

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3596834号
(P3596834)

(45) 発行日 平成16年12月2日(2004. 12. 2)

(24) 登録日 平成16年9月17日(2004. 9. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	
E 0 1 F 9/00	E O 1 F 9/00	
B 3 2 B 27/00	B 3 2 B 27/00	N
B 3 2 B 27/20	B 3 2 B 27/20	Z
C 0 8 J 5/18	C O 8 J 5/18	
C 0 8 J 7/04	C O 8 J 7/04	C F D T

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-158887	(73) 特許権者	000010087
(22) 出願日	平成8年5月30日(1996. 5. 30)		東陶機器株式会社
(65) 公開番号	特開平9-78541		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(43) 公開日	平成9年3月25日(1997. 3. 25)	(74) 代理人	100090099
審査請求日	平成12年7月11日(2000. 7. 11)		弁理士 伊藤 宏
審判番号	不服2003-18044(P2003-18044/J1)	(72) 発明者	渡部 俊也
審判請求日	平成15年9月18日(2003. 9. 18)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願平7-182019		東陶機器株式
(32) 優先日	平成7年6月14日(1995. 6. 14)		会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	早川 信
(31) 優先権主張番号	特願平7-205019		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(32) 優先日	平成7年7月8日(1995. 7. 8)		東陶機器株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己浄化性表面を備えた道路標識用反射板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

道路標識用反射板の表面を半導体光触媒を含有する透明層によって被覆してなり、光触媒が太陽光によって光励起されるに伴い前記光触媒含有層の表面が水との接触角が10°以下になる程度に親水化され、もって、道路標識用反射板が降雨にさらされた時に表面に付着した汚れが雨水により洗い流されるようにしたことを特徴とする道路標識用反射板。

【請求項 2】

前記光触媒含有層は光触媒粒子が分散されたシリカ層によって形成されている請求項 1 に基づく道路標識用反射板。

【請求項 3】

前記光触媒含有層は光触媒粒子が分散されたシリコン層によって形成されており、前記シリコン層の表面はシリコン分子のケイ素原子に結合した有機基が光触媒の作用により少なくとも部分的に水酸基に置換されたシリコン誘導体で形成されている請求項 1 に基づく道路標識用反射板。

【請求項 4】

前記光触媒はチタニアからなる請求項 2 又は 3 に基づく道路標識用反射板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、視線誘導標（デリニエータ）のような道路標識用反射板に関する。より詳しく

は、本発明は、汚れが付着しにくく、降雨により表面が自己浄化されるようになった、夜間視認性に優れた道路標識用反射板に関する。

【0002】

【従来の技術】

道路の路肩やガードレールには車両のヘッドライトの光を再帰反射する反射板が設けてあり、夜間に道路を認識するのを容易にし或いは運転者の視線を誘導するようになっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

報告によれば、都道府県警察本部に設けられた標識ボックスへ投書された意見の中で最も多いのが、反射板の視認性が良くない、というものである。これは、排気ガス中の燃焼生成物やタイヤの摩耗粉や都市煤塵等の汚れが反射板の表面に付着し、反射板の反射率を低下させることに因ると考えられている。

【0004】

本発明の目的は、優れた視認性を長期間にわたり発揮することの可能な道路標識用反射板を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、光触媒を光励起すると光触媒の表面が高度に親水化されることを発見した。本発明は斯る発見に基づくもので、本発明は、道路標識用反射板の表面を半導体光触媒を含有する透明層によって被覆したことを特徴とするものである。道路標識用反射板の光触媒は昼間は太陽の照射を受け、太陽光によって光励起される。光励起に伴い、光触媒含有層の表面は水との接触角が 10° 以下、より詳しくは 5° 以下、特に約 0° になる程度に高度に親水化される。一旦高度に親水化されると、表面の親水性は夜間でも持続する。

【0006】

このように高度に親水化された表面には、排気ガス中の燃焼生成物やタイヤの摩耗粉や都市煤塵のような疎水性の物質は付着しにくい。超親水性の表面は静電的に帯電しないので、汚れが付着しにくい。

更に、反射板は時々降雨にさらされる。超親水化された表面の水に対する親和力は、燃焼生成物やタイヤの摩耗粉のような疎水性物質に対する親和力よりも大きいので、表面に付着した汚れは雨水により表面から容易に釈放され、降雨の都度雨水によって洗い流され、表面は自己浄化（セルフクリーニング）される。

こうして反射板の表面は常時清浄に維持されるので、ヘッドライトの光を良く反射し、優れた視認性を発揮する。

【0007】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の道路標識用反射板10を備えた視線誘導標12を示し、反射板10は道路又はガードレールに固定された支柱14に支持されている。

【0008】

図2を参照するに、反射板10は粒径が例えば約 $50\mu\text{m}$ の再帰反射用ガラスビーズ16が固定された支持層18を備え、支持層18の全面はアルミニウム蒸着により形成された反射膜20によって被覆されている。ガラスビーズ16はポリカーボネートなどからなる彩色透明板22によって覆われている。図示した実施例では、反射板10はいわゆる“カプセルレンズ”型に構成してあり、ガラスビーズ16と透明板22との間には空気層24が設けてある。支持層18は接着剤26により視線誘導標12のフレーム28に固定されている。

【0009】

透明板22の表面には半導体光触媒の粒子を含有する透明層30がコーティングしてある。好ましくは、光触媒含有層30の厚さは約 $0.1\mu\text{m}$ 以下にする。このような膜厚にす

10

20

30

40

50

れば、光触媒の光酸化作用によって透明板 2 2 が劣化するのを防止することができる。光触媒としては、チタニア (TiO_2) が最も好ましい。チタニアは、無害であり、かつ、化学的に安定である。アナターゼ型チタニアとルチル型チタニアのいずれも使用することができる。

光触媒性チタニアを紫外線によって光励起すると、光触媒作用によって水が水酸基 (OH^-) の形で表面に化学吸着され、その結果、表面が超親水性になると考えられる。使用可能な他の光触媒としては、 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 のような金属酸化物がある。これらの金属酸化物は、チタニアと同様に、表面に金属元素と酸素が存在するので、表面水酸基 (OH^-) を吸着しすいと考えられる。

【0010】

10

チタニアの屈折率は透明板 2 2 を構成するポリカーボネートなどのプラスチックに比較してかなり高いので (アナターゼの屈折率は 2.52、ルチルの屈折率は 2.76)、光触媒含有層 3 0 をチタニアのみで形成した場合には、光触媒含有層 3 0 と透明板 2 2 との間の界面における光の反射が顕著になり、反射板 1 0 の再帰反射率が低下する。そこで、光触媒含有層 3 0 にシリカを約 2 0 重量%配合することにより、光触媒含有層 3 0 の屈折率と透明板 2 2 の屈折率との差を小さくするのが好ましい。

【0011】

シリカ配合光触媒含有層 3 0 は、無定形シリカの前駆体 (例えば、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン、等のテトラアルコキシシラン; それらの加水分解物であるシラノール; 又は平均分子量 3 0 0 0 以下のポリシロキサン) と結晶性チタニアゾルとの混合物を透明板 2 2 の表面に塗布することにより形成することができる。無定形シリカの前駆体を必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、約 1 0 0 °C 以上の温度で加熱してシラノールを脱水縮重合に付せば、チタニアが無定形シリカで結着された光触媒含有層 3 0 が得られる。

20

【0012】

反射板 1 0 の光触媒含有層 3 0 は昼間は太陽光によって光励起され、光触媒含有層 3 0 の表面は水との接触角が 1 0 ° 以下、特に約 0 ° になる程度に親水化される。支持層 1 8 の全面を反射膜 2 0 によって被覆した場合には、反射膜 2 0 によって反射された紫外線を光触媒の励起に有効に利用することができる。

30

【0013】

このように高度に親水化された光触媒含有層 3 0 の表面には、排気ガス中の燃焼生成物やタイヤの摩耗粉や都市煤塵のような疎水性の物質は付着しにくい。また、超親水化された光触媒含有層 3 0 の表面は空気中の湿分を吸着し、静電気による帯電が生じないので、汚れが静電気により付着しにくい。更に、泥や土のような無機物質の水との接触角は 2 0 ° から 5 0 ° であるので、水との接触角が約 0 ° になる程度に超親水化された光触媒含有層 3 0 には泥や土のような無機塵埃は付着しにくい。

【0014】

反射板 1 0 は時折降雨にさらされる。超親水化された光触媒含有層 3 0 の表面の水に対する親和力は、燃焼生成物やタイヤの摩耗粉のような疎水性物質に対する親和力よりも大きいので、光触媒含有層 3 0 の表面に付着した汚れは雨水により表面から釈放され、降雨の都度雨水によって洗い流される。このように光触媒含有層 3 0 の表面はセルフクリーニングされるので、長期間にわたり反射板 1 0 の再帰反射性能と視認性が確保される。

40

【0015】

本発明の他の実施態様においては、低屈折率の光触媒含有層 3 0 は、シリコーン (オルガノポリシロキサン) に光触媒粒子を 5 0 重量%以下の割合で分散させることにより形成することができる。このため、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコーン又はシリコーンの前駆体からなる塗膜形成要素にチタニアの粒子を分散させてなる塗料用組成物を用いることができる。

【0016】

50

塗膜形成要素としては、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブROMシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブROMシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブROMシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブROMシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブROMシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブROMシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブROMシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブROMシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブROMヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリt-ブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブROMシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリt-ブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブROMシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリt-ブトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリt-ブトキシシラン； γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリt-ブトキシシラン； γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリt-ブトキシシラン； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリt-ブトキシシラン； β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン；それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を使用することができる。

【0017】

この塗料用組成物を透明板22の表面に塗布し、シリコーンを硬化させた後、紫外線照射又は太陽の照射によりチタニアを光励起すれば、光触媒の作用によりシリコーン層の表面にはシリコーン分子のケイ素原子に結合した有機基が少なくとも部分的に水酸基に置換さ

10

20

30

40

50

れたシリコン誘導体が形成され、シリコン層の表面は水との接触角が約 0° になる程度に超親水化される。

【0018】

【実施例】

日本合成ゴムのシリコン塗料組成物“グラスカ”のB液（トリメトキシメチルシラン）0.3重量部と、“グラスカ”のA液（シリカゾル、固形分13%、 $pH=4$ ）0.9重量部と、光触媒として硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm、固形分15%、 $pH=1$ ）1.6重量部と、溶剤としてエタノール45.2重量部とを混合し、2時間攪拌した後、トリメトキシメチルシランを部分的に加水分解と脱水縮重合に付し、ポリカーボネート板にフローコーティング法により塗布し、 $100^{\circ}C$ の温度で乾燥することにより、アナターゼ型チタニアがシリコンに分散されたコーティングを形成した。

10

【0019】

この試料に20Wのブラックライトブルー（BLB）蛍光灯（三共電気、FL20BLB）を用いて試料の表面に $0.5mW/cm^2$ の紫外線照度（アナターゼ型チタニアのバンドギャップエネルギーより高いエネルギーの紫外線の照度）で5日間紫外線を照射した。この試料の表面の水との接触角を接触角測定器（協和界面科学社製、形式CA-X150、低角度側検出限界 1° ）により測定したところ、測定器の読みは 0° であり、超親水性を示した。

【0020】

20

【発明の効果】

本発明によれば、道路標識用反射板に汚れが付着するのが防止されると共に、表面に付着した汚れは降雨の都度雨水によって洗い流され、反射板の表面はセルフクリーニングされるので、反射板の視認性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の道路標識用反射板を備えた視線誘導標の正面図である。

【図2】図1に示した反射板の模式的拡大断面図である。

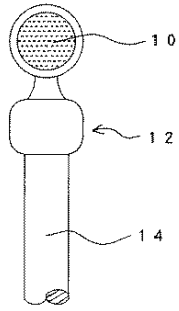
【符号の説明】

10：道路標識用反射板

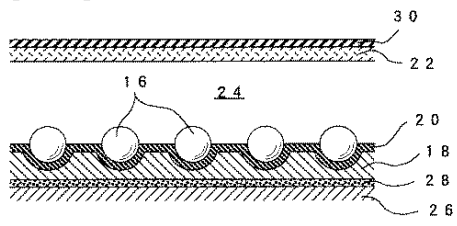
30：光触媒含有層

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 小島 栄一
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
- (72)発明者 千国 真
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
- (72)発明者 北村 厚
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

合議体

- 審判長 山田 忠夫
審判官 伊波 猛
審判官 田中 弘満

- (56)参考文献 特開昭63-100042 (JP, A)
特開平7-60132 (JP, A)
特開平6-278241 (JP, A)
特開平4-225301 (JP, A)
実公昭61-33052 (JP, Y2)