강도보다 더 크다. 회복력은 수축성 (예, 필름) 층의 탄성 기억 및 두께 모두의 함수이다. 수축성 (예, 필름) 층은 적층물에서 하나 이상의 치수에서 약 5% 이상 수축되는 것이 바람직하다. 수축량은 통상적으로 약 25% 이하가 된다. 수축성 필름의 상당량의 회복 에너지는 흡수될 수 있기 때문에, 수축 (예, 필름) 층 단독으로는 재귀반사 시이팅에 접합되기 이전에 상당히 높은 정도의 수축을 갖는 것은 흔하다. 예를 들면, 비속박 (즉, 접합 이전) 수축 필름은 150%, 200%, 250% 등으로 수축될 수 있다. 통상적으로, 비접합 수축 필름은 약 500% 이하로 수축된다. 따라서, 이들 사이의 임의의 정도의 수축을 갖는 수축성 필름층을 유용하게 사용할 수 있다. 저 굴곡 강도와 조합된 높은 정도의 수축력 (% 및 두께)의 재귀반사 시이팅이 조밀하게 권취된 (예, 실질적으로 중실인) 재귀반사 엘리먼트를 얻는 데 바람직하다. 본 출원인은

탑코트의 존재가 재귀반사 시이팅의 굴곡 강도를 증가시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 탑코트가 존재할 경우, 탑코트는 적층물의 수축 후 제공되는 것이 바람직하다. 수축성 필름은 통상적으로 연속이기는 하지만, 불연속 필름 또한 유용하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 수축성 필름 물질의 스트립 또는 탄성 가닥을 재귀반사 시이팅에 접합시킬 수 있다.

재귀반사 시이팅 또는 그 조각의 치수에 따라, 수축성 필름층은 재귀반사 시이팅을 소정의 치수(예, 스트립)로 절단하기 이전 또는 이후에 접합시킬 수 있다. 수축성 필름은 임의의 적절한 방법, 예를 들면(예, 감압성) 접착제에 의하여, 열 적층, 화학적 그래프팅, 고주파 용접, 수축성 필름층의 시이팅의 비-관찰면으로의 압출, 수축성 필름층 및 시이팅의 받침층의 공압출 및 이의 조합에 의하여 비-관찰면에 부착시킬 수 있다.

수축성 필름을 비-관찰면에 부착시키는 데는 다양한 공지의 접착제 조성물이 적절하다. 열 수축 과정중에 상당히 유동하지 않도록 접착제가 충분히 가교되거나 또는 점성을 갖는다면, 고온 용융 및 열 활성화된 접착제 조성물을 사용하여 열 수축 필름을 접합시킬 수 있다. 신장된 탄성 중합체 필름을 접합시키는 경우, 접착제의 적용 온도는 탄성 중합체 필름의 용융 온도 미만인 것이 바람직하다. 열 수축성 필름을 재귀반사 시이팅의 비-관찰면에 접합시키는 데 바람직한 접착제 조성물은 감압 접착제 조성물이다. 감압 접착제는 일반적으로 베이스 중합체, 예컨대 천연 고무, 합성 고무, 블록 공중합체, 폴리비닐 에테르, 아크릴, 폴리알파올레핀, 실리콘 및 이의 혼합물로 이루어지며 종종 하나 이상의 점착부여제와 혼합된다. 다양한 감압 접착제는 예를 들면 미국 특허 제6,632,522호에 기재되어 있다. 고분자량 아크릴계 접착제, 예컨대 미국 특허 제6,677,030호 및 5,804,610호에 기재된 것 및 고무(천연 및 합성)계 접착제는 폴리올레핀으로 이루어진 열 수축 필름에 대하여 적절한 접착력을 갖는 경향이 있다.

대안으로 또는 접착제 접합에 더하여, 열 수축 필름의 표면은 예컨대 미국 특허 제4,563,388호에 기재된 바와 같은 표면 코팅을 제공함으로써 화학적으로 그래프팅할 수 있다. 이는 아크릴산, 메타크릴산 및 이의 에스테르; 아크릴아미드, 메타크릴아미드; 입체 비-장애 3차 알킬 아크릴아미드 및 메타크릴아미드; 알킬기에서 3 개 이하의 탄소 원자를 갖는 2차 알킬 아크릴아미드 및 메타크릴아미드; 및 N-비닐피롤리돈으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 단량체로 열 수축 필름의 표면의 적어도 일부분을 그래프트 중합시켜 이루어진다. 그래프트 중합은 열 수축 필름의 소정 부분을 전술한 단량체 중 하나 이상으로 이루어진 조성물로 코팅하고, 상기 코팅된 부분을 이온화 복사, 예를 들면 전자선 복사에 의하여 조사하여 실시하는 것이 바람직하다. 바람직한 코팅은 다량의 N,N-디메틸아크릴아미드(DMA), 소량의 폴리아크릴레이트, 예를 들면 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 및 임의로 미량의 계면활성제 및 산 또는 무기 사슬 전이제, 예를 들면 질산 또는, 은, 구리 등의 염을 포함한다. 코팅은 예를 들면 미세한 널 그라비아(knurl gravure) 코팅기를 사용하여 열 수축 필름에 도포하고, 이를 전자선에 의하여 얇은 필름으로서 조사할 수 있다. 코팅은 통상적으로 얇아서(예, 약 1μm), 신장시 별개의 부분으로 균열되지 않고 적층물의 굴곡 강도를 실질적으로 증가시키지 않도록 한다. 수축 필름상의 그래프트 중합은 재귀반사 시이팅의 비-관찰면이 산 함유 중합체를 포함할 경우, 예컨대 에틸렌 메타크릴산(EMMA) 받침층이 존재할 경우 특히 적절하다. 이온화 에너지(예, 전자선)의 사용에 의하여 수축 필름면에 자유 라디칼이 생성되고, 이는 아크릴레이트 단량체(예, DMA)의 박층 코팅과 직접 반응하여 해당 작용기(예, 아민)를 수축 필름면에 공유 결합시킬 수 있다. 적층물의 수축을 야기하는 수축 필름의 정상적인 용융 온도 미만의 온도에서 그러나 필름 면의 우수한 습윤을 제공하기에 충분히 높은 온도에서 재귀반사 시이팅 받침(예, EMMA 받침)의 비-관찰면을 수축 필름에 적층시킬 경우, 수축 과정중에 접합을 유지할 수 있고 재귀반사 시이팅의 표면을 부드럽게(예, 접착제의 흐름으로 인하여 주름이 형성되지 않도록) 유지하는 경향을 가질 수 있는 충분히 강한 이온 인력이 형성된다.

공지된 옥의 내구성으로 인하여 바람직한 접착제는 돌출된 노면 마커 및 노면 표시 테이프에 사용하기에 적절한 것을 포함한다. 예를 들면, 접착제는 천연 고무, 폴리부타디엔, 또는 아크릴 중합체 및 점착부여제, 예컨대 미국 특허 제5,906,889호, WO 98/24978 및 US 2003/0091815에 기재된 것을 포함할 수 있다.

재귀반사 시이팅의 비-관찰면은 정적 또는 연속 방법으로 수축성(예, 필름) 층에 열 적층시킬 수 있다. 열 적층은 일반적으로 열, 시간 및 압력을 포함한다. 하나의 정적 열 적층 방법은 재귀반사 시이팅의 비-관찰면과 수축성(예, 필름) 층을 접촉시키고, 가열된 압반 프레스에서 적층시키는 것을 포함한다. 연속 방법에서, 필름층 및 시이팅을 구동 닙 롤 세트에 통과시켜 이들을 적층시킨다. 예를 들면, 재귀반사 시이팅 및 수축성(예, 필름) 층을 스틸 및/또는 고무 코팅된 닙 롤 세트에 통과시킬 수 있다. 열 적층중에, 하나 또는 두 개의 닙 롤을 가열하여 접합을 유도할 수 있다. 적층 과정에 사용되는 조건은 서로 적층되는 필름의 유형에 따라 다르다. 예를 들면, 비교적 낮은 연화점을 갖는 필름, 예컨대 선형 저 밀도 폴리에틸렌(LLDPE)은 통상적으로 180°F 내지 330°F의 온도에서 열 적층시킨다. 기타의 물질, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 및 고 밀도 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 통상적으로 고온, 예컨대 약 330°F 이상에서 열 적층시킨다.

본 발명의 또다른 재귀반사 엘리먼트의 제조 방법은 중방향 면을 갖는 연장된 부재를 제공하는 단계 및 중방향 면이 시이팅의 주요 관찰면으로 실질적으로 도포되도록 연장된 부재의 주위에 재귀반사 시이팅을 접합시키는 것을 포함한다. 연장된 부재는 재귀반사 엘리먼트 내부의 일체형 부분인 코어 부재를 포함할 수 있다. 적절한 코어 물질로는 중합체 물질(예,

필름), 필라멘트 (예, 중합체 또는 비-중합체)뿐 아니라, 압출된 열가소성 가닥이 있다. 대안으로, 연장된 부재는 도구가 될 수 있다. 예를 들면, 이 방법은 시이팅이 중첩되고, 관찰면이 노출되도록 축의 주위에 재귀반사 시이팅을 둘러싸고, 적어도 중첩부를 접합시키는 것을 포함할 수 있다. 또한, 중공 튜브형 코어 부재를 제공하고, 광학층이 예비성형된 재귀반사 시이팅으로서 제공되는 것보다는 인-라인으로 형성되도록 튜브형 코어 부재를 중합체 코팅 및 광학 엘리먼트로 코팅시키는 것도 고려한다. 이러한 구조는 동시에 또는, (예, 열가소성) 코어 물질로 차후에 충전되는 중간체가 될 수 있다.

재귀반사 시이팅의 비-관찰면은 연장된 코어 부재에 접합될 수 있고/있거나 재귀반사 시이팅은 임의의 적절한 방법으로, 예컨대 재귀반사 시이팅의 비-관찰면을 수축성 (예, 필름) 층에 접합시키는 전술한 바와 같은 방법으로 그 자체에 접합 (예, 중첩)될 수 있다. 감열성 물질이 존재하지 않는 경우 더 넓은 어레이의 핫 멜트 접착제를 유용하게 사용할 수 있다. 코어 부재를 시이팅의 비-관찰면과 접촉시키기 이전에, 연장된 코어 부재의 원주에 가교성 접착제를 도포하는 것이 통상적으로 편리하다. 연장된 코어 부재는 그 직경이 재귀반사 엘리먼트의 단면 폭보다 적다. 코어 부재의 길이가 재귀반사 엘리먼트의 소정의 최대 치수보다 큰 구체예의 경우, 노출면이 재귀반사 시이팅으로 실질적으로 도포된 (예, 연속) 연장된 부재를 별개의 재귀반사 엘리먼트로 절단할 수 있다.

이들 각각의 구체예에서, 재귀반사 시이팅은 비-관찰면에 배치된 추가 층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 재귀반사 시이팅은 접착제층을 포함할 수 있다. 이러한 접착제층은 수축성 필름층을 시이팅의 비-관찰면에 접합시키는 데 사용할 수 있거나, 시이팅의 비-관찰면을 연장된 코어 부재에 접합시키는 데 사용할 수 있거나 또는, 재귀반사 시이팅을 그 자체에 접합시켜 중첩물 또는 권취물을 형성하는 데 사용할 수 있다.

대안으로 또는 이에 추가로, 이들 각각의 구체예는 재귀반사 엘리먼트의 코어 물질이 되는 추가의 필름층을 포함할 수 있다. 이러한 목적에 적절한 필름 물질은 각종의 열가소성 및 열경화성 중합체 물질 및 이의 혼합물을 포함한다. 열가소성 물질의 예로는 비가교된 탄성 중합체 전구체 (예, 니트릴 고무 배합물), 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리에스테르, 폴리비닐아세테이트, 폴리우레탄, 폴리우레아, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 에틸렌아크릴레이트/메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산/메타크릴산 공중합체, 폴리비닐 부티랄 등이 있다. 열경화성 물질의 예로는 아미노 수지, 열경화성 아크릴 수지, 열경화성 메타크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 건성유, 알키드 수지, 에폭시 및 페놀 수지, 이소시아네이트계 폴리우레탄, 이소시아네이트계 폴리우레아 등이 있다.

더 나아가, 탑코트를 재귀반사 시이팅의 관찰면 또는, 재귀반사 엘리먼트의 노출면에 도포할 수 있다. 어떤 예에서, 이러한 탑코트는 시이팅의 광학을 완료하며, 이는 탑코트를 도포할 때까지 시이팅이 매우 낮은 수준의 재귀반사성만을 갖는다는 것을 의미한다. 다른 예에서, 탑코트는 재귀반사 엘리먼트의 일체성을 개선시키며, 엘리먼트가 그 형상을 유지하도록 돕는다. 탑코트는 일반적으로 가시광의 70% 이상을 통과시킨다. 탑코트는 바람직하게는 가시광의 80% 이상, 가장 바람직하게는 가시광의 90% 이상을 통과시키도록 충분히 투명하다. 적절한 탑코트의 예로는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 아크릴, 산올레핀 공중합체, 예컨대 에틸렌 아크릴산, 에틸렌 메타크릴산, 염기 "이오노머"로 중화된 산 올레핀 공중합체, 폴리염화비닐 및 이의 공중합체, 에폭시, 폴리카보네이트 및 이의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직한 탑코트는 폴리우레탄 중합체, 아크릴 중합체 및 이의 혼합물, 바람직하게는 가교된 것을 포함하는 코팅 조성물을 포함한다. 탑코트의 일례로는 미국 매사추세츠주 윌밍턴 소재의 ICI 레진스에서 상표명 "CX-100"으로 시판하는 아지리딘 가교제와 혼합된, ICI 레진스에서 상표명 "Neorez R-960"으로 시판하는 수계 우레탄이 있다. 다른 수계 아크릴 탑코트의 예는 2004년 1월 29일자로 공개된 미국 공개특허 제2004/0018344-A1호에 기재되어 있다. 다양한 첨가제, 예컨대 안정화제, 착색제, 자외선 흡광제, 산화방지제 등을 탑코트 층 물질에 첨가하여 가공, 풍화 또는 재귀반사된 색상에 영향을 미칠 수 있다.

재귀반사 엘리먼트의 내구성을 개선시키기 위하여 하드코트를 도포할 수 있다. 다양한 하드코트가 공지되어 있다. 예를 들면, 무기 산화물 물질 또는 다이아몬드형 탄소 물질을 포함하는 얇은 연속적 하드코트층이 WO03/091762에 개시되어 있다. 약 20 내지 약 80 중량%의 에틸렌형 불포화 단량체, 약 10 내지 약 50 중량%의 아크릴레이트 작용화된 콜로이드 실리카 및, 약 5 내지 약 40 중량%의 분자량이 99 내지 500 원자 질량 단위인 N,N-이중치환된 아크릴아미드 또는 N-치환된 N-비닐아미드 단량체로부터 제조된 바람직한 내마모성 크리머 하드코트 코팅이 미국 특허 제5,677,050호 (Bilkadi 등)에 개시되어 있다.

본 발명의 재귀반사 엘리먼트를 제조하는 방법과 관계없이, 어떤 구체예에서 재귀반사 엘리먼트의 적어도 일부분은 중실 코어를 포함한다. 이는 예를 들면 시이팅을 조밀하게 권취시키고, 중공 (예, 튜브 형상의) 가닥을 꼬고, 중공 엘리먼트를 코어 물질로 또는 기타 수단으로 충전시킴으로써 달성할 수 있다. 중실 코어 엘리먼트는 중공 재귀반사 엘리먼트에 비하여 증가된 충격 강도를 나타내는 것으로 생각된다.

본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 각종 코어 물질로 충전시킬 수 있다. 적절한 코어 물질은 예를 들면 다양한 중합체 물질을 포함한다. 특히, 필름층 코어 물질로서의 용도로 전술한 다양한 중합체 물질을 적절히 사용할 수 있다. 예를 들면, 이러한 열가소성 코어 물질은 제조 중에 중공 권취물 또는 튜브 형상의 가닥의 중앙 부분에 동시에 압출시킬 수 있다.

다른 구체예에서, 재귀반사 엘리먼트는 적어도 부분적으로 중공이어서 공동을 지닌다. 공동은 엘리먼트의 한쪽 단면 단부로부터 다른쪽 단면 단부로 연속될 수 있다. 또는, 공동은 불연속될 수 있다. 불연속 공동은 (예, 엘리먼트의 길이를 따라) 조밀하게 권취되거나 또는 꼬인 부분에서만 형성될 수 있다. 더 나아가, 공동은 중간체의 엘리먼트 권취물 또는 가닥을 별개의 엘리먼트로 절단하여 재귀반사 엘리먼트의 단면 단부의 적어도 한쪽 또는 양쪽에서 불연속될 수 있으며, 이는 예컨대 고온의 나이프로 실시할 수 있다. 엘리먼트 내에 적어도 부분적인 공동을 제공하는 것은, (예, 노면 표시물의) 결합체가 엘리먼트의 내부에 빨려들어가도록 하여 단순히 표면 접합이 아니라, 엘리먼트의 내부층과의 기계적 접합을 형성하도록 하므로 이로온 것으로 생각된다. 이들 구체예에서, 재귀반사 엘리먼트는 결합체와 혼합되기 이전에 적어도 부분적으로 중공이지만, 재귀반사 엘리먼트는 결합체와 일단 혼합되면 점차 중실화되므로, 중실 재귀반사 엘리먼트의 잇점의 적어도 일부를 역시 얻게 된다.

재귀반사 엘리먼트는 사실상 어떠한 크기 및 형상도 지닐 수 있으며, 단 -4.0° 의 입사각 및 0.2° 의 관측각을 사용하여 ASTM 표준 E809-94a의 절차 B에 따른 재귀반사 계수 (R_A)가 약 3 cd/룩스/㎡ 이상이 되어야 한다. 대부분의 노면 표시물 용도의 경우, R_A 는 통상적으로는 약 7 cd/룩스/㎡ 이상, 바람직하게는 약 8 cd/룩스/㎡ 이상이다. 재귀반사 엘리먼트, 특히 노면 표시물 용도에 대하여 바람직한 최대 치수 (예, 길이)는 통상적으로 약 10 mm 이하, 바람직하게는 약 3 mm 이하이다. 최소 수치 (예, 단면 폭)는 통상적으로 약 0.5 mm 이상, 바람직하게는 5 mm 이하이다. 물론 재귀반사 엘리먼트는 전술한 이들 치수 범위 내의 임의의 치수를 지닐 수 있다.

본 발명에서 사용하는 재귀반사 시이팅은 일반적으로 "노출 렌즈형", "봉입 렌즈형", "매립 렌즈형" 및 "캡슐 렌즈형"으로서 설명된다. 봉입 렌즈형 재귀반사 시이팅은 그 전면을 보호하는 상부 필름 또는 커버 층 (즉, 본 명세서에 기재된 탑코트)을 갖는 재귀반사 엘리먼트의 단일층, 예를 들면 스페이서 층에 의하여 때때로 이격된, 그 후면과 광학적으로 연관된 반사층을 갖는 미소구의 단일층 및, 미소구의 전면을 보호하는 커버 층 (즉, 본 명세서에 기재된 탑코트)을 포함한다. "매립 렌즈형 재귀반사 시이팅"은 그 후면과 광학적으로 연관된 반사층 및 스페이스층을 갖는 미소구의 단일층 및, 미소구의 전면이 매립된 커버층을 포함한다. 입방체-코너 매립 렌즈형 시이팅의 일례는 전면과 후면이 중합체 기재(matrix)에 매립된 입방체-코너의 단일층 및, 입방체 코너의 표면상에서 코팅 또는 금속화된 거울면 반사층을 포함한다. "캡슐 렌즈형 재귀반사 시이팅"은 재귀반사 엘리먼트의 단일층, 예를 들면 후면과 연관된 반사 수단을 갖는 미소구의 단일층 및, 그 전면에 배치된 커버 층 (즉, 본 명세서에 기재된 탑코트), 또는 공기 계면을 제공하는 그 후면에 밀봉된 층을 갖는 입방체 코너 엘리먼트의 층을 포함하며, 여기에서 입방체 코너 엘리먼트는 그 표면에 거울면 반사 금속층을 갖는다. 입방체 코너 엘리먼트의 층 또한 커버 층, 즉 본 명세서에 기재된 탑코트를 통상적으로 포함한다. 봉입 렌즈형 시이팅이 그 습윤-반사 성질 때문에 일반적으로 바람직하다.

종종 "비이드 시이팅"으로 지칭되는 미소구계 시이팅은 당업계에 주지되어 있으며, 이는 통상적으로 중합체층에 적어도 부분적으로 매립된 다수의 미소구, 및 연관된 거울면 또는 난반사 물질 (예컨대 금속 증기 또는 스퍼터 코팅, 금속 박편 또는 안료 입자)을 포함한다. 이러한 중합체층은 또한 결합체층으로도 지칭되는 것에 유의하는 것이 중요하다. 미소구계 시이팅의 예는 미국 특허 제4,025,159호 (McGrath); 미국 특허 제4,983,436 (Bailey); 미국 특허 제5,064,272호 (Bailey); 미국 특허 제5,066,098호 (Kult); 미국 특허 제5,069,964호 (Tolliver); 및 미국 특허 제5,262,225호 (Wilson)에 개시되어 있다.

종종 프리즘, 마이크로프리즘, 삼중 거울 또는 전반사 시이팅으로 지칭되는 입방체 코너 시이팅은 입사광을 재귀반사하는 다수의 입방체 코너 엘리먼트를 통상적으로 포함한다. 입방체 코너 재귀반사체는 대체로 평면인 전면 및, 이면으로부터 돌출된 입방체 코너 엘리먼트의 어레이를 갖는 시이트를 통상적으로 포함한다. 입방체 코너 반사 엘리먼트는 단일 코너 - 입방체 코너에서 합치되는 대략 서로 직교하는 3 개의 측면을 갖는 대체로 삼면체 구조를 포함한다. 사용시, 재귀반사체는 의도하는 관찰자 및 광원의 예상되는 위치를 대체로 향하도록 전면이 배치된다. 전면상의 입사광은 시이트에 입사하고, 시이트의 본체를 통과하여 엘리먼트의 각각의 3면에 의하여 반사되고, 실질적으로 광원을 향하는 방향으로 전면으로부터 나오게 된다. 전반사의 경우, 공기 계면은 오염물, 물 및 접착제가 없도록 하여야 하며, 따라서 밀봉 필름에 의하여 봉입된다. 대안으로, 반사 코팅이 측면의 이면에 도포될 수 있다. 입방체 코너 시이팅용 중합체의 예로는 폴리(카보네이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 지방족 폴리우레탄뿐 아니라, 이의 에틸렌 공중합체 및 이오노머 등이 있다. 입방체 코너 시이팅은, 예컨대 미국 특허 제5,691,846호 (Benson, Jr.)에 기재된 바와 같은 필름상의 직접 캐스팅에 의해 제조할 수 있다. 복사 경화 입방체 코너용 중합체는 가교된 아크릴레이트, 예컨대 다작용성 아크릴레이트 또는 에폭

시 및, 일작용성 및 다작용성 단량체와 혼합된 아크릴레이트 우레탄 등을 포함한다. 더 나아가, 전술한 바와 같은 입방체 코너를 가소화된 폴리염화비닐 필름상에 캐스팅하여 가요성이 더 큰 캐스트 입방체 코너 시이팅을 만들 수 있다. 이들 중합체는 종종 열 안정성, 환경 안정성, 투명성, 도구 또는 몰드로부터의 우수한 박리 및, 반사 코팅을 수용하는 능력을 비롯한 하나 이상의 이유로 종종 사용된다.

시이트가 습기에 노출될 수 있는 구체예에서, 입방체 코너 재귀반사 엘리먼트는 밀봉 필름으로 캡슐화되는 것이 바람직하거나, 또는 입방체는 거울면 반사 코팅되고 후충전(backfilling)되어 입방체층을 내수성 중합체 속에 완전히 매립할 수 있다. 입방체 코너 시이팅이 재귀반사층으로서 사용되는 경우, 물품의 불투명화, 이의 내굴힘성 및 내각임성 개선 및/또는 밀봉 필름의 봉쇄 경향의 제거를 위하여 받침층이 존재할 수 있다. 입방체 코너 재귀반사 시이팅의 예는 미국 특허 제 4,588,258호 (Hoopman); 미국 특허 제 4,775,219호 (Appledorn et al.); 미국 특허 제 4,895,428호 (Nelson); 미국 특허 제 5,138,488호 (Szczech); 미국 특허 제 5,387,458호 (Pavelka); 미국 특허 제 5,450,235호 (Smith); 미국 특허 제 5,605,761호 (Burns); 미국 특허 제 5,614,286호 (Bacon Jr.) 및 미국 특허 제 5,691,846호 (Benson, Jr.)에 개시되어 있다.

어떤 구체예에서, 재귀반사 시이팅은 거울면 반사성을 실질적으로 포함하지 않는 난반사성 중합체 물질 및 광학 엘리먼트를 포함한다. 중합체 물질은 착색제를 포함할 수 있거나 또는 추가의 착색층이 제공될 수 있다. 형광 착색된 재귀반사 시이팅은 교통 통제 용도로 특히 유용하다. 그러나, 대안으로 재귀반사 시이팅은 예컨대 미국 특허 제 3,274,888호 및 제 3,486,952호에 기재된 유리 비이드가 제공하는 바와 같은 거울면 반사성 광학 엘리먼트와 조합된 비-난반사성 코어 (예, 투명 코어)를 포함할 수 있다. 또한, 이러한 거울면 코팅을 갖는 미정질(microcrystalline) 비이드, 예컨대 유리-세라믹 비이드의 사용도 고려한다.

재귀반사 시이팅은 시판되고 있다. 예를 들면, 재귀반사 시이팅은 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴퍼니에서 상표명 "3M Scotchlite Reflective License Plate Sheeting, Series 3750" 및 "3M Scotchlite Reflective Material-Series 6800 Highgloss Pressure Sensitive Adhesive Film"으로 입수 가능하다. 재귀반사 시이팅은 다른 제조업자로부터도 물론 입수 가능하다.

본 발명의 노면 표시물은 결합체층의 표면에 부분적으로 매립된 본 발명의 재귀반사 엘리먼트를 포함한다. 재귀반사 엘리먼트를 결합체와 혼합하기 이전에, 재귀반사 엘리먼트는 액체 결합체 내 반사 엘리먼트의 접착을 개선시키기 위하여 하나 이상의 표면 처리로 코팅될 수 있다. 재귀반사 엘리먼트는 재귀반사 엘리먼트가 적절히 노출되도록 그 직경의 약 20-70%, 더욱 바람직하게는 약 40-60% 정도가 결합체에 매립되는 것이 바람직하다. 이보다 더 매립된 재귀반사 엘리먼트 역시 어느 정도의 재귀반사를 제공하기는 하지만, 이는 개선된 각짐(angularity) 및/또는 개선된 습윤 재귀반사성과 같은 재귀반사 엘리먼트의 수직 연장된 표면적이 기여하는 개선을 감소시킨다.

다양한 1-부분 및 2-부분 경화성 결합체뿐 아니라, 용융할 때까지의 가열에 의하여 액체 상태를 얻게 되는 열가소성 결합체를 비롯한 다양한 공지 결합체 물질을 사용할 수 있다. 통상의 결합체 물질의 예로는 폴리아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드 수지, 페놀 수지 및 폴리에스테르 등이 있다. 바람직한 결합체는 하나 이상의 아스파르트산 에스테르 아민 및 선택적으로 하나 이상의 아민-작용성 공반응체(coreactant)를 포함하는 아민 성분, 하나 이상의 폴리이소시아네이트를 포함하는 이소시아네이트 성분 및, 충전제, 증량제, 안료 및 이의 조합의 군에서 선택된 물질을 포함하는 2-부분 조성물을 포함하며, 이는 미국 특허 제 6,166,106호에 기재되어 있다. 반사 도료의 경우, 결합체는 통상적으로 반사 안료를 포함한다.

본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 결합체, 예컨대 습윤 도료, 열경화성 물질 또는 고온 열가소성 물질 (예, 미국 특허 제 3,849,351호, 제 3,891,451호, 제 3,935,158호, 제 2,043,414호, 제 2,440,584호, 및 제 4,203,878호)에 적하 또는 캐스케이드 처리할 수 있다. 이러한 적용예에서, 도료 또는 열가소성 물질은 재귀반사 엘리먼트를 부분 매립 및 부분 돌출 배향으로 유지하는 역할을 하는 기재(matrix)를 형성한다. 기재 또한 내구성 2성분계, 예컨대 에폭시 또는 폴리우레탄으로부터 또는, 열가소성 폴리우레탄, 알키드, 아크릴, 폴리에스테르 등으로부터 형성될 수 있다.

통상적으로, 본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 통상의 도화(delineation) 장비를 사용하여 도로 또는 기타 표면에 적용한다. 재귀반사 엘리먼트는, 각각의 재귀반사 엘리먼트가 도료, 열가소성 물질 등에 매립 및 고착되도록 그 면들 가운데 하나가 아래 방향에 위치하여 안착하도록 적하한다. 일단 도료 또는 기타 필름 형성 물질이 완전히 경화되면, 재귀반사 엘리먼트는 재귀반사 표시물을 제공하도록 견고하게 유지된다. 엘리먼트는 무작위 방법으로, 예컨대 도 1에 도시된 바와 같이 적하할 수 있다. 상이한 크기의 재귀반사 엘리먼트를 사용하는 경우, 이들은 통상적으로 표면에 고르게 분포된다. 대안으로,

재귀반사 엘리먼트는 도 5에 도시된 바와 같이 패턴을 가지고 적하할 수 있다. 도 5는 교통 방향(510)으로부터 접근하게 되는 입사광으로부터는 재귀반사가 크지만, 방향(530) (즉, 빛이 재귀반사 엘리먼트의 종방향 표면 부분보다는 말단 부분을 비추는 경우)에서는 (있더라도) 실질적으로 낮은 반사를 나타내게 된다.

또한, 본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 예비성형된 테이프 (즉, 노면 표시 시이트)에 사용될 수 있으며, 여기서 본 발명의 재귀반사 엘리먼트는 일반적으로 관찰면에 제공된다. 반대면에는 받침, 예컨대 아크릴로니트릴-부타디엔 중합체, 폴리우레탄, 또는 네오프렌 고무가 제공된다. 또한, 노면 표시 테이프의 반대면은 일반적으로 받침의 아래에 접착제 (예, 감압성, 열 또는 용매 활성화 또는 접촉형 접착제)를 포함한다. 사용중에 접착제는 표적 기질, 통상적으로 노면과 접촉한다.

노면 표시물은 보행자, 자전거 및 자동차의 미끄러짐 감소를 위해 미끄럼 방지 입자를 종종 더 포함한다. 미끄럼 방지 입자는 예를 들면 세라믹, 예컨대 석영, 산화알루미늄, 탄화규소 또는 기타 연마 매체가 될 수 있다.

대안으로, 재귀반사 엘리먼트는 표지판, 개인용 방호용 의류 및, 재귀반사성이 유용하거나 또는 요구되는 기타의 용도에 사용하기 위한 재귀반사 시이팅에서의 광학 엘리먼트로서 사용할 수 있다.

본 발명의 재귀반사 엘리먼트 및 물품은 교통 통제 장치뿐 아니라 항공 및 해양에서의 각종의 재귀반사 물품에 적절하다. 교통 통제 장치의 대표적인 예로는 포장 제품, 예컨대 테이프, 전사지, 자동차 번호판 시이팅, 바리케이드 시이팅 및 표지판 시이팅 등이 있다. 기타 재귀반사 물품은 롤-업 표지판, 깃발, 배너, 자동차 표시물, 분할된 자동차 표시물, 전사지, 패취, 판촉물, 수화물, 서류가방, 책가방, 배낭, 구멍보트, 지팡이, 우산, 동물용 칼라, 트럭 표시물, 트레일러 커버, 커튼 등이 있다. 본 발명의 물품은 물품을 배럴, 원추체, 기둥, 도로, 자동차 번호판, 바리케이드 또는 표지판 표면에 고정시키기 위하여 비-관찰면상에 감압성 접착제를 포함할 수 있다. 더 나아가, 의복 물품, 예컨대 건설 작업 구역 조끼, 구멍 자켓, 우의 등과 같은 의복 물품의 경우에서와 같이, 본 물품은 의복, 신발 등에 고착 또는 봉제될 수 있다.

본 발명의 재귀반사 물품에서, 엘리먼트의 적어도 일부분은 본 발명의 하나 이상의 유형의 재귀반사 엘리먼트 (예, 제1의 재귀반사 시이팅을 포함)를 포함한다. 그래서, 본 발명의 엘리먼트는 다른 광학 엘리먼트 (예, 투명 미소구)뿐 아니라 다른 재귀반사 엘리먼트 (예, 상이한 크기 또는 상이한 재귀반사 시이팅을 갖는 본 발명의 것)와 함께 사용될 수 있다.

각종의 광학 엘리먼트를 본 발명의 재귀반사 엘리먼트의 관찰면상에서뿐 아니라, 물품의 관찰면상에서 본 발명의 재귀반사 엘리먼트와 함께 사용할 수 있다. 광학 엘리먼트는 엘리먼트가 코어의 크기, 형상 및 형태와 조화되는 한, 임의의 형상, 예컨대 과립, 박편 (예, 알루미늄 박편) 및 섬유 형태가 될 수 있다. 통상적으로, 광학 엘리먼트는 굴절률이 약 1.5 내지 약 2.6이다. 크기가 약 0.2 내지 약 10 mm 범위내인 본 발명의 재귀반사 엘리먼트 치수의 경우, 광학 엘리먼트는 직경이 약 30 내지 약 300 μm 크기인 것이 바람직하다.

본 명세서에서 "비이드", "유리 비이드" 및 "유리-세라믹 비이드"로 설명한 구상 투명 엘리먼트가 통상적으로 바람직하다. 광학 엘리먼트는 쉽게 마모되지 않는 무기 물질로 이루어지는 것이 바람직하다. 노면 표시물에서 가장 널리 사용되는 광학 엘리먼트는 소다-석회-규산염 유리로 만들어진다. 내구성은 허용 가능하지만, 굴절률은 겨우 약 1.5이며, 이는 재귀반사 휘도를 크게 제한한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 개선된 내구성을 갖는 고 굴절률 유리 광학 엘리먼트는 미국 특허 제 4,367,919호에 교시되어 있다.

분쇄 강도 증가를 위해, 비이드는 미정질인 것이 바람직하다.

대표적인 미정질 비이드는 비-유리질, 예컨대 미국 특허 제4,564,556호에 기재되어 있는 것이거나 또는 비이드는 유리-세라믹 물질, 예컨대 미국 특허 제6,461,988호에 기재되어 있는 것을 포함할 수 있다. 또한, 미정질 광학 엘리먼트는 미국 특허 제4,758,469호 및 제6,245,700호에 기재되어 있다. 광학 엘리먼트는 내급힘성 및 내침핑성을 갖고, 비교적 강성 (700 Knoop 정도 이상)이고, 비교적 높은 굴절률을 갖도록 제조되는 것이 바람직하다.

통상적으로, 최적의 재귀반사 효과를 위하여, 광학 엘리먼트는 최적의 건조 재귀반사성을 위해 굴절률이 약 1.5 내지 약 2.0, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 1.9이다. 최적의 습윤 재귀반사성을 위해, 광학 엘리먼트는 굴절률이 약 1.7 내지 약 2.4, 바람직하게는 약 1.9 내지 2.4, 더욱 바람직하게는 약 2.1 내지 약 2.3이다.

재귀반사 엘리먼트는 동일한 또는 거의 동일한 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트를 포함할 수 있다. 대안으로, 재귀반사 엘리먼트는 둘 이상의 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트를 포함할 수 있다. 마찬가지로, 노면 표시물은 동일한 굴절률을 갖는 재귀반사 엘리먼트 (예, 미소구) 또는 둘 이상의 굴절률을 갖는 재귀반사 엘리먼트 (예, 미소구)를 포함할 수 있다. 더 나아가, 노면 표시물은 본 발명에 따른 재귀반사 엘리먼트와 함께, 동일하거나 또는 둘 이상의 굴절률을 갖는 하나 이상의 광학 엘

리먼트를 포함할 수 있다. 통상적으로, 더 높은 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트는 습윤시 더 잘 작동하며, 더 낮은 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트는 건조시 더 잘 작동한다. 여러 가지 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트의 혼합을 사용하는 경우, 더 낮은 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트에 대한 더 높은 굴절률을 갖는 광학 엘리먼트의 비율은 바람직하게는 약 1.05 내지 약 1.4, 더욱 바람직하게는 약 1.08 내지 약 1.3이다.

광학 엘리먼트는 여러 가지 색상을 재귀반사하도록 착색될 수 있다. 또한, 광학 엘리먼트는 이들이 매립되어 있는 표시물 도료에 부합하는 색상을 지닐 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 착색된 세라믹 광학 엘리먼트를 제조하는 기법은 미국 특허 제4,564,556호에 기재되어 있다. 착색제, 예컨대 질산제2철 (적색 또는 주황색의 경우)을 존재하는 총 금속 산화물의 약 1 내지 약 5 중량%의 함량으로 첨가할 수 있다. 또한, 특정의 처리 조건하에서 2 가지의 무색 화합물의 상호작용에 의하여 (예, TiO_2 및 ZrO_2 는 상호작용하여 황색을 나타낼 수 있음) 색상이 부여될 수 있다.

실시예

하기의 실시예에서는 하기의 물질 및 성분을 사용하였다:

재귀반사 시이팅 #1:

봉입 렌즈형 재귀반사 시이팅, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴파니로부터 상표명 "3M Scotchlite Reflective License Plate Sheeting, Series 3750"로 입수 가능.

재귀반사 시이팅 #2:

노출 렌즈형 재귀반사 시이팅을 하기와 같이 제조하였다:

약 8% ZrO_2 , 9% Al_2O_3 , 3% SiO_2 , 66% TiO_2 , 14% CaO를 사용하여 제조한 것을 제외하고는, 미국 특허 제6,461,988호의 실시예 23과 유사한 조성으로 굴절률이 약 2.26인 유리 세라믹 비이드. 미국 뉴욕주 플라스키 소재의 펠릭스 쉴러 테크니칼 페이퍼즈, 인코포레이티드로부터 입수한 폴리에틸렌 코팅지를 175°C로 예열하였다. 유리 세라믹 비이드를 코팅지의 폴리에틸렌면에 캐스캐이드 처리하였다. 비이드 코팅된 시이트를 약 175°C에서 제2의 롤러에 통과시키고, 비이드의 직경의 약 30%가 잠기도록 하였다. 폴리비닐 부티랄 결합제 용액을 노치바야를 사용하여 비이드-코팅면에 코팅하였다. 결합제는 3M 컴파니로부터 상표명 "3M Scotchlite Reflective License Plate Sheeting, Series 3750"로 입수 가능한 재귀반사 시이팅에 사용된 것과 동일하다. 노치바야의 간극은 0.08 mm이다. 스페이스코트 용액을 135°C의 오븐에서 건조시켰다. 그 다음, 알루미늄을 약 900Å의 코팅 두께로 증착에 의하여 코팅하였다. 열가소성 필름 #2를 약 175°C로 가열하고, 이를 알루미늄상에 적층시켰다. 마지막으로, 폴리에틸렌 코팅지를 제거하였다.

재귀반사 시이팅 #3:

굴절률이 약 1.92인 유리 세라믹 비이드를, MnO를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 미국 특허 제6,479,417호의 실시예 5에 의하여 제조하였다. 그후, 비이드의 표면을 미국 특허 제6,355,302호에 기재된 방법으로 알루미늄 박층으로 코팅하였다. 열가소성 필름 #2을 약 175°C의 온도로 롤러상에서 예열하였다. 비이드를 필름상에 캐스캐이드 처리하였다. 비이드 코팅된 시이트를 약 175°C에서 제2의 롤러에 통과시키고, 비이드를 직경의 약 50%까지 매립시켜 노출 렌즈형 재귀반사 시이팅을 생성하였다.

재귀반사 시이팅 #4:

굴절률이 약 1.92인 망간으로 착색된 황색 유리 세라믹 비이드를, 1% 대신 1.4%의 MnO를 첨가한 것을 제외하고는 미국 특허 제6,479,417호의 실시예 7에 따라 제조하였다. 그후, 비이드의 표면을 미국 특허 제6,355,302호에 기재된 방법으로 알루미늄 박층으로 코팅하였다. 열가소성 필름 #2를 약 175°C의 온도로 롤러상에서 예열하였다. 비이드를 필름상에 캐스캐이드 처리하였다. 비이드 코팅된 시이트를 약 175°C에서 제2의 롤러에 통과시키고, 비이드를 직경의 약 50%까지 매립시켜 노출 렌즈형 재귀반사 시이팅을 생성하였다.

재귀반사 시이팅 #5:

봉입 렌즈형 재귀반사 시이팅, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 3M 컴파니로부터 상표명 "3M Scotchlite Reflective Material - Series 6800 Highgloss Pressure Sensitive Adhesive film"으로 입수가능.

노면 표시 필름 #1:

두께 약 1 mm로 캘린더링 처리한, 미국 특허 제5,763,000호의 제17면의 실시예의 표에 의하여 제조한 노면 표시 필름.

폴리이소시아네이트 결합제 전구체 #1:

미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재의 바이엘 코포레이션으로부터 상표명 "Desmodur N100"로 입수 가능한 폴리이소시아네이트.

폴리올 결합제 전구체 #1:

맑은 폴리올 용액 (미국 일리노이주 사우쓰 홀랜드 소재의 지브롤터 케미칼 워кс, 인코포레이티드로부터 입수). 이는 다음을 함유할 것으로 생각된다:

약 79.3 중량%의 폴리에스테르 폴리올 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴파니로부터 상표명 "Tone 0301"로 입수 가능),

약 6.7 중량%의 불포화 폴리에스테르 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 이놀렉스 케미칼 컴파니로부터 상표명 "Lexorez 140565"로 입수 가능),

약 12.9 중량%의 아세톤 (미국 텍사스주 휴스틴 소재의 셸 케미칼즈),

약 1.1 중량%의 크실렌 (셸 케미칼즈),

1% 미만으로 존재할 것으로 예측되는 디부틸 주석 디라우레이트 촉매 (미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 OMG 그룹, 인코포레이티드로부터 입수 가능).

폴리올 결합제 전구체 #2:

안료 분산물 (지브롤터로부터 입수). 이는 다음을 함유할 것으로 생각된다:

약 40 중량%의 폴리에스테르 폴리올 (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴파니로부터 상표명 "Tone 0301"로 입수 가능),

약 44 중량%의 이산화티탄 (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 듀폰으로부터 상표명 Ti-Pure R960로 입수 가능),

약 9 중량%의 메틸 이소부틸 케톤 (셸 케미칼즈),

약 2 중량%의 알루미늄규산나트륨칼륨 (미국 아리조나주 투싼 소재의 AGM 컨테이너 컨트롤즈, 인코포레이티드의 디비전인 데시칸트 시티로부터 입수 가능),

약 5 중량%의 분산제 및 촉매인 것으로 생각되는 것.

도료 결합제 #1:

3M 컴파니로부터 상표명 "3M Stamark Liquid Pavement Marking 1500 Part A and 1530 Crosslinker Part B"로 시판되는 2-부분 액체 노면 표시 결합제.

도료 결합제 #2:

다이아몬드 보결이 제조하며 미국 미네소타주 세인트 폴의 미네소타주 교통부로부터 입수한 라텍스 교통 도로.

열가소성 결합제 #1:

미국 플로리다주 세인트 오거스틴 소재의 인터마크 코퍼레이션에서 상표명 "Thermoplastic Roadmarking Material Type TX 930-W"로 입수 가능한 열가소성 노면 표시 결합제.

수축 필름 #1:

다우 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "Dowlex 2045"로 입수한 LLDPE 수지를 필름 두께 0.30 mm인 이 25 cm의 시이팅 롤로 압출시켰다. 시이팅을 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 입수 가능한 93% 디메틸아크릴아미드 (DMA)와, 역시 시그마-알드리치로부터 입수 가능한 7% TMPTA의 혼합물로 코팅하고, ESI 일렉트로커튼 (Electrocurtain)으로 180 keV의 가속 전압에서 5 Mrad의 조사량으로 전자선 조사하였다. 180 keV의 전압에서 DMA 코팅과 동일한 면에 5 Mrad의 추가의 조사량으로 필름을 더 조사하고, 그후 3 Mrad의 조사량 및 180 keV의 전압으로 반대면에 조사하여 10 Mrad (DMA 면)로부터 반대면상의 3 Mrad까지의 필름을 통한 조사량 구배를 얻었다. 그후, 필름을 그 용융 온도 이상 (표면에서 >125°C)의 온도에서 텐터 오븐에서 4배 공칭 연신하였다.

수축 필름 #2:

다우 케미칼 컴퍼니에서 상표명 "Dowlex 2045"로 입수한 LLDPE 수지를 필름 두께 0.64 mm인 폭이 25cm의 시이팅 롤로 압출시켰다. 시이팅을 87% DMA 및 13% TMPTA의 혼합물로 코팅하고, ESI 일렉트로커튼으로 180 keV의 가속 전압에서 5 Mrad의 조사량으로 전자선 조사하였다. 280 keV의 전압에서 DMA 코팅과 동일한 면에 7 Mrad의 추가의 조사량으로 필름을 더 조사하여 12 Mrad로부터 거의 0 Mrad까지의 필름을 통한 조사량 구배를 얻었다. 그후, 필름을 그 용융 온도 이상 (표면에서 >125°C)의 온도에서 텐터(tenter) 오븐에서 2.2배 공칭 연신하였다.

재귀반사 엘리먼트 코어 물질-열가소성 필름 #1:

듀폰으로부터 상표명 "Nucrel 600"으로 입수한 EMMA 필름을 폭이 25 cm, 두께가 약 0.05 mm인 필름으로 압출시켰다.

재귀반사 엘리먼트 코어 물질--열가소성 필름 #2:

80% Nucrel 600 및 20% 이산화티탄 (Ti-Pure R960)으로 이루어진 필름을 폭 25 cm, 두께 약 0.13 mm로 측정된 리본으로 205°C의 온도에서 압출시켰다.

재귀반사 엘리먼트 1 내지 8의 제조

각각의 재귀반사 엘리먼트 1-8에 대해, 특별한 언급이 없는 한, 엘리먼트의 형상 및 크기는 다양하였다. 다양한 단면 형상, 예컨대 도 3a 내지 도 3d에 도시한 것을 얻었다. 특별한 언급이 없는 한, 중공 및 중실 엘리먼트의 조합을 얻었다. 불연속 공동을 갖는 엘리먼트가 가장 우세하였다. 이러한 다양성의 적어도 일부는 스트립을 손으로 절단하여 스트립의 폭이 다양하게 되어 야기된 것으로 생각된다.

실시예 1

재귀반사 엘리먼트 1

재귀반사 시이팅 #1의 라이너지를 제거하고, 재귀반사 시이팅의 예비-도포된 접착제를 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 메이 코팅 테크놀로지스 인코포레이티드가 제조한 핫 캔 라미네이터를 사용하여 수축 필름 #1에 적층시켰다. 상기 2 개의 필름을 10 ft/분의 웹 속도 및 20 lb의 닙 롤 압력에서 함께 가압 적층시켰다. 그후, 적층된 필름을 면도날로 1/4"×12" 스트립 (6.4 mm×30.5 cm)의 리본으로 절단하고, 1 분간 125°C의 오븐 온도에서 Baxter Constant Temperature Oven (Model DN-63)에 두었다. 단면 직경이 약 2-3 mm인 시이팅의 권취된 스트립을 오븐으로부터 꺼내고, 이를 실온으로 냉각시킨 후, Berlyn Pelletizer (Model Pell-2, 미국 매사추세츠주 워체스터 소재)에 통과시키고, 권취된 스트립을 작은 중공의 원통형 형상의 재귀반사 엘리먼트로 절단하였다. 재귀반사 엘리먼트의 길이는 2 mm 내지 5 mm이고, 평균은 대략 2 mm이고, 평균 직경은 약 2 mm였다.

실시예 2재귀반사 엘리먼트 2

실시예 #1의 재귀반사 엘리먼트를 펠릿화하기 이전에, 권취된 스트립을 맑은 폴리우레탄 탑코트로 코팅하였다. 160 g의 폴리이소시아네이트 결합제 #1을 100 g의 폴리올 결합제 #1과 혼합하여 폴리우레탄 탑코트를 생성하였다. 장갑을 낀 손가락에 소량의 용액을 떨어뜨리고, 용액을 통하여 상기 권취된 스트립을 잡아 당김으로써, 시이팅의 권취된 스트립에 이 코팅을 코팅시켰다. 폴리우레탄을 72 시간 동안 주위 조건하에서 경화되도록 하였다. 이후, 재귀반사 엘리먼트를 실시예 #1과 동일한 방법으로 펠릿화하였다.

실시예 3재귀반사 엘리먼트 3

160 g의 폴리이소시아네이트 결합제 #1을 100 g의 폴리올 결합제 #1과 혼합하여 맑은 폴리우레탄 탑코트를 생성하였다. 이 탑코트를 노치 바아를 사용하여 재귀반사 시이팅 #1상에 코팅하였다. 노치 바아 간극은 약 0.08 mm로 설정하였다. 폴리우레탄을 72 시간 동안 주위 조건하에서 경화되도록 하였다. 이후, 재귀반사 엘리먼트를 실시예 #1과 동일한 방법으로 생성하였다.

실시예 4재귀반사 엘리먼트 4

250 keV의 가속 전압에서 5 Mrad의 조사량으로 재귀반사 시이팅 #2의 이면을 조사하여, EMMA를 가교하여 그 유동 특성을 감소시켰다. 낮은 조사량의 면(DMA 코팅된 면이 아님)이 EMMA면을 향하게 배치한 후, 115°C의 온도에서 순환 대기 오븐에 이 적층 구조물을 배치함으로써 수축 필름 #1을 재귀반사 시이팅에 적층시켰다. 1 분 이내에 오븐에서 구조물을 꺼내고, 이를 고무 롤러로 적층시켰다. 수축 방향이 리본의 길이 방향을 횡단하도록, 적층된 구조물을 종이 커터로 1/4" (6.3 mm) 폭의 리본으로 길게 잘랐다. 이후, 리본을 트레이에 두어 125°C 순환 오븐에 넣고, 이를 자유로이 수축되도록 하여 리본을 로프로 수축시켰다. 이는 약 1 내지 3 분이 소요되었다. 로프를 길이가 2 mm 내지 5 mm이고 직경이 약 2 mm인 재귀반사 엘리먼트로 손으로 절단하였다.

실시예 5재귀반사 엘리먼트 5

종이 커터로 길게 자르기 이전에 열가소성 필름 #1의 7 개의 층을 수축 필름에 적층시킨 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 재귀반사 엘리먼트를 생성하였다.

실시예 6재귀반사 엘리먼트 6

재귀반사 시이팅 #3을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 재귀반사 엘리먼트를 생성하였다.

실시예 7재귀반사 엘리먼트 7

재귀반사 시이팅 #4를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 재귀반사 엘리먼트를 생성하였다.

실시예 8재귀반사 엘리먼트 8

재귀반사 시이팅 #5를 수축 필름 #2에 적층시켰다. 시이팅의 예비도포한 감압성 접착제를 고 조사량면에 DMA 코팅을 갖는 25 밀의 LLDPE 텐티드(tented) 필름에 적층시켰다. 다운웹 방향으로 복합체로부터 절단한 스트립은 폭이 약 10 mm이고, 길이가 약 25 cm인 것으로 측정되었다. 중량이 약 45 g인 추를 스트립의 한 단부에 테이프로 붙였다. 히트 건을 켜고, 최대 기류로 설정하였다. 복합체의 스트립을 추의 반대편 단부에 고정시켰다. 스트립의 LLDPE 면이 히트 건과 대면하도록 하였다. 추를 히트 건의 전면으로부터 약 3 cm 이내가 되도록 하였다. 스트립을 초당 약 2 내지 3 cm로 하강시켰다. "로프"로 권취된 후 연신은 약 15%로 측정되었다. 로프의 직경은 약 3 mm (1/8 인치)로 측정되었다. 로프를 3 mm (1/8 인치)의 대략적인 길이를 갖는 소형 원통형 형상의 엘리먼트로 면도날을 사용하여 절단하였다.

노면 표시물 1 내지 8의 제조

실시에 9

실시에 1의 재귀반사 엘리먼트 200 개를 세고, 이의 무게를 측정하였으며, 이는 1.60 g이었다. 노면 표시물상의 엘리먼트의 원하는 코팅 중량을 결정하기 위해 계산을 실시하였다. 평균 직경, 길이 및 중량을 기준으로 하여 1 cm²당 0.008 g (즉, 1 cm²당 1 개의 엘리먼트)의 코팅 중량이 88.76 입사각의 ASTM E1710 기하에 대하여 거의 최적인 것으로 계산되었다.

100 g의 폴리올 결합제 전구체 #2를 80 g의 폴리이소시아네이트 결합제 전구체 #1과 혼합하여 폴리우레탄 용액을 제조하였다. 이 용액을 노면 표시 필름 #1에 노치 바아를 사용하여 코팅하였다. 노치 바아 간극을 약 0.4 mm로 설정하였다. 코팅 후, 5.01 g의 재귀반사 엘리먼트를 폴리우레탄상에 무작위로 살포하였다. 치수의 예는 폭 10 cm × 길이 64 cm 였다.

실시에 10-16은 재귀반사 엘리먼트 2-8을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시에 9와 동일한 방법으로 만들었다. 각각의 경우에서, 재귀반사 엘리먼트의 중량을 우선 측정한 후, 이를 결합제에 무작위로 살포하여 1 cm²당 약 1 개의 엘리먼트를 얻었고, 다만 실시에 16의 경우는 1 cm²당 평균 0.5 개의 엘리먼트였다.

실시에 17

도로 결합제 #1을 약 0.3 mm의 두께로 알루미늄 패널에 도포하였다. 이는 도로면상의 도로 분무를 모사하기 위한 것이었다. 실시에 2의 재귀반사 엘리먼트를 1 cm²당 약 1 개의 엘리먼트가 존재하도록 결합제상에 무작위로 살포하였다.

실시에 18

실시에 18을, 도로 결합제 #2를 사용한 것을 제외하고는 실시에 17과 동일한 방법으로 제조하였다.

실시에 19

열가소성 결합제 #1을 약 0.3 mm의 두께로 알루미늄 패널에 도포하였다. 이는 도로면상에 열가소체를 압출시키는 것을 모사하기 위한 것이었다. 도포 온도는 약 205°C이었다. 실시에 2의 재귀반사 엘리먼트를 1 cm²당 약 1 개의 엘리먼트가 존재하도록 결합제상에 무작위로 살포하였다.

실시에 20

재귀반사 시이팅 #1의 얇은 스트립을 손으로 약 4 mm 폭으로 절단하였다. 시이팅의 비-관찰면에 1/2" (13 mm) 폭의 상표명 Scotch의 Double Sided Tape (Cat. 137, 3M Part No. 34-8507-7691-4)를 도포하였다. 접착제가 내부에 있도록 스트립을 이발소 기둥 모양으로 손으로 감았다. 시이팅을 약 2 mm 간격으로 중첩시켰다. 권취된 시이팅이 형성되었으며, 이의 직경은 초기 시이팅 두께의 약 4 배이었다. 그 후, 이들 권취된 시이팅 스트립을 약 6 mm 길이의 재귀반사 엘리먼트로 손으로 절단하였다.

실시에 21

재귀반사 시이팅 #2를 사용하여 실시에 20에 기재한 방법을 반복하여 재귀반사 엘리먼트를 생성하였다.

실시에 22

재귀반사 시이팅 #1의 얇은 스트립을 약 4 mm 폭으로 손으로 절단하였다. 1/2" (12.7 mm) 폭의 테이프의 길이를 한쪽 단부에 고정시키고, 이를 길이 방향을 따라 꼬아서 거의 원형인 끈적이는 로프를 형성하였다. 그 후, 테이프로 만든 로프를 따라 내부에 접착제 면을 갖는 이발소 기둥 모양으로 재귀반사 시이팅 스트립을 손으로 감았다. 이와 같이 형성된 로프의 형상은 직경이 초기 시이팅의 두께의 약 5 배가 되었다. 그 후, 이를 약 6 mm 길이의 엘리먼트로 손으로 절단하였다.

실시예 23

1 밀의 저 밀도 폴리에틸렌 스킨층 및, 셀로부터 상표명 "Kraton G-1657" (미국 특허 제6,436,529호 참조)로 입수한 스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌 블록 공중합체로 이루어진 4 밀의 코어를 갖는 다층 탄성 중합체 필름을 이의 미연신 수치의 약 400%까지 상온에서 손으로 기계 방향으로 연신시켰다. 재귀반사 시이팅 #1로부터 박리 라이너를 제거하여 시이팅의 비관찰면에 예비도포되었던 감압 접착제를 노출시켰다. 접착제면을 연신된 필름상에 손으로 압착시켰다. 그 후, 필름을 연신시킨 방향에 수직으로 1/2" 스트립을 절단하였다. 시이팅의 모서리가 접근하여 접촉되도록 길이 방향에 따른 스트립의 모서리를 서로를 향하게 권취시켰다. 권취된 스트립은 일단부에서의 단면이 원형이며, 직경은 약 3/16"이다. 접착제가 살짝 떼어져서 다각형의 단면을 형성하였다. 권취된 스트립은 별개의 엘리먼트로 절단할 수 있다.

비교예 A

3M 컴파니로부터 상표명 "3M Stamark High Performance Tape Series 380"로 입수 가능한 노면 표시 테이프 조각을 폭 10 cm × 길이 51 cm 로 측정된 알루미늄 패널에 도포하였다. 이 생성물은 돌출부에 도포된 TiO₂ 결합제에 매립된 약 1.75의 굴절률인 세라믹 비이드를 갖는 패턴이 형성된 노면 표시 테이프이다.

비교예 B

3M 컴파니로부터 상표명 "3M Stamark Tape Series 5730"로 입수 가능한 노면 표시 테이프 조각을 폭 10 cm × 길이 51 cm 로 측정된 알루미늄 패널에 도포하였다. 이 생성물은 TiO₂ 충전된 결합제에 매립된 약 1.5의 굴절률인 유리 비이드를 갖는 편평한 노면 표시물이다. 이 노면 표시물의 재귀반사 성능은 도로 또는 열가소성 노면 표시 물질상의 비이드를 비롯한, 도로에 도포되는 대부분의 노면 표시 물질의 대다수를 잘 대표한다.

비교예 C

3M 컴파니로부터 상표명 "3M Stamark Wet Reflective Pavement Marking Tape Series 820"로 입수 가능한 노면 표시 테이프 조각을 폭 10 cm × 길이 51 cm 로 측정된 알루미늄 패널에 도포하였다. 이 생성물은 봉입 렌즈형 비이드 재귀반사 시이팅을 사용하여 만들어진 패턴이 형성된 노면 표시물이다.

테스트 방법

1. 재귀반사된 휘도 계수 (R_L)를 88.76°의 입사각, 및 1.05°의 관측각으로 ASTM E1710에 기재된 바와 같은 건조 조건하에서 측정하였다. 측정 단위는 mcd/m²/lx이다.
2. 재귀반사된 휘도 계수 (R_L)를 88.76°의 입사각, 및 1.05°의 관측각으로 ASTM E2176-01에 기재된 바와 같은 연속 습윤 조건하에서 측정하였다. 측정 단위는 mcd/m²/lx이다. 이러한 테스트 방법은 우천시의 성능을 모사한다.
3. 재귀반사된 휘도 계수 (R_L)를 88.76°의 입사각, 및 1.05°의 관측각으로 ASTM E2177-01에 기재된 바와 같은 습윤 조건하에서 측정하였다. 측정 단위는 mcd/m²/lx이다. 이 테스트 방법은 우천시의 성능을 모사한다.
4. 재귀반사된 휘도 계수 (R_L)를 ASTM E2177-01과 유사하게 측정하였지만, 다만 미국 뉴욕주 뉴욕시 소재의 레버 브라더즈로부터 상표명 "Ultra Dove"로 입수 가능한 약 3 cc의 식기세척 비누를 약 8 l의 물에 혼합하고, 비누 용액을 노면 표시물 실시예에 분무한 후, ASTM E2177-01에 따라 R_L 을 측정하였다. 이는 도로면의 풍화후 실제의 노면 표시물의 습윤 반사성을 더 양호하게 모사하기 위하여 표면 장력을 감소시키고자 실시하였다.

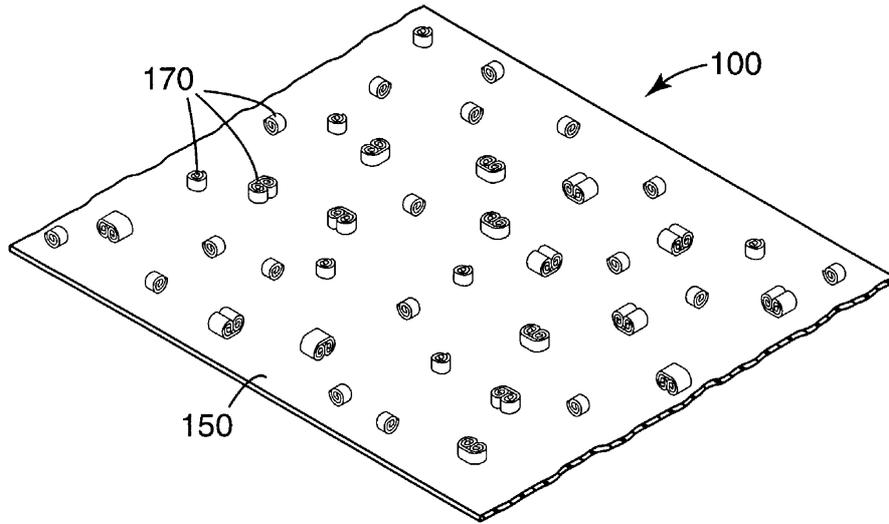
[표 1]

테스트 결과					
88.76° 입사각 및 1.05° 관측각에서의 재귀반사된 휘도 계수(R_L)					
(mcd/m ² /lx)					
노면 표시물 실시예 #	재귀반사 엘리먼트 실시예 #	건조-테스트 방법 1	연속 습윤-테스트 방법 2	습윤 조건-테스트 방법 3	비누액을 사용한 습윤 조건-테스트 방법 4
9	1	300	125	121	203
10	2	1,100	355	429	746
11	3	710	209	308	426
12	4	223	784	1,200	1,500
13	5	174	949	1,200	1,350
14	6	3,780	130	240	88
15	7	3,100	88	139	64
16	8	6,200	3,360	4,020	3,160
17	2	836	425	621	491
18	2	546	341	462	346
19	2	857	259	439	385
A		490	197	258	189
B		370	190	363	22
C		1,840	1,030	1,380	1,140

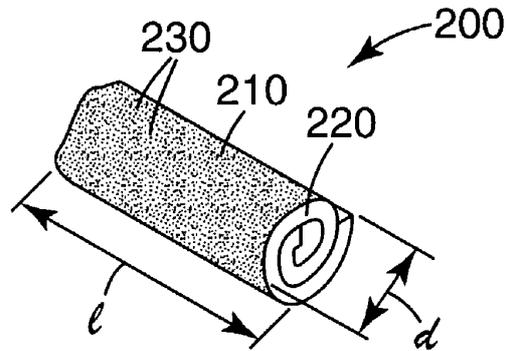
이 결과에 의하면, 예시된 재귀반사 엘리먼트 모두는 노면 표시물 및 기타의 재귀반사 물품에 사용하기에 적절하다는 것을 알 수 있다. 실시예 12 및 13은 비교예 C에 비하여 비누액을 사용한 습윤 반사성이 증가된 것으로 나타났다. 그러나, 예컨대 비교예 C의 경우에서와 같이 재귀반사 시이팅으로 피복된 관찰면과 비교하여, 재귀반사 시이팅의 면적을 기준으로 한 양의 약 14%만을 사용하였다. 실시예 12 및 13의 건조 재귀반사성은 비교예 A보다 낮았다. 이는 이 구조물의 광학 성질이 상부의 물층에 의존하여 빛을 효과적으로 재귀반사하기 때문이다. 실시예 12 및 13은 습윤 반사성을 개선시키는 데 유용하며, 건조 반사성을 제공하기 위하여 기타의 재귀반사 엘리먼트 또는 광학 엘리먼트 (예, 유리 비이드)와 함께 사용할 수 있다. 실시예 14 및 15는 비교예 C에 비하여 건조 반사성이 크게 증가한 것으로 나타났다. 실시예 14 및 15를 만드는 데 사용된 재귀반사 시이팅의 양(즉, 면적)은 비교예 C와 비교하여 약 14%에 불과하였다. 실시예 14 및 15의 비누를 사용한 습윤 반사성 또한 낮았는데, 이는 이 유형의 시이팅이 공기 계면에 의존하여 입사광을 재귀반사하기 때문이다. 실시예 14 및 15는 건조 반사성 개선에 유용하며, 기타의 습윤 재귀반사 엘리먼트, 예컨대 실시예 12 및 13과 함께 사용할 수 있다. 실시예 16은 입방체 코너 광학 엘리먼트를 갖는 재귀반사 시이팅을 사용하였다. 비교예 C와 비교하여 시이팅의 면적량의 약 7%만을 사용하였다. 훨씬 더 높은 건조 및 습윤 성능이 달성되었다. 실시예 10 및 17-19는 비교예 A 및 B보다 재귀반사된 휘도가 더 우수하였으며, 그러면서도 사용된 재귀반사 시이팅 양의 감소로 인하여 비용이 절감될 것으로 판단된다.

도면

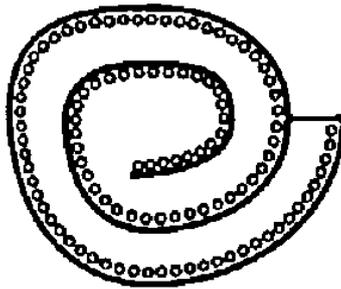
도면1



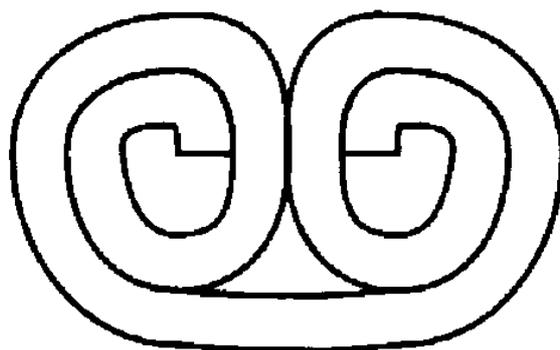
도면2



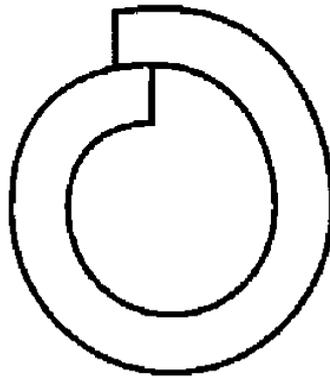
도면3a



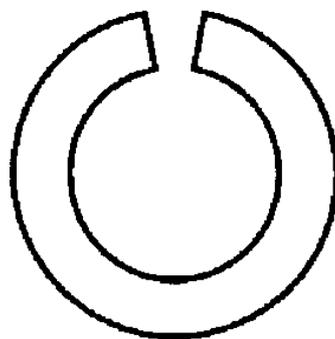
도면3b



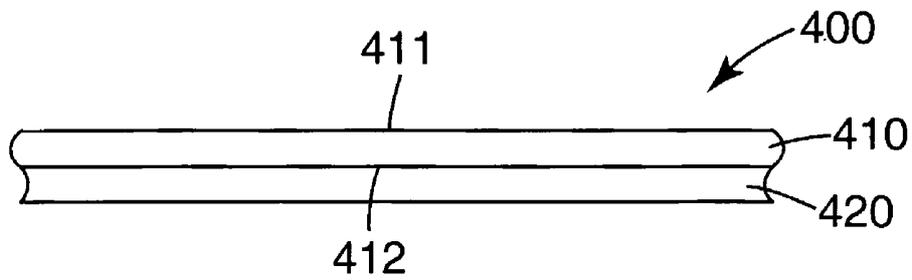
도면3c



도면3d



도면4



도면5

