

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4173534号
(P4173534)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int. Cl. F I
GO2B 5/128 (2006.01) GO2B 5/128
GO9F 13/16 (2006.01) GO9F 13/16 E

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-529630	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成7年3月28日(1995.3.28)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表平10-500230		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(43) 公表日	平成10年1月6日(1998.1.6)		1000, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1995/003746		センター
(87) 国際公開番号	W01995/031739	(74) 代理人	100077517
(87) 国際公開日	平成7年11月23日(1995.11.23)		弁理士 石田 敬
審査請求日	平成14年3月27日(2002.3.27)	(74) 代理人	100092624
審査番号	不服2005-2087(P2005-2087/J1)		弁理士 鶴田 準一
審査請求日	平成17年2月7日(2005.2.7)	(74) 代理人	100087871
(31) 優先権主張番号	08/241, 508		弁理士 福本 積
(32) 優先日	平成6年5月12日(1994.5.12)	(74) 代理人	100082898
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 西山 雅也
		(74) 代理人	100081330
			弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再帰反射製品、その製造方法、及びそれを含む衣服製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 第1及び第2主要表面を有する着色バインダー層；及び
 b) 前記着色バインダー層の第1主要表面に部分的に埋め込まれた部分を有し、且つ、そこから部分的に突き出た部分を有するガラス又はセラミック微小球の層；を含む微小球が露出している再帰反射製品であって、前記バインダー層及び前記微小球の層が、昼間の照明条件下で見た場合に実質的に異なる再帰反射度を示し、且つ、顕著に異なる色を呈する第1及び第2セグメントに分けられており、前記第1セグメントが微小球の層の埋め込まれた部分に配置された反射性金属層を有し、そして前記第2セグメントが微小球の層の埋め込まれた部分の後方に機能的に配置された反射性金属層を有しないことを特徴とする、微小球が露出している再帰反射製品。

【請求項 2】

第1セグメントがASTM E 810-93bに従って試験された場合に少なくとも330カンデラ毎ルクス毎平方メートルの再帰反射係数を示し、且つ、第1セグメントと第2セグメントがASTM E 810-93bに従って試験された場合に少なくとも25カンデラ毎ルクス毎平方メートルの再帰反射係数の違いを示す、請求項1記載の再帰反射製品。

【請求項 3】

第1及び第2セグメントがASTM E308-90に従って試験された場合に少なくとも1.01の色対比を与える請求項1～2のいずれか1項に記載の再帰反射製品。

【請求項 4】

第 1 セグメントが昼間の照明条件下で灰色を呈し、そして第 2 セグメントが蛍光性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の再帰反射製品。

【請求項 5】

第 1 及び第 2 セグメントが一体構築物として形成され、且つ、第 1 及び第 2 セグメントがバインダー層の前記第 1 面上にガラス又はセラミック微小球の実質的に均一な単層を含み、そして第 2 セグメントが ASTM E810-93b に従って試験された場合に第 1 セグメントよりも実質的に再帰反射性が低い、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の再帰反射製品。

【請求項 6】

第 2 セグメントが微小球の層の後方に機能的に配置された誘電体ミラーを有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の再帰反射製品。

10

【請求項 7】

前記第 2 主要セグメントが ASTM E810-93b に従って試験された場合に 50 ~ 500 カンデラ毎ルクス毎平方メートルの再帰反射係数を示し、前記第 1 主要セグメントが ASTM E810-93b に従って試験された場合に少なくとも 500 カンデラ毎ルクス毎平方メートルの再帰反射係数を示す、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の再帰反射製品。

【請求項 8】

反射性金属層が元素状のアルミニウムを含み、且つ、前記第 1 バインダー層セグメントが、活性水素官能基を有するポリマー材料及び 1 種以上のイソシアネート官能性シランカップリング剤を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の再帰反射製品。

【請求項 9】

バインダー層の第 2 面が衣服製品に固定される基材に固定される請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の再帰反射製品。

20

【請求項 10】

(a) 微小球の層をキャリア上で支持すること；
 (b) 微小球の層の第 1 セグメント形成部分がその後方に機能的にコーティングされた反射性金属層を有し、且つ、第 2 セグメント形成部分がそのような反射性金属層を有しないように、支持された微小球の層に反射性金属層を選択的に蒸着すること；
 (c) 微小球の層をバインダー層の第 1 主要表面に部分的に埋め込むこと；次いで
 (d) 微小球の層がバインダー層の第 1 主要表面に部分的に埋め込まれたまま残って第 1 及び第 2 セグメントを有する再帰性反射製品が形成されるように微小球の層からキャリアを除去すること、但し、前記第 1 セグメントは微小球の埋め込まれた部分の後方に機能的に配置された蒸着された反射性金属層を有し、前記第 2 セグメントは微小球の層の埋め込まれた部分の後方に機能的に配置された反射性金属層を有しない；
 を含む再帰反射製品を製造する方法。

30

【請求項 11】

反射性金属層が、マスクを通して反射性金属を蒸着することにより適用される、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

微小球の層が、3つの異なるダイを通じて第 1 及び第 2 バインダー層セグメント組成物を同時押し出し、微小球の層が埋め込まれた3つのバインダー層セグメントとすることによって、第 1 及び第 2 バインダー層セグメント組成物に部分的に埋め込まれる、請求項 10 または 11 に記載の方法。

40

【請求項 13】

人により着用又は携帯されるような大きさ又は形状に形作られた衣服製品であって、
 (1) a) 第 1 及び第 2 主要表面を有する着色バインダー層；及び b) 前記着色バインダー層の第 1 主要表面に部分的に埋め込まれた部分を有する微小球の層；を含む再帰反射製品であって、前記バインダー層及び前記微小球の層が、昼間の照明条件下で見た場合に実質的に異なる再帰反射度を示し、且つ、顕著に異なる色を呈する第 1 及び第 2 セグメントに分けられており、前記第 1 セグメントが微小球の層の埋め込まれた部分に配置された反射性金属層を有し、そして前記第 2 セグメントが微小球の層の埋め込まれた部分の後方に

50

機能的に配置された反射性金属層を有しないことを特徴とする微小球が露出している再帰反射製品；及び

(2) 前記再帰反射製品が固定される基材であって、第2表面を有し、その第1表面がバインダー層の第2表面に面する基材；

を含む衣服製品。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、(i)非常に目立つ着色セグメントにより縁取りされた再帰反射像を表示する製品、(ii)2種の異なる再帰反射セグメントを有する製品の製造方法、及び(iii)外面に固定された再帰反射製品を有する衣服製品に関する。

10

発明の背景

再帰反射製品は、光が生じている方向からの入射光の殆どを反射する能力を有する。この独特の能力によって、高速道路の建設及び補修作業並びに消防士により着用される衣服に再帰反射製品が広範に使用されてきた。これらの衣服に取り付けられている再帰反射製品は、典型的には、蛍光の地色に再帰反射縞(retroreflective stripe)の形態で存在する。再帰反射製品は、着用者の存在を目立たせることにより着用者の安全性を高める。このことは、昼間及び夜間の照明条件の双方のもとでの衣服に高い顕著性を与えることにより達成される。昼間の照明条件(強い拡散周囲光)において、前記製品の蛍光部分は、非可視光を吸収し、そしてその光を可視スペクトルの光にして発光することによって高い顕著性を与える。夜間の照明条件(弱い拡散周囲光)において、再帰反射縞は、自動車のヘッドランプ及びサーチライトからの光が再帰反射製品に当たった時に照らされることにより高い顕著性を与える。

20

再帰反射性の蛍光色製品は、有機バインダー中に蛍光顔料を含む蛍光材料の層を布帛基材上にコーティングし、次いで所望の形状の再帰反射材料を蛍光色布帛の表面の所定の領域に貼り合わせるか、さもなくば接着させることにより製造されてきた。多くの場合において、布帛基材の裏面(再帰反射材料をその上に有する蛍光面の反対側)は、次いで、高速道路の作業員又は消防士により着用される衣服の所定の領域に縫製、貼り合わせ、又は別の方法で取り付けられる。この種の製品の例は、Binghamに付与された米国特許第4,533,592号に開示されている。衣服の外面に固定することができる従来の再帰反射の断面図が図1に詳細に示されている。

30

図1に示される再帰反射製品10は、2つの着色セグメント14及び14'により縁取りされた再帰反射セグメント12を含む。再帰反射セグメント12は、バインダー層20中に部分的に埋め込まれた多数の光学素子、典型的には微小球18を含む。正反射性金属層22が微小球18の埋め込まれた部分の後方に配置されている。再帰反射セグメント12は縞として着色布帛15の表面に広がっている。着色布帛15は典型的には布帛26上に蛍光色塗膜24を含む。強い拡散周囲光のもとで位置Xから見た場合、製品10は、着色セグメント14及び14'として示した蛍光色布帛により両端で縁取りされた灰色がかった縞(セグメント12)として見える。夜間の視検条件下で、再帰反射縞は、基本的に、光が照らされた時に非常に目立つ製品10の唯一の部分である。

製品10は、強い及び弱い周囲照明条件の双方において着用者の存在を目立たせることにより優れた顕著性を与えるが、再帰反射製品は以下の4つの欠点を有する：(i)構築物10に過剰の材料の層が使用される；(ii)再帰反射セグメント12は下方にある着色布帛から離層しうる；(iii)再帰反射セグメント12の製造及びそれらの着色基材15への貼り付けに溶剤型バインダー及び接着剤が往々にして使用される；及び、(iv)製品の着色セグメント14及び14'には基本的に再帰反射能がない。製品10からの再帰反射セグメント12の離層は、衣服を夜間に顕著性のないものにする。過剰の材料の層は、衣服を重たく、且つ柔軟性の低いものにし、そしてプロダクトコストを増加させうる。溶剤型バインダー及び接着剤の使用は、それらが環境を汚染することを防ぐための高価な溶剤回収装置を往々にして必要とするため好ましくない。

40

種々の再帰反射度を有する部分により再帰反射製品の前面上に像(imege)又はある種の

50

模様を表示する再帰反射製品を提供するために、蒸着された正反射性金属層がシートの光学素子の後方の所定の領域に配置された。蒸着された正反射性金属層の選択的配置は、幾つかの異なる方法で達成されてきた。通常使用されている方法は、連続的な正反射性金属を光学素子の背面全体に蒸着すること、蒸着された金属部分の上に保護層を配置すること、次いで金属の保護しない領域を除去するためにエッチング剤溶液を使用することを含む。この種の方法は、米国特許第5,264,063号、同第4,801,193号、及び1994年1月13日に出版された米国特許出願番号第08/181,619号に開示されている。米国特許第4,645,301号には、光学素子の後方に正反射性金属を選択的に配置する著しく異なる方法が開示されている。前記特許明細書中に開示されている方法は、連続的な蒸着された金属層のレーザー除去及び選択的化学的除去を伴う。上記方法は、再帰反射シートの光学素子の後方に蒸着された正反射性金属を選択的に配置できるが、これらの方法は、比較的複雑であり、そして環境上安全な形態に処理しなければならない溶剤の使用を伴う。

10

発明の要旨

本発明は、新規再帰反射製品、及び再帰反射製品を製造する新規方法を提供する。この新規再帰反射製品は、公知の再帰反射製品の上記欠点を克服し、そしてこの新規方法は、環境上の問題を引き起こさないあまり複雑でない方法で微小球に選択的に蒸着金属を適用することを可能にする。

簡単にまとめると、本発明の再帰反射製品は、

a) 第1及び第2主要表面を有する着色バインダー層；及び
b) 前記着色バインダー層の第1主要表面に部分的に埋め込まれた部分を有し、且つ、そこから部分的に突き出た部分を有するガラス又はセラミック微小球の層；
を含み、前記バインダー層及び微小球の層は、実質的に異なる再帰反射度を示し、且つ、昼間の照明条件下で見た場合に顕著に異なる色を示す第1及び第2セグメントに分けられており、前記第1セグメントは微小球の層の埋め込まれた部分に配置された反射性金属層を有することを特徴とし、そして前記第2セグメントは微小球の層の埋め込まれた部分の後方に機能的に配置された反射性金属層を有しないことを特徴とする。

20

本発明の再帰反射製品の製造方法は、

(a) 微小球の層をキャリア上で支持すること；
(b) 微小球の層の第1部分がその後方に機能的にコーティングされた反射性金属層を有し、且つ、第2部分がそのような反射性金属層を有しないように、支持された微小球の層に反射性金属層を選択的に蒸着すること；
(c) 微小球の層をバインダー層の第1主要表面に部分的に埋め込むこと；次いで
(d) 微小球の層がバインダー層の第1主要表面に部分的に埋め込まれたまま残って第1及び第2セグメントを有する再帰反射製品が形成されるように微小球の層からキャリアを除去すること、但し、前記第1セグメントは微小球の埋め込まれた部分の後方に機能的に配置された蒸着された反射性金属層を有する；
を含む。

30

本発明の衣服は、本発明の再帰反射製品及び前記再帰反射製品が固定された基材を含む。前記基材は、衣服製品の外側部分を形成することができ、そのため再帰反射製品はその衣服が人により着用された場合に、その安全機能を果たすことができる。

40

本発明の新規方法により製造される本発明の再帰反射製品は、均一の表面特性を示すものであって、この再帰反射製品の2つのセグメントの間で再帰反射能にはっきりとした違いを示す。本発明は、前記製品中の層の数を最小限にし、滑らかで均一なテキスチャーの上面を与え、そして前記製品の着色セグメントを再帰反射性にすることができる。本発明の方法を使用すると、環境上の問題を生じる化学エッチング剤又は類似の溶剤を使用することを必要とせず、種々の再帰反射度を示すセグメントを有する再帰反射製品を製造することができる。

本発明は再帰反射性である第1及び第2セグメントを有するものであって、前記第1セグメントは、埋め込まれた微小球に配置された反射性金属層を有し、且つ、第2セグメントは微小球の埋め込まれた部分の後方に機能的に配置された反射性金属層を有しない。反射

50

性金属層の位置に関し、「微小球の層の埋め込まれた部分に配置された」なる用語は、反射性金属層が微小球と（埋め込まれた部分で）直接接触しているか、又は、他の反射層若しくは薄い非反射性の無色層（例えば、誘電体ミラー）を通じて微小球と接触していることを意味する。非反射性の無色層が微小球と反射性金属層の間に配置される場合には、その厚さは20マイクロメートル以下（「薄い」ことを意味する）、好ましくは10マイクロメートル以下、より好ましくは5マイクロメートル以下である。薄い層が前記製品の再帰反射性にあまり寄与しないならば、それは非反射性であると見なされ、そして薄い層が基本的に透明であるならば、それは無色であると見なされる。薄くなく、且つ無色である非反射性の無色層は、再帰反射シートの性能に有害な影響を及ぼす。

「後方に機能的に」なる用語は、本明細書において、反射性金属層が微小球を透過した入射光を反射することができるように微小球の埋め込まれた部分に接して又はその後方に配置された反射性金属層を有することを意味するために用いる。第1セグメントにおいて微小球に接して反射性金属層を有することにより、及び第2セグメントにおいて微小球の後方に機能的に配置された反射性金属層を有しないことによって、第1及び第2セグメントは、再帰反射性の視検条件下で見た場合に、異なる再帰反射度を与えることができる。「実質的に異なる再帰反射度」なる用語が意味することは、全ての照明条件が基本的に等しい場合に、第1及び第2主要セグメントが著しく異なる量の光を再帰反射することである。第2主要セグメントが、反射性金属層よりも良好に機能する反射体を微小球の後方に有しないかぎり、第1セグメントが実質的により優れた再帰反射能を有することを意味する、即ち、第1セグメントが実質的に入射光をより多量に再帰反射する。典型的には、第1主要セグメントは、高度の再帰反射性の達成を可能にする。「高度」なる用語は、0.2度の観測角及び-4度の照射角を用いるのASTM E 810-93bに従って再帰反射製品を試験した場合に、再帰反射係数 R_A がカンデラ毎ルクス毎平方メートル($c/l/m^2$)を超えることを意味する。「ASTM E 810-93b」は、再帰反射製品の再帰反射度を測定する標準的な試験であって、本明細書においては観測角及び照射角パラメータが前記の通りであるASTM E 810-93bを表すために用いる。第1セグメントの R_A は、ASTM E 810-93bに従って試験した場合に $330 c/l/m^2$ を超えることが好ましく、 $500 c/l/m^2$ を超えることがより好ましい。このような高度の再帰反射度は第1セグメントにより達成することができるが、再帰反射性があまり重要でないある態様において、 $30 c/l/m^2$ 程度の低い R_A を持つことも可能である。第1及び第2セグメントは、ASTM E 810-93bに従って試験した場合に、好ましくは少なくとも $25 c/l/m^2$ 、より好ましくは少なくとも $100 c/l/m^2$ の R_A の違いを示す。昼間の照明条件下で、第1セグメントは、薄い反射性金属層の典型的には灰色がかった又は銀色がかった色を呈し、そして第2セグメントは、好ましい態様では蛍光色である下方の着色バインダー層の色を呈する。第1セグメントにおいて、反射性金属層は不透明であり、下方のバインダー層を見ることを妨げる。しかしながら、第2セグメントにおいて、着色バインダー層の色は微小球を通して見ることができ、従って、第2セグメントは昼間の照明条件下で第1セグメントの色とは顕著に異なる色を呈する。「着色バインダー層」なる用語は、本明細書において、第2セグメント（存在する場合に、第3、第4、第5の他のセグメントであってもよい）が昼間の照明条件下で第1セグメントとは顕著に異なる色を呈することを可能にするある手段によりバインダー層が着色されていることを意味する。本明細書において「顕著に異なる色」なる用語は、普通の観測者により色が異なるとして認識されると記述できる外観の特性を意味する。同一色の異なる色彩又は色相は、この定義のもとで顕著に異なる色であることができる。2種の異なるセグメントのあいだでの色対比は、各セグメントの刺激値 Y を求め、次いで大きな刺激値を小さな刺激値で割ることにより求められる C_c により決まる。例えば、 Y_1 が第1セグメントの刺激値であり、及び Y_2 が第2セグメントの刺激値であり、 Y_2 が Y_1 よりも大きい値である場合には、 C_c は Y_2/Y_1 に等しい。刺激値 Y は、作業手順が以下の通りである場合にASTM E 308-90に概説されている方法にしたがって決定することができる：

標準照明具：D₆₅昼光照明具

標準観測者：CIE (International Commission of Illumination) 1931 2

10

20

30

40

50

波長間隔：10ナノメートル間隔で400～700ナノメートル

入射光：試料面に対し0°

観測：16ファイバー受光器ステーションのリングを通して45°

観測域：1インチ

ポートサイズ：1インチ

これらのパラメーターを知ると、当業者はこの試験を再現できる。「ASTM E 308-90」は、本明細書において上記パラメーターが上記の通りであるASTM E 308-90を意味する。作業パラメーターの更なる議論がASTM E 1164-93を参照されたい。本発明において、第1セグメントと第2セグメントの間の色対比 C_c は少なくとも1.01、好ましくは少なくとも1.68、より好ましくは少なくとも2である。本発明の多くの態様において、 C_c は2～20である。

10

バインダー層は、その中に有効量の染料又は顔料を含ませることにより着色しうる。代わりに、バインダー層は、透明ポリマーマトリックス中に埋め込まれたか、又はそのすぐ下方に配置された着色フィルム又は着色布帛を有していてもよい。昼間の照明条件において、第1セグメントと第2セグメントの間の色対比によって、第1セグメントの像又は形状を目立つように露呈させることが可能である。夜間の照明条件において、第1セグメントは、第2主要セグメントよりも光を極度に再帰反射することができ、第1セグメントの像を、再帰反射製品の方向に向けられた光源の近くに存在する人が認識できるものにする。本発明は、個々の再帰反射縞又は層が分離層(separate layer)としての下方の着色基材に縫い付け又は接着されていないという点で公知の再帰反射製品とは異なる。その代わりに、再帰反射縞又は像は着色された背景セグメントと「一体」になっていること、即ち、再帰反射縞(第1セグメント)と着色セグメント(第2セグメント)が2種の異なるセグメントを含む単一の構築物として形成され、衣服に使用する再帰反射製品を製造する際にこれまで行われてきたように2種の別々の部材はその後に一体にされない。本発明のこの「一体」形態は、第1セグメントの再帰反射領域が離層、さもなくばすぐ下方の基材から分離することがないために都合良い。更に、より少ない層が必要とされ、衣服の総重量を減らし、その柔軟性を高める。第1及び第2セグメントは、再帰反射製品の表面上に同様な実質的に均一な微小球の層を使用することができる。更に、本発明の製品の第2セグメントは、第1セグメントと同程度に再帰反射性ではないが、上記の既に公知の製品の非再帰反射性の蛍光色部分よりも高い再帰反射性を有する。更に、本発明の方法を構成する工程は、従来の方法と比較した場合に単純である。蒸着された金属部分を溶剤により選択的に除去することよりも、むしろ蒸着された反射性金属層が微小球の埋め込まれた部分に選択的に適用される。従来の方法は、金属を選択的に除去するために、保護層、溶剤、そしてレーザーまでも使用する。本発明の方法は、非常に容易に実施することができ、そして溶剤及び他の化学溶液又は複雑な機械装置の使用を必要としない。更に、本発明に係る再帰反射製品を使用するのに僅かな金属が使用される。

20

30

本発明の上記及び他の利点を図面及び発明の詳細な説明により完全に図示及び説明し、同様な部材を示すために同じ参照番号を使用した。しかしながら、これらの説明及び図面は例示を目的とするものであって、本発明の範囲を著しく限定するものであると理解されるべきでない。

40

【図面の簡単な説明】

図面において：

図1は、従来の再帰反射製品10の断面図である；

図2は、本発明に係る再帰反射製品30の前面図である；

図3は、図2の線3-3に沿う再帰反射製品30の断面図である；

図4は、本発明に係る他の態様の再帰反射製品50の断面図である；

図5は、図4に示される態様で使用される1つの再帰反射要素55の部分断面図である；及び

図6は、本発明に係る他の態様の再帰反射製品70の断面図である。

図7は、本発明に係る再帰反射製品を形成するのに使用される製品90を示す。

50

図 8 は、本発明の再帰反射製品 1 1 1 を掲げる衣服製品 1 1 0 を示す。

これらの図は理想化して描かれており、また一定の縮尺で描かれていない。

好ましい態様の詳細な説明

本発明の好ましい態様を説明する際に、明瞭さのために特別な用語を使用する。しかしながら、本発明は、そのように選ばれた特別用語に限定されるべきでなく、そのように選ばれた各用語は、同様に機能する全ての技術的同義語を包含する。

本発明の実施化において、再帰反射製品は、目立つ再帰反射セグメントを有する一体構築物で提供される。図 2 には、本発明の再帰反射製品 3 0 が示されており、これは消防士の上着用の安全縞として使用することができる。製品 3 0 は、第 1 再帰反射セグメント 3 2 並びに前記第 1 セグメント 3 2 の両側に配置された第 2 再帰反射セグメント 3 4 及び 3 4

10

' を有する。昼間の照明条件において、第 1 セグメント 3 2 は、第 2 主要セグメント 3 4 及び 3 4 ' とは顕著に異なる色を呈する。第 1 セグメント 3 2 は、下方の反射性金属層の色を呈し、そして第 2 セグメント 3 4 及び 3 4 ' は、例えば明るい蛍光橙色であるそれらの意図された色を呈する。製品 3 0 の第 1 セグメント 3 2 は、高度に再帰反射性であることができ、一方、第 2 セグメント 3 4 及び 3 4 ' の再帰反射度は実質的に低くてもよい。

図 3 に示されるように、再帰反射製品 3 0 は微小球 3 6 の単一層を含み、前記微小球の幾つかはそれらに接して配置された半球状の反射性金属層 3 8 を有する。微小球 3 6 は、着色バインダー層 4 2 の前面又は第 1 主要表面 4 0 に部分的に埋め込まれており、且つ、そこから部分的に突き出ている。着色バインダー層 4 2 により支持された微小球 3 6 は、入射光が入射した方向と実質的に平行な方向に入射光が反射されるように光を平行にすることができる。第 1 セグメント 3 2 は、埋め込まれた部分に反射性金属層 3 8 を有する微小球 3 6 を含む。第 2 セグメント 3 4 及び 3 4 ' は、そこに配置された反射性金属層を有しない。第 2 セグメントの微小球の後方に機能的に配置された反射性金属が無い場合には、そのセグメントの再帰反射度は、ASTM E 810-93b に従って試験した場合に典型的には 5 ~ 15 c/l/m² 程度であり、一方、反射性金属層が微小球の層の埋め込まれた部分に配置された場合には、第 1 セグメントは同様に試験した場合に典型的には 400 ~ 600 c/l/m² 程度の再帰反射度を示す。従って、微小球 3 6 を透過して反射性金属層 3 8 に当たる入射光は、セグメント 3 2 によってセグメント 3 4 及び 3 4 ' よりも強く再帰反射される。

20

本発明に使用される微小球は、最も均一且つ効率的な再帰反射を供するように形態が実質的に球形であることが好ましい。この微小球は、微小球により吸収される光の量を最少限にし、それにより入射光の殆どが再帰反射されるように、実質的に透明であることが好ましい。透明微小球は、すぐ下のバインダー層の色をセグメント 3 4 及び 3 4 ' において良好に表示することも可能にする。この微小球は、往々にして実質的に無色であるが、他の態様において彩色又は着色されていてよい。この微小球は、ガラス、非ガラス質セラミック組成物又は合成樹脂から製造することができる。一般に、ガラス微小球は、合成樹脂から製造された微小球よりも安価であり、硬質であり、そして耐久性があるために好ましい。本発明に有用な微小球の例は、以下の米国特許に開示されている：第 1,175,224 号、第 2,461,011 号、第 2,726,161 号、第 2,842,446 号、第 2,853,393 号、第 2,870,030 号、第 2,939,797 号、第 2,965,921 号、第 2,992,122 号、第 3,468,681 号、第 3,946,130 号、第 4,192,576 号、第 4,367,919 号、第 4,564,556 号、第 4,758,469 号、第 4,772,511 号、及び第 4,931,414 号

30

40

。これらの特許の開示は引用によりここに含めることにする。

本発明に使用される微小球は典型的には約 30 ~ 200 マイクロメートルの平均直径を有する。この範囲より小さい微小球は低レベルの再帰反射を供する傾向があり、そしてこの範囲よりも大きい微小球は製品に望ましくない粗いテクスチャーを与えるか、又はその柔軟性を望ましくないことに低下させる。本発明に使用される微小球は典型的には約 1.7 ~ 約 2.0 の屈折率を有し、この範囲は一般に、微小球の前面が空気に露出している微小球に基づく再帰反射製品に有用であると考えられている。本明細書において使用する「微小球が露出している再帰反射製品」なる用語は、再帰反射製品の微小球が覆われておらず、且つ、周囲環境に露出していることを意味する。露出している微小球の上にカバーフィルムを配置して密閉シートを形成することができるが、微小球が露出している再帰反射製

50

品によって良好な柔軟性、良好な再帰反射輝度、及び良好な洗濯耐久性が与えられるために、微小球が露出していることが好ましい。

前述のように、本発明に使用される微小球は、第1セグメントにおいて、微小球の埋め込まれた部分に反射性金属層を有し、そこで入射光を反射することができる。「反射性金属層」なる用語は、入射光を反射するのに、好ましくは入射光を正反射するのに有効な量の元素状金属を含む反射層を意味するための本明細書において使用する。正反射性金属層を設けるために種々の金属を使用してよい。これらには、元素状の、アルミニウム、銀、クロム、ニッケル、マグネシウム、金、及びこれらの合金が含まれる。金属は第1セグメントにおいて連続被膜であってよく、下記の本発明の方法によりマスクを通して金属を蒸着することにより形成されてよい。この形態において、反射性金属層は基本的に純粋な金属からなる。樹脂マトリックスは金属粒子を支持する必要はない。アルミニウムの場合には、若干の金属が金属酸化物及び/又は金属水酸化物の形態で存在することが理解されるであろう。アルミニウム及び銀金属は、もっとも高い再帰反射輝度を与える傾向があるために好ましい。金属層は入射した光を反射するのに十分な厚さであるべきである。典型的には反射性金属層は約50~150ナノメートルの厚さである。銀被膜の反射色はアルミニウム被膜の色よりも明るい、アルミニウム層はガラス光学素子に接着された場合により良好な洗濯耐久性を付与することができるためにより好ましい。

着色バインダー層は、典型的には、ある方法で着色された可撓性ポリマー材料を含む。着色バインダー層は、安定剤(例えば、熱及び加水分解安定剤)、酸化防止剤、難燃剤、及び流れ調整剤(例えば、界面活性剤)、粘度調整剤(例えば、有機溶剤)、レオロジー調整剤(例えば、増粘剤)、及び融合助剤、可塑剤、粘着付与剤などのような任意の添加剤を含んでもよい。一般に、着色バインダー層は、約70重量%から約99重量%までのポリマー材料と、その残りとして有効量の任意の添加剤を含む。

着色バインダー層のポリマー材料はエラストマーに限らないポリマーであってよい。本発明の目的に対し、エラストマーは、その原長の少なくとも2倍の長さに引き延ばすことができ、次いで応力を除去すると殆ど原長まで戻ることができるポリマーとして定義される(“Hawley's Condensed Chemical Dictionary”, R.J. Lewis Sr. Ed., 12th Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY (1993) から引用した定義)。ポリマー物質は、架橋したエラストマー又は実質的に架橋したエラストマーを含むことが好ましい。架橋したエラストマーは、エラストマーのポリマー鎖が化学的に架橋し、分子流(molecular flow)に対して安定な3次元網状構造を形成していることを意味する。実質的に架橋したエラストマーは、エラストマーのポリマー鎖の易動度が鎖のからみ合い及び/又は水素結合により著しく低いために、ポリマーの凝集強さ又は内部強度が高いことを意味する。このようなポリマーの架橋の例には、鎖間でのビニル基間の遊離基結合; 加硫、又はイソシアネート官能性ポリマー若しくはエポキシ官能性ポリマーの場合におけるジオール; アミン官能性及びアルコール官能性ポリマーの場合におけるジイソシアネート又は活性エステル; 並びにカルボン酸官能性ポリマー又は無水カルボン酸官能性ポリマーの場合におけるエポキシド及びジオールのようなカップリング剤との反応によるような試剤又は基のカップリングが含まれる。このような実質的な架橋の例には、ポリアミドにおいて見出されるようなアミドの水素結合、又はスチレンとアクリロニトリルのブロックコポリマーにおいて見出されるような結晶域及び非晶域相互作用(crystalline and amorphous region interactions)が含まれる。

着色バインダー層に使用されてよいポリマーの具体例には、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエポキシド、天然及び合成ゴム、並びにこれらの組合せが含まれる。架橋したポリマーの例には、エポキシド基、オレフィン基、イソシアネート基、アルコール基、アミン基又は酸無水物基(anhydride group)のような架橋性基により置換された上記例のポリマーが含まれる。ポリマーの官能基と反応する多価モノマー及びオリゴマーが架橋剤として使用されてもよい。

有用なバインダー層の材料の具体例は、米国特許第5,200,262号及び同第5,283,101号に開示されており、その開示は引用により個々に含めることにする。前記米国特許第5,200,26

10

20

30

40

50

2号において、バインダー層は、活性水素官能基を有する1種以上の可撓性ポリマー、例えば、架橋したウレタン系ポリマー（例えば、イソシアネート硬化型ポリエステル又は1成分型若しくは2成分型ポリウレタン）及び1種以上のイソシアネート官能性シランカップリング剤を含む。前記米国特許第5,283,101号において、バインダー層は、クロロスルホン化ポリウレタン、少なくとも約70重量%のポリエチレンを含むエチレンコポリマー、及びポリ（エチレン-コ-プロピレン-コ-ジエン）ポリマーからなる群より選ばれる電子線硬化型ポリマーを含む。

本発明の着色バインダー層に使用してよい市販入手可能なポリマーの例には、Vitel（商標）VPE 5545及びVPE 5833ポリエステル（オハイオ州アクロン所在のGoodyear Tire and Rubber Companyから入手可能）；Rhoplex（商標）HA-8及びNW-1845アクリル樹脂（ペンシルヴェニア州フィラデルフィア所在のRohm and Haasから入手可能）；Cydrothane（商標）ポリウレタン（ニュージャージー州ウエストバタースン所在のCytec Industries of America Cyanamide）；Estane（商標）5703及び5715（オハイオ州クリーブランド所在のB.F. Goodrich）；並びにNipol（商標）1000（イリノイ州ローリングメドール所在のZeon Chemicalsから入手可能）が含まれる。

着色バインダー層は典型的には約50～250マイクロメートル（2～10ミル）の厚さを有し、約75～200マイクロメートル（3～8ミル）の厚さが往々にして好ましい。これらの範囲外の厚さを有する着色バインダー層が使用されてもよい。しかしながら、バインダー層が薄すぎる場合には、微小球を支えることが不十分となり、微小球を脱落させてしまうことがある。ある態様において、接着剤層（図示せず）がバインダー層の背面又は第2主要表面上にコーティングされてよい。

バインダー層は、染料又は顔料をその中に含ませることにより着色されることが好ましい。使用することができるこのような染料及び顔料の例には下表のものが含まれる。

会 社	社内番号	カラーインデックス名	カラーインデックス番号
BASF Corporation (ニュージャージー州クリフトン所在)	Sudan TM Yellow 146	Yellow 16	12,700
	Sudan TM Yellow 150	Yellow 56	11,021
	Sudan TM Red 290	Red 1	12,150
	Sudan TM Blue 670	Blue 35	61,554
Sun Chemical Pigments, Sun Chemical (オハイオ州シンシナティ所在)	275-0570	Pigment Yellow 83	21,108
	275-0023	Pigment Yellow 17	21,105

着色剤は非常に目立つ蛍光染料及び/又は顔料であることが好ましい。蛍光染料及び/又は顔料は、昼間の照明条件下で高い顕著性を提供することができる。バインダー層を着色するために本発明に使用してよい蛍光染料又は顔料の例には、Day-Glo（商標）Fire Orange T-14、Rocket Red GT、Blaze Orange GT及びSaturn Yellow T-17（オハイオ州クリーブランド所在のDay-Glo Color Corp.）；Flare（商標）911（オハイオ州アクロン所在のCleaveland Pigment & Color Co.）；Lumogen（商標）F Red 300、F Yellow 083及びyellow S0790（Pigment Yellow 101, C.I. No.48052）（ニュージャージー州クリフトン所在のBASF Corporation）が含まれる。

本発明の代替的態様において、昼間の照明条件下で着色しているように見えるセグメント

10

20

30

40

50

を、図3に示される態様に比して高い再帰反射性を提供するように作ることができる。図4には、再帰反射製品50の着色セグメントにおいて高い再帰反射性を提供する再帰反射製品が示されている。製品50は、高度に再帰反射性であることができ、且つ、強い拡散周囲光下で灰色がかった外観で見える第1セグメントを有する点、及び第1セグメントに対して異なる再帰反射度を示し、且つ、昼間の照明条件下でバインダー層60の色を呈する第2主要セグメント54を有するという点で製品30(図3)に類似している。製品50は、透明微小球56の単層、セグメント52及び54において微小球上で半球状反射体を形成している多層誘電体ミラー57、セグメント52において誘電体ミラー57上で半球状反射体を形成している反射性金属層58、並びに反射層57及び58が部分的に埋め込まれているセグメント52及び54に広がっているバインダー層60を含む。

10

誘電体ミラーはセグメント52に広がっているように示されているが、本発明のこの態様にとってこのことは必要ではなく、この形態の製品を製造することが単に都合良いことにすぎないのでこの態様はこのように示されている。しかしながら、反射性金属層58と微小球56の間に誘電体ミラー57は配置されていない。なぜなら反射性金属層が微小球に直接接して配置されている場合、特に微小球がガラスであり、且つ、反射性金属層がアルミニウムである場合には、高い洗濯耐久性を提供することができるからである。従って、図4に示される製品は、反射性金属層が微小球と直接接触するように、誘電体ミラーを適用する前に反射性金属層を微小球に選択的に適用することにより作ることができる。

誘電体ミラー57は、Binghamに付与された米国特許第3,700,305号及び同第4,763,985号に開示されている公知の誘電体ミラーに類似していてもよい。これらの特許の記載は引用によりここに含めることにする。誘電体ミラーを使用する際に、微小球は、典型的には屈折率 n_2 を有し、そしてその上に配置された屈折率 n_1 を有する透明材料の層を有する。屈折率 n_1 を有する透明材料の対面は屈折率 n_3 を有する材料と接触している。 n_2 及び n_3 は双方とも少なくとも0.1、好ましくは少なくとも0.3の、 n_1 よりも大きい又は小さい屈折率を有する。透明材料は、約380~約1000ナノメートルの波長の約4分の1波長の奇数(即ち、1, 3, 5, 7...)倍に相当する光学厚さ(optical thickness)を典型的には有する層である。従って、 $n_2 > n_1 < n_3$ 又は $n_2 < n_1 > n_3$ のいずれかであり、そして透明層の両側にある材料は n_1 よりも双方とも大きい屈折率又は双方とも小さい屈折率のいずれであってもよい。 n_1 が、 n_2 及び n_3 の双方よりも大きい場合には、 n_1 は好ましくは1.7~4.9であり、そして n_2 及び n_3 は好ましくは1.2~1.7

20

である。逆に、 n_1 が、 n_2 及び n_3 の双方よりも小さい場合には、 n_1 は好ましくは1.2~1.7であり、そして n_2 及び n_3 は好ましくは1.7~4.9である。誘電体ミラーは、好ましくは、少なくとも1つが層状であり、互いに異なる屈折率を有する材料の隣接配列(contiguous array)を含む。好ましい態様において、前記隣接配列は、球状レンズ素子に隣接して2~7層、好ましくは3~5層の層を有する。光の吸収を最少限にし、且つ、着色バインダー層を最大限に見えるようにするために、全てが透明材料であるか、又は基本的に無色であることが望ましい。多くの化合物の中で望ましい屈折率の範囲内にある透明材料を供するために使用してよいものは、高屈折率材料、例えば、CdS、CeO₂、CsI、GaAs、Ge、InAs、InP、InSb、ZrO₂、Bi₂O₃、ZnSe、ZnS、WO₃、PbS、PbSe、PbTe、RbI、Si、Ta₂O₅、Te、TiO₂；低屈折率材料、例えば、Al₂O₃、AlF₃、CaF₂、CeF₃、LiF、MgF₂、NaCl、Na₃AlF₆、ThO₂、ペルフルオロプロピレンとビニリデンフルオリドのエラストマーコポリマー(屈折率1.38)である。他の材料は、Thin Film Phenomena, K. L. Chopra. page 750, McGraw-Hill Book Company, New York, (1969)に報告されている。好ましい連続層はクライオライト(Na₃AlF₆)及び硫化亜鉛を含む。

30

誘電体ミラーは非常に良好な再帰反射性を提供するが、典型的には、反射性金属層と同じ程度有効な反射体ではない。誘電体ミラーが1層の層を含む場合には、それによって、製品は、典型的には、ASTM E B810-93Bに従って試験した時に、前記ミラーが存在するセグメントにおいて50~100c/l/m²の再帰反射度 R_A を示すことができる。2層の層が存在する場合には、前記セグメントは、典型的には、ASTM E B810-93Bに従って試験した時

40

誘電体ミラーは非常に良好な再帰反射性を提供するが、典型的には、反射性金属層と同じ程度有効な反射体ではない。誘電体ミラーが1層の層を含む場合には、それによって、製品は、典型的には、ASTM E B810-93Bに従って試験した時に、前記ミラーが存在するセグメントにおいて50~100c/l/m²の再帰反射度 R_A を示すことができる。2層の層が存在する場合には、前記セグメントは、典型的には、ASTM E B810-93Bに従って試験した時

50

に、約 $100 \sim 300 \text{ c/l/m}^2$ の再帰反射率を R_A を示す。4層の層が使用された場合には、再帰反射率 R_A は $300 \sim 500 \text{ c/l/m}^2$ 程度の大きな値になりうる。

ガラス微小球 56 ($n_2 = 1.94$) を含む単一の再帰反射素子 55 に対し、誘電体ミラー 57 の例が図 5 に製品 50 のセグメント 54 の拡大図で示されている。誘電体ミラー 57 は、基本的に、例えば、クライオライト 60、66 ($n_1 = 1.38$) と硫化亜鉛 64、68 ($n_3 = 2.35$) の交互層からなる。誘電体ミラー 57 は、高レベルの再帰反射性を供すると同時に、昼間の照明条件において、それを通して製品の前面からバインダー層 60 中の着色剤が容易に見えるよう十分な光の透過が可能となるように作ることができる。

図 6 において、各々が特に昼間の照明条件において観測者に対して異なる外観を呈する 3 つの別々のセグメント 71、72 及び 73 を有する本発明の他の態様 70 が示されている。この態様において、微小球の単層が、3 つのバインダー層セグメント 81、82 及び 83 を含む着色バインダー層 80 の上に広がっている。バインダー層セグメント 82 に埋め込まれている微小球 76 は、微小球 76 の埋め込まれている部分に反射性金属層 78 を有する。セグメント 71、72 及び 73 のバインダー層セグメント 81、82 及び 83 は、昼間の照明条件下でセグメント 71 及び 73 が互いに異なる外観を有し、且つ、セグメント 72 と異なる外観を有することができるように、それぞれ異なる着色剤を含んでいてよい。例えば、セグメント 71 が蛍光橙色を呈すると同時に、セグメント 73 が蛍光黄色を呈することができる。製品 70 の前面が家具、壁、又は他の物体若しくは表面とこすれた結果による生じる微小球 76 の欠損を隠すために、バインダー層セグメント 82 は、反射性金属層 78 の色と溶け合う又は釣り合うように選ばれた着色剤と配合されてもよい。微小球がこのシートからはずれた場合、微小球 76 の直下の反射性金属層部分も通常はシートからはずれる。バインダー層セグメント 82 の色が反射性金属層 78 の色と釣り合わない場合には、微小球の欠損が目立つようになる。従って、バインダー層セグメント 82 は反射性金属層 78 と釣り合うように着色されていることが好ましくは。

他の態様において、誘電体ミラーを図 6 に示されている態様の反射性材料として使用することができる。誘電体ミラーが反射層として使用される場合には、誘電体ミラーが透明である傾向があるため、そのすぐ下方のバインダー層 82 の色は製品 70 の前面において観測者から見える。従って、誘電体ミラーが反射層として使用された場合には、欠損した微小球はあまり目立たない。昼間の照明条件下で前面から見た場合にアルミニウム又は銀の反射性金属層を用いた製品にセグメント 72 を似せることが望ましい場合には、すぐ下方のバインダー層 82 を灰色に着色することができる。誘電体ミラーは上記定義の通りの「高度の再帰反射性」を供することができるが、反射性金属層はより有効な再帰反射性及びより良好な洗濯耐久性を供するため、反射性金属層がより好ましい。誘電体ミラーは、公知の方法、例えば、蒸着により微小球の背面に適用することができる。マスクを使用して誘電体ミラーを第 1 セグメントの微小球に選択的に適用してよい(下記参照)。このマスクは、誘電体ミラーを構成する分子又は粒子を通さない部分を有し、そのため誘電体は第 2 (第 3、...) セグメント上に蒸着されない。

非常に優れた洗濯耐久性を与えるために、反射性金属層、特にアルミニウム反射層が、米国特許第 5,200,262 号に開示されているバインダー材料と共にバインダー層セグメント 82 に使用される。セグメント 82 は、従って、好ましくは活性水素官能基を有するポリマー材料と 1 種以上のイソシアネート官能性シランカップリング剤(例えば、 $\text{-イソシアナトプロピルトリエトキシ-シラン}$)を含む。好ましくは、反射性金属層の真下に配置されたバインダー層セグメントは、ポリイソシアネート硬化型ポリエステル、1 成分型ポリウレタン、又は 2 成分型ポリウレタンの少なくとも 1 種を含む。

適切なバインダー材料の具体例には、イソシアネート硬化性ポリエステル、例えば、Good year Tire and Rubber Company の Vitel (商標) シリーズのコポリエステル樹脂、及び Bostik Corporation (マサチューセッツ州ミドルトン所在) から販売されているポリエステル樹脂が含まれる。適切なバインダー材料の他の例には、ポリテトラメチレンオキシドグリコール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシを末端基とするポリブタジエン、ポリカ

10

20

30

40

50

プロラクトンポリオール、ポリブチレンオキシドグリコール、及びポリプロピレンオキシドグリコールが含まれる。他の具体例には、Miles Industrial Chemicals (ペンシルヴェニア州ピッツバーグ所在) から販売されているDesmodur (商標) 及びMondur (商標) シリーズの脂肪族及び芳香族ポリイソシアネートが含まれる。

セグメント 8 2 に使用するのに好ましいバインダー層組成物の具体例は以下の成分を含む：

部 数	成 分
100	バインダー材料：メチルエチルケトン／トルエン（1：1重量比）中に溶けた Vitel（商標）VPE-5545（Goodyear製の線状飽和ポリエステル）の固形分50重量％溶液
2.4	バインダー材料：Mondur（商標）CB75、トルエンジイソシアネートの付加物に基づく芳香族ポリイソシアネートの固形分75重量％エチルアセテート溶液（Miles Industrial Chemicals製）
2.0	カップリング剤：Union Carbide（商標）A-1310、γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン
0.2	触媒：ジブチル錫ジラウレート

10

20

好ましくは、バインダー層セグメント 8 2 は、0.1～10重量％、より好ましくは0.5～4重量％のイソシアネート官能性シランカップリング剤を含む。

本発明の他の態様において、反射性金属層の選択領域は、昼間の照明条件では容易に見えないが、光線が再帰反射製品に向けてある角度で当たった場合に夜間の照明条件で非常によく見えるロゴ、数字、文字、又は他の印（indicia）の形態の実質上の潜像（latent image）を有してよい。引用によりここにその開示をここに含めることにする米国特許第4,634,220号、同第4,645,301号、同第4,650,283号、同第4,688,894号、同第4,691,993号、同第4,708,920号、及び同第4,714,656号に開示されているように、金属層の部分の選択的レーザーアブレーションによって、これらの像を高度な再帰反射製のセグメント 5 2、6 2、7 2（図 2、3、4、及び 6）に作ることができる。引用によりここに含めることにする米国特許第3,801,183号に開示されているように、誘電体ミラーを有するセグメントにおいて、誘電体ミラー中の層の配置を変えて再帰反射率を変化させることにより潜像を作ってよい。

30

本発明の再帰反射性製品は、図 7 に示される製品 9 0 を最初に形成することにより製造される。製品 9 0 を形成する際に、キャリアウェブ 9 2 上に微小球 9 6 を部分的に埋め込むことにより微小球の単層が最初に作られる。キャリアウェブ 9 2 はその上に微小球 9 6 を所望の一時的配列で保持する。微小球 9 6 は、キャリアウェブ 9 2 上にできるだけ密に充填されることが好ましく、そしてそれらは任意の常用の方法、例えば、印刷、スクリーニング（screening）、カスケディング（cascading）により、又は熱缶ロールによりそのように配列されてよい。キャリアウェブ 9 2 は、紙シート 9 4 上に熱軟化性ポリマー層 9 3 を含むことができる。キャリアウェブ 9 2 に適する有用なポリマー層 9 3 の例には、ポリ塩化ビニル；ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレン；並びにポリエステル；等が含まれる。キャリアウェブに小球を適用することに関する更なる議論については、米国特許第4,763,985号、同第5,128,804号、及び同第5,200,262号を参照することができ、これらの特許の開示は引用によりここに含めることにする。

40

冷却の際に、ポリマー層 9 3 は微小球 9 6 を所望の配列で保持する。キャリアウェブ 9 2 及び微小球 9 6 の特性に部分的に依存して、所望のキャリアの剥離特性を達成するために選ばれた剥離剤「又は接着促進剤を適用することによりキャリアウェブ 9 2 及び／又は微

50

小球 96 を状態調節することが望ましい。

次いで、微小球 96 の露出部分が突き出ている側のキャリアーウェブ 92 上に反射性金属層 98 を選択的に適用し、再帰反射セグメント 102 を形成する。各微小球 96 の反射性金属層 98 の表面積は、反射性金属層 98 の適用に先立って、キャリアー中に微小球 96 を埋め込む深さを調節することにより部分的に調節することができる。

反射性金属層 98 は、マスク（図示せず）を通して反射性金属を蒸着することにより本発明の方法に従って選択的に適用することができる。マスクは、金属が再帰反射セグメント 104 及び 104' と接触することを妨げ、それ故にこれらのセグメントから金属を除去する必要はない。上記のように、従来の方法では、金属が微小球の表面全体にわたって蒸着され、金属がある領域において保護され、その後、金属は、保護されなかった領域において化学的エッチング技術により除去される。マスクと共に蒸着を使用すると、微小球の埋め込まれた部分の後方に反射性金属を選択的に配置するための実質的にあまり厄介でなく且つ複雑でない方法が提供される。

本発明の方法に使用されるマスクは、結果として得られる再帰反射製品の第 1 セグメントの負の像 (negative image) と同じ形状にされる。このマスクは、蒸着工程時に金属が通る開口部を画定する金属分子を通さない表面を有する。開口部を通過した金属は、キャリアーウェブから突き出ている微小球の部分に直接又は間接的に固定される。図 7 はそのように図示していないが、本発明の方法によると、反射性金属層は、微小球上に直接配置されている必要はない。例えば、反射性金属層と微小球の間にスペースコート層 (space coat layer) が配置されてよい。金属層は微小球の後方に機能的に配置されていればよい。マスクの開口部は本発明の再帰反射製品により表示されることが望ましい縞又は他の形の印に似ていてよい。例えば、図 2 及び 3 に示される製品を製造しようとする場合には、マスクは、蒸発した金属を通さない表面と両側で接するセグメント 32 に似た細長い中央開口部を有する。

蒸着作業は、金属を蒸発させるのに十分高い温度に真空下で加熱された蒸発器内に金属を配置することにより達成される。一般に、真空圧は約 0.133 ~ 1.33 パスカルである。真空中で金属分子又は粒子の流れ又は蒸気を発生させるためにスパッター法を使用してもよい。本明細書において「蒸着 (vapor-coating)」なる用語は、限定するわけではないが、蒸発又はスパッターを含む技術により真空中で金属分子又は粒子の流れを発生させることを意味する。蒸着により発生した分子又は粒子は、その後、微小球の背面に付着する。

金属をセグメント 102 上に蒸着した後に、突き出ている微小球の上方にバインダー層 100 を形成し、図 7 に示される製品 90 を製造することができる。バインダー層 100 は、溶液塗布、フィルム押出、及び溶融吹込繊維蒸着 (melt blown fiberdeposition) のような公知の方法により微小球 96 の上方に形成することができる。

製品 90 を作製した後、本発明に係る再帰反射製品を提供するために、製品 90 から一時的キャリアー 92 を除去してよい。キャリアー 92 を除去するとき、微小球はバインダー層 100 に埋め込まれたままであり、従って、図 3 の製品に似た再帰反射製品が提供される。キャリアーの除去前に、バインダー層 100 は、布帛のような基材又は衣服製品の外面に取り付けられる。他の基材へのバインダー層の固定によって、キャリアーが除去された場合の再帰反射製品の損傷が防止される。

図 2 に示される形態を有する製品を連続法又は回分法を使用して大量に製造することができる。この製品を大量に製造するために、例えば、幅 30 cm x 長さ 50 m の長いキャリアーウェブを微小球の単層を一時的に支持するために使用できる。連続法において、ウェブは望ましくはロールから巻き出される。第 1 セグメントの縞の大きさを画定する多数の細長い開口部を有する少なくとも同様な幅の、例えば幅 1 cm のマスクは、次いで微小球の単層の上方に配置される。支持された微小球の上方の開口部を通して反射性金属層を蒸着し、微小球の突き出ている部分の上方に一連の縞を提供することができる。マスクは除去され、次いで着色バインダー層の突き出ている部分にわたって配置される。得られる製品は、前面に異なる縞を有し、反射性金属層の色及びバインダー層の色を表示する。反射

10

20

30

40

50

性金属層を表示する縞は幅 1 cm であり、バインダー層の色を表示する縞は幅 2 cm である。次いでこの製品を、蒸着された縞に平行にそれらの中間 (1 cm) で切断し、キャリアの除去後に図 2 に示される製品 30 に似た幅 3 cm の再帰反射製品を提供することができる。

このように縞模様の製品を製造する際に、第 1 セグメントの縞は一般に 1 ~ 10 cm、好ましくは 2 ~ 4 cm の幅である。第 2 又は着色セグメントを含む製品全体は一般に 2 ~ 30 cm、好ましくは 4 ~ 12 cm の幅である。得られる製品は一本の金属色の縞を有するが、製品 1 つ当たり 2 本以上の金属蒸着された再帰反射セグメントを共することも本発明の目的に含まれる。例えば、得られる製品を、蒸着された縞の中間で切断し、下方の反射性金属層の色を呈する第 1 セグメントの両側と接する第 2 又は着色セグメントを有する製品を提供することができる。図 6 の構造に似た製品が製造されることが望ましい場合には、3 つの異なるダイを通じて少なくとも 2 種の異なるバインダー層組成物を同時押出し、所望の幅の 3 つのセグメントを共することができる。大きな製品が製造される場合には、個々の縞模様の製品に切断される前に、20 cm 以上の幅、好ましくは 30 cm 以上の幅のウェブ上でそれらを製造することができる。

種々の方法を使用して本発明の再帰反射製品を基材に適用してよい。一つの方法において、この製品のバインダー層は、基礎をなす基材に直接に熱貼合せ (heat laminate) される。代法として、再帰反射製品は、例えばミシン掛けにより基材に機械的に固定されてもよい。しかしながら、ある用途において、バインダー層の背面又は第 2 面に配置された接着剤層の使用により基材にこの製品を固定することが望ましい。接着剤層は、感圧接着剤、熱活性化接着剤、又は紫外線活性化接着剤であってもよい。接着剤中に臭化ピフェノール (例えば、デカブプロモジフェニルオキシド、Saytex (商標) 102E (ルイジアナ州パトナールージュ所在の Ethyl Corporation)) のような難燃剤を加えることができる。

再帰反射製品が適用される基材は、その再帰反射製品を固定することができるものであればいずれであってもよい。往々にして基材は、衣服がその通常の向きで人に着用された場合に再帰反射製品が露呈されるように、衣服製品の外面であるか、外面になるものである。基材は、例えば、綿布帛のような織布又は不織布；ナイロン樹脂、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ゴムを含むポリマー層；なめし革；等であることができる。本発明に使用するのに一つの好ましい基材は、難燃剤で処理されたポリエステルナイロントリコットメリヤス生地である。基材は、自動車の車体、貨物トレーラーの壁、又はヘルメットの表面のような硬質金属面であってもよい。本発明の再帰反射製品は、しかしながら、衣服の表面に広げられた場合に特に都合よい。なぜなら、高度に再帰反射性のセグメントはこの製品と統一体を成し、従って洗濯又は他の同様な過酷な工程の間に離層することがないからである。

図 8 は、衣服製品の例である再帰反射性製品 111 を露呈している安全ベスト 110 を示しており、再帰反射製品 111 は、着色セグメント 114 及び 114' と両側で接している高度に再帰反射性のセグメント 112 を有する。安全ベスト 110 は例示のために選ばれたものであるが、本発明の衣服製品は、人により着用又は携帯されるような大きさ及び形状に作られた選択可能な成形品であって、その外面に再帰反射製品を表示するものである (及びそのようなものと定義される)。本発明に係る再帰反射製品を表示する衣服製品の他の例には、シャツ、セーター、上着、コート、パンツ、靴、靴下、手袋、ベルト、帽子、スーツ、ワンピースの衣服、バッグ及びバックパック、ヘルメット等が含まれる。本発明の他の利点及び特性を以下の実施例により更に説明する。しかしながら、実施例はこの目的を果たすが、特定の添加剤及び使用量並びに他の条件及び詳細は、本発明の範囲を著しく限定するものであると解釈されるべきではないことが理解されるべきである。

実施例

実施例 1

100 ~ 140 にキャリアーを加熱し、次いで加熱されたウェブ上に微小球を滝のように落とすことによりポリエチレンの表面に部分的且つ一時的に埋め込まれた同じ広がりをもつ透明ガラス微小球の単層を有するポリエチレンの熱軟化性層で、紙シートを含む幅 3

10

20

30

40

50

0 cmのキャリアーウェブを被覆した。ウェブの長手方向に沿って、幅5 cmの未蒸着領域により隔てられた一連の4本の平行な幅1.9 cmの金属縞を与える開口部を有するマスクを通してアルミニウムを部分的に埋め込まれた微小球の突き出ている部分に蒸着した。蒸着されたアルミニウムの縞及び未蒸着領域を含む面全体を以下の成分から基本的になる蛍光バインダー溶液の層でコーティングした：

成分	重量部	
メチルイソブチルケトン	13.6	
Dayglo (商標) T14、Fire Orange 蛍光顔料	5.4	
Dayglo (商標) GT15、Orange Blaze 蛍光顔料	8.1	
メチルエチルケトン	15.3	10
トルエン	15.7	
Vitel (商標) -VPE 5545	31.6	
Vitel (商標) -VPE 5843	3.3	
Z-6040 (シラン)	2.0	
(ミシガン州ミッドランド所在のDow Chemical)		
Mondur (商標) CB-75	5.0	

次いで、このバインダー層を以下の成分を含む接着剤層 (未乾燥塗膜厚さ0.23 mm又は9ミル) でコーティングした：

成分	重量部	
メチルエチルケトン	20.8	20
ジアセトンアルコール	28.2	
Saytex (商標) 102E、難燃剤	7.1	
Estane (商標) 5703	14.3	
酸化アンチモン	4.3	
酸化チタン	23.3	
Mondur (商標) CB-75	2.0	

次いで、難燃性トリコット布帛を上記再帰反射シートの接着剤層に貼り合わせた。次いでキャリアーウェブを剥がし、ガラス微小球の単層の予め埋め込まれた表面を露出させた。次いで、再帰反射シートを切断し、図2及び3に示される態様に似た幅6.9 cmの再帰反射縞とした。

実施例 2

100 ~ 140 にキャリアーを加熱し、次いで加熱されたウェブ上に微小球を滝のように落とすことによりポリエチレンの表面に部分的且つ一時的に埋め込まれた同じ広がりをもつ透明ガラス微小球の単層を有するポリエチレンの熱軟化性層で、紙シートを含む幅30 cmのキャリアーウェブを被覆した。Binghamの米国特許第3,700,305号に教示されているように、異なる再帰反射文字を有する一連の誘電体の薄い層によりガラス微小球の突き出ている部分を連続的に蒸着した。ガラス微小球の表面に最初に適用された蒸着誘電体層は、1.35 ~ 1.39の屈折率を有するクライオライト (Na_3AlF_6) であった。第2番目の蒸着誘電体層は、約2.35の屈折率を有する硫化亜鉛 (ZnS) であった。双方の誘電体層は、可視光スペクトルの中央の光の波長の約4分の1に対応する135 ~ 140 ナノメートル (nm) の厚さを有していた。次いで、硫化亜鉛でコーティングされた表面に、ウェブの長手方向に沿って幅5 cmの未蒸着領域により隔てられた一連の幅2.9 cmの縞が供されるようにマスクを通してアルミニウムを蒸着した。硫化亜鉛層が露出したままの蒸着されたアルミニウムの縞及びその間にある未蒸着領域を含む面全体に、以下の成分を含む蛍光バインダー溶液をコーティングした：

成分	重量部	
メチルイソブチルケトン	13.6	
Dayglo (商標) T14、Fire Orange 蛍光顔料	5.4	
Dayglo (商標) GT15、Orange Blaze 蛍光顔料	8.1	
メチルエチルケトン	15.3	50

トルエン	15.7
Vitel (商標) -VPE 5545	31.6
Vitel (商標) -VPE 5843	3.3
Z-6040シラン	2.0
Mondur (商標) CB-75	5.0

次いで、難燃性トリコット布帛を以下の成分を含む接着剤（未乾燥塗膜厚さ225マイクロメートル）でコーティングした：

<u>成分</u>	<u>重量部</u>	
メチルエチルケトン	20.8	
ジアセトンアルコール	28.2	10
Saytex (商標) 102E、難燃剤	7.1	
Estane (商標) 5703	14.3	
酸化アンチモン	4.3	
酸化チタン	23.3	
Mondur (商標) CB-75イソシアネート	2.0	

次いで、接着剤でコーティングされた布帛を、微小球の反対側に配置された接着剤を有する上記シートのバインダー層に貼り合わせた。キャリアーを剥がし、ガラス微小球の単層の予め埋め込まれた表面を露出させた。

得られた再帰反射シートを、その後の衣服製品への取り付けのため切断し、所望の幅及び長さのストリップに形を整えることができた。 20

実施例3

この例は、図6に示されるような3層のバインダー層接着剤を有する縞模様のある再帰反射シートがどのように作製されるかを例示する。

ガラス微小球の単層をその中に有するキャリアーウェブに、実施例2に記述したようにアルミニウムを蒸着した。バインダー層を形成する溶液を二層押出被覆用ダイを通して塗布した。キャピティー本体の内側にシムを配置することにより押出被覆用ダイの各々片方をマスクし、良好に画定された縞状に前記溶液を塗布した。2つのキャピティーのシムは、2つのうちの他方が負及び正であったため、2種の塗膜の組合せは異なる色からなる連続塗膜を形成した。前記シムは、色の重なり又は2種の色の間にとぎれが生じないように構成されていた。また、前記シムは、塗膜が蒸着層の縞に重ならないように構成されていた 30

前記第一の方は、灰色バインダー溶液をアルミニウム蒸着層の上部に直接塗布し、そしてもう一方は、蒸着層がない部分に蛍光黄色バインダー溶液を塗布した。これらの溶液を175マイクロメートルの厚さで塗布し、次いで乾燥させた。灰色バインダー溶液は以下の組成を有していた：

<u>成分</u>	<u>重量部</u>	
Vitel (商標) VPE 5545	46.67	
メチルエチルケトン	29.77	
トルエン	23.33	
Zapon黒色染料 (ニュージャージー州クリフトン所在のBASF)	0.047	40
ジブチル錫ジラウレート	0.186	
A-1310シラン	2.0	
Mondur (商標) CB-75	4.72	

蛍光黄色バインダー溶液は以下の組成を有していた：

<u>成分</u>	<u>重量部</u>	
メチルイソブチルケトン	9.5	
メチルエチルケトン	19.3	
トルエン	19.3	
Vitel (商標) VPE 5545	38.6	
Vitel (商標) VPE 5833	3.8	50

Z-6040シラン 2.0
 Mondur (商標) CB-75 5.0

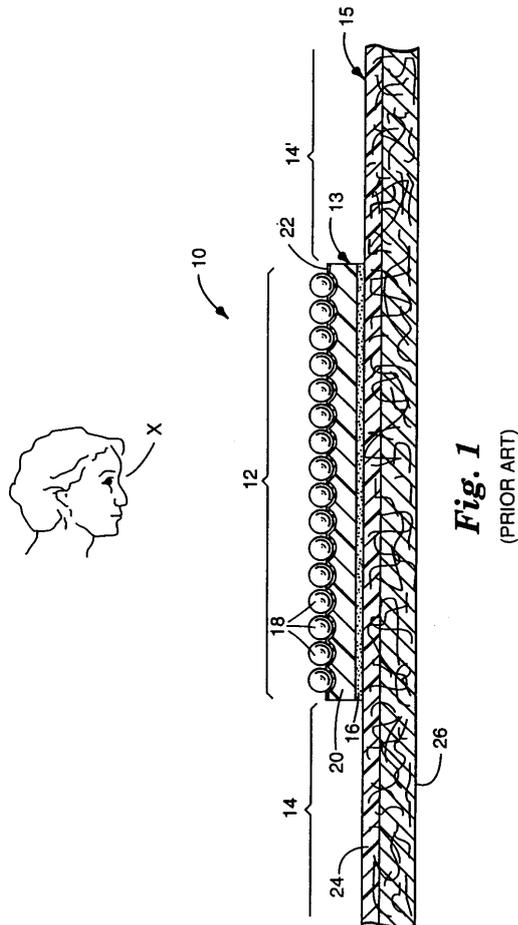
次いで、この縞模様のコーティング層に225マイクロメートルの以下の成分を含む未乾燥接着剤層をコーティングした：

成分	重量部
メチルエチルケトン	20.8
ジアセトンアルコール	28.2
Saytex (商標) 102E	7.1
Estane (商標) 5703	14.3
酸化アンチモン	4.3
酸化チタン	23.3
Mondur (商標) CB-75	2.0

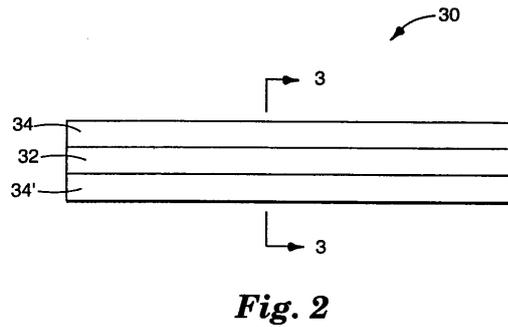
次いで、難燃性トリコットを接着剤層に貼り合わせた。次いで、キャリアを剥がし、ガラス微小球の単層が予め埋め込まれた表面を露出させた。次いで、図6の態様に似た断面を有する幅6.9cmのストリップに切断した。

本発明の範囲及び真意から逸脱することなく本発明の種々の改良及び変更が当業者により明らかになるであろう。従って、本発明は、上記記載に限定されるべきでなく、以下の請求の範囲に記載の限定及びそれらと同等なものにより解釈されるべきである。

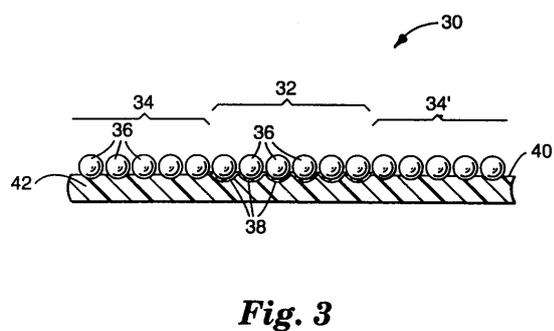
【図1】



【図2】



【図3】



【 図 4 】

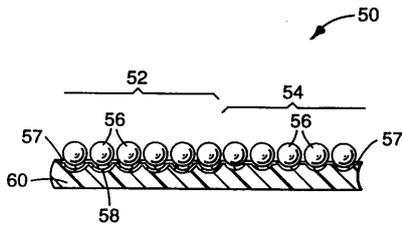


Fig. 4

【 図 5 】

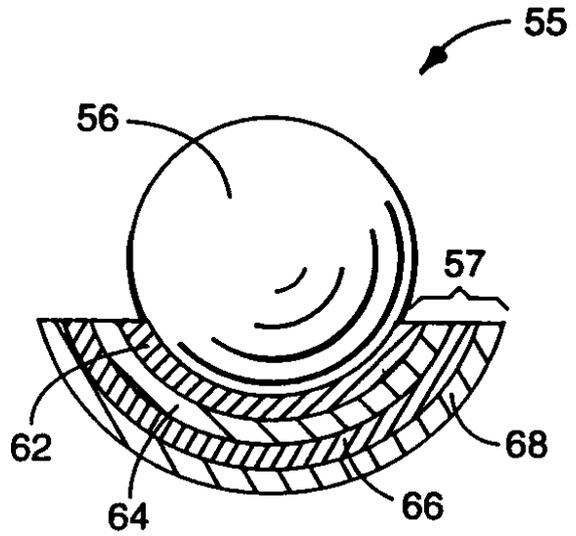


Fig. 5

【 図 6 】

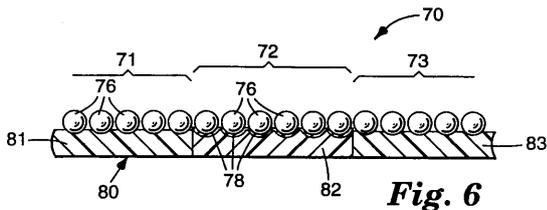


Fig. 6

【 図 7 】

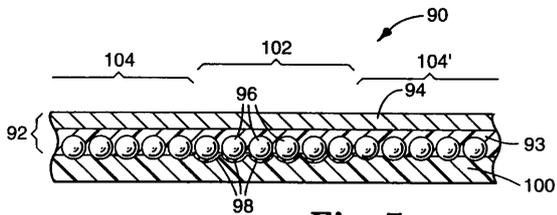


Fig. 7

【 図 8 】

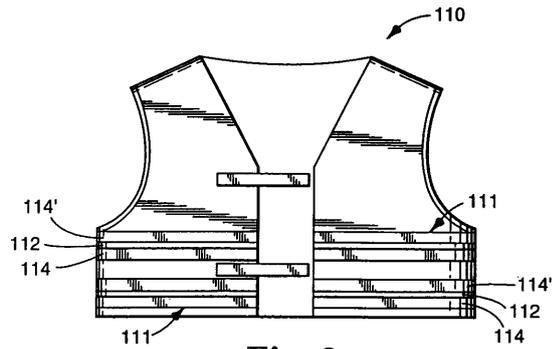


Fig. 8

フロントページの続き

- (72)発明者 ライトル, ベラ エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)
- (72)発明者 ビリングスリー, ブリットン ジー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)

合議体

審判長 江塚 政弘
審判官 日夏 貴史
審判官 森林 克郎

- (56)参考文献 実開昭50-154747(JP, U)
特開平6-160615(JP, A)
特開昭62-62301(JP, A)
特開昭60-128401(JP, A)
特開昭53-129595(JP, A)