

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4584938号  
(P4584938)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月10日(2010.9.10)

(51) Int.Cl.

F I

E O 1 F 9/08 (2006.01)

E O 1 F 9/08

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-551158 (P2006-551158)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成17年1月11日 (2005.1.11)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2007-522362 (P2007-522362A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成19年8月9日 (2007.8.9)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/001076		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02005/073468		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成17年8月11日 (2005.8.11)		ム センター
審査請求日	平成19年8月22日 (2007.8.22)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	10/761,533		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成16年1月21日 (2004.1.21)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	10/761,770	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成16年1月21日 (2004.1.21)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再帰反射要素および物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダーに部分的に埋め込まれた複数の再帰反射要素を含む舗道マーキングであって、前記再帰反射要素が、再帰反射シートを含む露出した外側視認面と、前記視認面の下にある、収縮フィルム層を含む層とを含む舗道マーキング。

【請求項 2】

再帰反射シートを含む露出した外側視認面と、視認面下にある、収縮フィルム層を含む層とを含む再帰反射要素。

【請求項 3】

バインダーに少なくとも部分的に埋め込まれている請求項 2 に記載の再帰反射要素を含む再帰反射物品であって、サイン、テープ、個人用安全服および交通装置からなる群より選択される再帰反射物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再帰反射要素、再帰反射要素を含む舗道マーキングおよび再帰反射シートのような再帰反射物品、再帰反射要素の製造方法、ラミネート、ならびにかかる再帰反射物品の使用方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

道路に沿って移動するドライバーを誘導し、指示するために舗道マーキングを用いることは周知である。舗道マーキングは、ドライバーが夜間にマーキングを見ることができるように一般的に再帰反射性である。再帰反射性とは、表面に入射した光が反射して、入射ビームの大半が、その源へ向かって戻る機構のことである。一般的な再帰反射舗道マーキングは、顔料塗料に部分的に埋め込まれたガラスまたはガラス - セラミック微小球を含む。舗道マーキングの表面が濡れると、微小球は水でコートされ、これが再帰反射性を減じる。

#### 【 0 0 0 3 】

様々な再帰反射要素または凝集体が舗道マーキングを用いる業界において記載されてきた。

10

#### 【 0 0 0 4 】

例えば、米国特許第 3 , 4 1 8 , 8 9 6 号明細書 ( 要約書 ) には、上および下面が平坦で、垂直側壁に部分的に埋め込まれた複数の小さなガラス球によりカバーされた垂直側壁を有し、平坦面の幅が、要素の厚さの少なくとも 2 倍で、 $1/8 \sim 1/2$  インチの厚さで、幅は 1 インチを超えない、反射要素が記載されている。反射要素は、特に雨のときの夜の再帰反射性を改善するために反射マーカに組み込むことができる。要素は、溶剤フリーのホットスプレー液体バインダーに組み込むことができる。

#### 【 0 0 0 5 】

他の例を挙げると、米国特許第 5 , 7 5 0 , 1 9 1 号明細書にはプロセスが記載されており、再帰反射要素が提供されている。再帰反射要素を作成するプロセスは、( a ) 光学要素の土台と、熱可塑性材料を含む 1 つ以上のコア要素とを組み合わせる工程と、( b ) 光学要素とコア要素の組み合わせを十分な時間にわたって、十分な温度で攪拌して、光学要素をコア要素にコートして、再帰反射要素を形成する工程とを含む。

20

#### 【 0 0 0 6 】

他の例を挙げると、米国特許第 6 , 2 4 7 , 8 1 8 号明細書には、乾燥または湿潤条件下で再帰反射性である再帰反射要素を製造する方法が教示されている。その方法は、光学要素および / または滑り防止粒子を選択した表面に配置する手段を提供する。

#### 【 0 0 0 7 】

様々な再帰反射要素が明らかになっているが、業界では、製造効率の改善した、かつ / または性能の改善した他の再帰反射要素が有利であることが分かっている。

30

#### 【 発明の開示 】

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 8 】

一実施形態において、本発明は、バインダーに部分的に埋め込まれた複数の再帰反射要素を含む舗道マーキングに関する。他の実施形態において、本発明は再帰反射要素に関する。更に他の実施形態において、本発明は、バインダーに少なくとも部分的に埋め込まれた本発明の再帰反射要素を含むサイン、テープ、交通装置および個人用安全服のような再帰反射物品に関する。

#### 【 0 0 0 9 】

一態様において、本発明は、再帰反射シートを含む露出した外側視認層と、視認面下にある、収縮フィルム層を含む層とを有する再帰反射要素を開示している。

40

#### 【 0 0 1 0 】

他の態様において、本発明は、視認面と対向面とを有する再帰反射シートと、シートの対向面の下に配置された ( 例えば、結合された ) 収縮可能層とを含むラミネートを開示している。かかるラミネートは、本発明の再帰反射要素を形成するための中間体として有用である。

#### 【 0 0 1 1 】

他の実施形態において、本発明は再帰反射要素の製造方法に関する。

#### 【 0 0 1 2 】

他の実施形態において、本発明は、本発明の再帰反射要素の使用方法に関する。

50

## 【 0 0 1 3 】

これらの各実施形態について、再帰反射要素の少なくとも一部の断面が、少なくとも1つのコイルの形状、または実質的に円形形状の再帰反射シートの端部を含んでもよい。再帰反射要素は、外径が約0.5mm~4mmであるのが好ましい。再帰反射要素の少なくとも一部は、実質的に中実のコアを含んでもよい。コアは、収縮フィルム、フィラメント、ポリマー材料（例えば、フィルム）およびこれらの組み合わせを含んでもよい。再帰反射シートは、露出レンズまたは密閉レンズシートであってもよい。再帰反射要素およびシートは、ガラス微小球、ガラス-セラミック微小球およびキューブコーナ要素のような光学要素を含む。光学要素は、再帰反射シートの視認面のポリマー層に少なくとも部分的に埋め込まれている。光学要素層は、予め形成された再帰反射シートとして提供されるのが好ましい。

10

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 4 】

本発明の再帰反射要素は、再帰反射シート、特に舗装マーキングのような様々な再帰反射製品または物品を製造するのに用いることができる。図1を参照すると、例示的な再帰反射物品100は、バインダー層150と、反射要素の少なくとも一部が表面に露出するように、バインダー表面に少なくとも部分的に埋め込まれた多数の再帰反射要素170と、を含む。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の再帰反射物品（例えば、舗道マーキング）は、新規な再帰反射要素を含む。図2を参照すると、例示的な再帰反射要素200は、通常、要素330の第1の寸法（すなわち、長さ）と断面寸法220（すなわち、幅）の周囲に露出面210を有するものと定義することができる。本発明の再帰反射要素は、要素の第1の寸法（すなわち、長さ）の周囲の露出面は、光学要素230、すなわち、再帰反射シートの視認面で実質的にカバーされているという一般的な特徴を共有している。

20

## 【 0 0 1 6 】

本発明の再帰反射要素は、予め形成された再帰反射シートから作成されるのが好ましい。様々な公知の再帰反射シートを用いてよい。かかる再帰反射シートは、再帰反射体のみでもよいし、トップコートと組み合わせた後にのみ再帰反射性を与えるものであってもよい。再帰反射性シートの2つの最も一般的なタイプは微小球ベースのシートおよびキューブコーナベースのシートである。通常、再帰反射シートは、ポリマー層に少なくとも部分的に埋め込まれた光学要素を含む2つの主面、すなわち、非視認面と視認面とを有する実質的に平らなものである。キューブコーナ要素およびガラスまたはガラス-セラミック微小球が最も一般的な光学要素であるが、光学要素が独立または拡散反射コアと組み合わせると光を反射するのであれば顆粒、フレーク、繊維等を用いてもよい。

30

## 【 0 0 1 7 】

例証の再帰反射要素の断面図および/または端面図を示す図2、図3aおよび3bに図示したようなある実施形態において、再帰反射要素は、（すなわち、長手方向に沿って）それ自体に巻き付けた再帰反射シートを含む。本明細書で用いるコイルとは、間のポリマー層に埋め込まれた光学要素の連続層を有する少なくとも2つの同心円部分を有するものを言う。3bの場合には、再帰反射シートの両端（すなわち、長さに沿って）がコイル巻きされている。3cの場合には、再帰反射シートの対向端が重なっている。これらの各実施形態は、要素の内側部分が、少なくとも1層の光学要素を含むという共通の特徴を共有している。光学要素の内側層が再帰反射シートにより提供されているため、光学要素の層は、再帰反射要素の内側全体に分散ではなく離散している。従って、内側部分の内部は、光学要素のない層に近接する光学要素の離散した連続層である。本発明の再帰反射要素の外側面層（すなわち、光学要素を含む層）が摩耗のために擦り減って剥がれると、要素はもはや再帰反射性ではない。しかしながら、最終的に、コイル巻きした、または重なった光学層を有する再帰反射要素は、要素のコア内の光学要素の続く層まで擦り減ると、再び再帰反射性となる。あるいは、図3dに示すように、再帰反射シートの端部は、任意で小

40

50

さなギャップを介して互いに接触する。しかしながら、それに関わらず、本発明の再帰反射要素の視認面は、光学要素で実質的にカバーされている。

#### 【0018】

本発明の再帰反射物品の性能は、様々な技術により評価することができる。一般的に、舗道マーキングは、 $88.76$ 度の入口角および $1.05$ 度の観測角を用いてASTM E1710、ASTM E2176-01およびASTM E2177-01に記載された通りにして、再帰反射輝度( $R_L$ )係数を求めることにより評価する。 $R_L$ は、舗道マーキングを乾燥または湿潤させて求めることができる。「新しい」舗道マーキングの場合には、湿潤反射率は、石鹼水を用いて求める。石鹼を添加すると、水の表面張力が減じて、舗道マーキングの風化がシミュレートされる。舗道マーキングの表面張力は、酸化したり、擦り減る等により増加するためである。

10

#### 【0019】

ある好ましい実施形態において、再帰反射物品(例えば、舗道マーキング)は、匹敵する $R_L$ を示すが、全体に用いる再帰反射シートが少ないため、かなりの費用効果があると考えられる。例えば、舗道マーキングにおいて、全視認面は、再帰反射シートからなることが多い。これに対して、本発明の再帰反射要素が、1平方センチメートル当たり約1個の要素の平均占有率で提供されると、再帰反射シートの量の面積基準で僅か約14%しか用いない。

#### 【0020】

要素のサイズが大きい、または面積当たり複数の再帰反射要素を提供する(例えば、1平方センチメートル当たり2個以上の要素)他の実施形態については、用いた再帰反射シートの量は、視認面全体に再帰反射シートを含む物品に比べて、面積基準で20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%および更に100%以上であってもよい。

20

#### 【0021】

他の好ましい実施形態において、本発明の再帰反射要素は、改善された再帰反射特性、例えば、高い $R_L$ 値を与える。例えば、露出レンズタイプの再帰反射シートまたは光学層を提供すると、乾燥した再帰反射性を改善することができる。ある実施形態において、乾燥時の $R_L$ 値は、少なくとも $2000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、少なくとも $2500\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、少なくとも $3000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、および少なくとも $3500\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ である。意外にも、ある実施形態において、乾燥時の $R_L$ 値は、少なくとも $4000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、少なくとも $5000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、更に少なくとも $6000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ である。他の実施形態において、湿潤反射率(すなわち、石鹼により表面張力を減少させる)は改善され、少なくとも $1500\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、少なくとも $2000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、少なくとも $2500\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ 、および少なくとも $3000\text{ mcd/m}^2/\text{ルクス}$ である。最良の湿潤および乾燥再帰反射輝度は、第1の要素が乾燥再帰反射性を与え、第2の要素が湿潤再帰反射性を与える再帰反射要素の組み合わせを用いることにより得ることができる。最良の湿潤および乾燥再帰反射輝度はまた、湿潤時と乾燥時に、高い $R_L$ 値の組み合わせを有する再帰反射要素を用いることにより得ることもできる。例えば、再帰反射要素は、乾燥時の前述した $R_L$ 値のいずれかと組み合わせで乾燥時の前述した $R_L$ 値のいずれかとを組み合わせたものを有することができる。

30

40

#### 【0022】

再帰反射要素は、様々な好適な方法により簡単に作成することができ、少なくともいくつかを連続処理のために修正することができる。

#### 【0023】

本発明の再帰反射要素を製造する一つの方法は、(a)(i)視認面411と対向(すなわち、非視認)面412とを有する再帰反射シート410と、(ii)シートの非視認面に配置された収縮可能層420とを含む図4のラミネート400を提供し、(b)フィルム層を収縮することを含む。これは一般的に、再帰反射シートの非視認面を収縮可能フ

50

フィルム層に取り付ける（永久的に）ことによりなされる。あるいは、再帰反射シートは、収縮可能フィルム層で製造可能である。収縮可能フィルム層を、シート全体または再帰反射シートのロール全体に取り付けてから、ラミネートを所望のサイズに切断するのが便利である。例えば、シートは、複数のストリップに切断することができ、ストリップの幅は、再帰反射要素（すなわち、収縮後）の最終的な周縁またはコイル巻きした断面（すなわち、幅）に対応している。ストリップの長さは、再帰反射要素の長さに対応していてもよい。しかしながら、あるいは、ストリップの長さは、1つ以上（すなわち、連続した）コイルまたは管形ストランドが形成されるようかなり長いものであってもよく、これは後に離散した再帰反射要素へと切断される。

【0024】

一般的に、収縮可能フィルムは、単一の方法に収縮する。収縮方向に垂直なシートの端部は一般的に互いに丸まって、図2および図3a～3dに示すように円形断面か、コイル巻かれた断面を形成する。

【0025】

あるいは、2方向以上に収縮するフィルムもまた好適に用いられる。この態様について、再帰反射収縮ラミネートは、収縮前に、一般的に所望の寸法（すなわち、長さ、幅および形状）の片へと切断される。

【0026】

全片が実質的に同じサイズおよび形状となるように、再帰反射シートを片へと切断また打ち抜いてもよい。あるいは、シートは、様々な異なるサイズおよび形状を与える不規則なやり方で切断してもよい。収縮可能フィルム層の指向性収縮成分と組み合わせて再帰反射シート片の初期形状に応じて、得られる再帰反射要素は、様々な規則および不規則形状を有することができる。例えば、再帰反射要素は、実質的に円柱形および枕、立方体等の形状であってもよい。

【0027】

様々な収縮可能フィルム材料が知られている。ここで用いる「収縮可能フィルム」および「収縮可能層」とは、弾性記憶を有するために少なくとも1つの方向に減少可能なポリマー組成物のことを指す。主に、2つのタイプの収縮可能フィルムがある。第1のタイプは、周囲温度でエラストマーであるポリマーフィルムである。かかるフィルムは、機械的に伸張して、再帰反射シートの非視認面に結合することができる。代表例としては、ラテックス、ゴム、ニトリルゴムおよびスチレン-イソプレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンおよびスチレン-エチレン/ブチレン-スチレン（例えば、「クラトン（Kraton）」という商品名でシェル（Shell）より市販されているもの）のような熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0028】

第2のタイプは、まずポリマー材料を所望の形状に押出す、またはその他成形することにより弾性記憶が付与されたポリマーフィルムである。ポリマーを、高エネルギー放射線、例えば、電子ビームに露光することにより架橋する、または架橋した材料の特性を与える。架橋は、紫外線に露光する、または、ポリオレフィンを用いるときは、化学的手段、例えば、過酸化剤により行う。架橋したポリマー材料を、加熱および変形し（例えば、少なくとも1つの方向に伸張し）、急冷またはその他好適な冷却によりその状況、あるいはそれにかわる状況で固定する。同プロセスは、ポリマーを変形するのにより大きな力を使うことにより融点より低くして行うことができる。変形した材料は、回復させるのに十分な高温、ポリエチレンの場合には約250°Fに露出するまでほぼ無期限にその形状を維持する。かかる材料はまた、熱収縮フィルムおよび熱回復フィルムとも呼ばれる。有用な熱収縮材料は、一般的に、紫外線および酸化分解に対して安定化させてあるポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート）またはポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデンをはじめとする半結晶架橋ポリマーから構成されるがこれらに限られるものではない。弾性記憶の特性はまた、結晶融点より高い温度でポリマーに相当の

10

20

30

40

50

強度を与えるのに十分な高分子量を有する架橋ポリマー（例えば、ポリオレフィンおよびビニルポリマー）の特性を有する材料にも付与される。非結晶ポリマー（例えば、ネオプレン）と、半結晶ポリマー（例えば、ポリエチレン）のブレンドもまた熱収縮材料として有用である。大幅に分解することなく放射線により架橋されるポリエチレンとその他のポリマーの場合には、ウェブ処理および架橋化学を精密に制御するために電子ビーム架橋が非常に望ましい。放射線架橋材料は、線量/モジュラス応答および強化および熱導電性を増大するためのカーボンブラックの充填を促すために、任意でプロラド（pro-rad）（多官能性アクリレートまたはアリルモノマー）を含有する。かかる材料の配向は、一般的に、押出しおよび架橋工程に従い、組成物の結晶融点より高い温度で行われる。材料を伸張状態で冷却すると、配向は適所に固定される。通常、直径の変化に対応するには、直線 1 インチ当たり約 15 ポンドまでの回復力で約 8 までの伸張比が可能であり、伸張比および架橋密度により制御することができる。

10

#### 【0029】

コイル巻きした、または円形断面の再帰反射要素を得るには、収縮可能（例えば、フィルム）層の回復力が、再帰反射シートを含有するラミネートの曲げ強度より大きい。回復力は、弾性記憶と、収縮可能（例えば、フィルム）層の厚さの両方の関数である。収縮可能（例えば、フィルム）層は、好ましくは、ラミネートの少なくとも 1 つの寸法において少なくとも約 5 % 収縮する。一般的に、収縮量は約 25 % までである。収縮可能フィルムの大量の回復エネルギーが吸収されるため、収縮可能（例えば、フィルム）層が、再帰反射シートに結合する前、かなり高度の収縮を単独で有するのが一般的である。例えば、非拘束（すなわち、結合前）の収縮可能フィルムは 150 %、200 %、250 % 等収縮する。一般的に、結合されていない収縮可能フィルムの収縮は約 500 % 以下である。従って、間が任意の程度収縮している収縮可能フィルム層を有用に用いることができる。より密にコイル巻きされた（例えば、実質的に固体の）再帰反射要素を得るには、低い曲げ強度の再帰反射シートと組み合わせでより高い収縮力（パーセンテージおよび厚さ）が好ましい。出願人は、トップコートが存在により、再帰反射シートの曲げ強度が増大できることを知見した。従って、かかるトップコートが存在するときは、トップコートは、ラミネートの収縮後に提供されるのが好ましい。収縮可能フィルムは一般的に連続しているものの、不連続フィルムもまた有用に用いられる。例えば、収縮可能フィルム材料またはエラストマーランドのストリップを再帰反射シートに結合してもよい。

20

30

#### 【0030】

再帰反射シートまたはその片の寸法に応じて、収縮可能フィルム層は、再帰反射シートを所望の寸法（例えば、ストリップ）に切断する前か後に結合される。収縮可能フィルムは、（例えば、感圧）接着剤、ヒートラミネーション、化学グラフト、無線周波溶接、シートの非視認面への収縮可能フィルム層の押出し、収縮可能フィルム層とシートのバックキング層の共押出しおよびこれらの組み合わせによる等、任意の好適なやり方で非視認面に取り付けることができる。

#### 【0031】

収縮可能フィルムを非視認面に取り付けるのに様々な公知の接着組成物が好適である。接着剤が、熱収縮プロセス中に大幅に流れないように、十分に架橋される、または粘性であれば、ホットメルトおよび熱活性接着組成物を用いて、熱収縮フィルムを結合することができる。伸張したエラストマーフィルムの結合の場合には、接着剤の適用温度は、エラストマーフィルムの熔融温度より低いのが好ましい。熱収縮フィルムを再帰反射シートの非視認面に結合するのに好ましい接着組成物は、感圧接着組成物である。感圧接着剤は、通常、天然ゴム、合成ゴム、ブロックコポリマー、ポリビニルエーテル、アクリル樹脂、ポリアルファオレフィン、シリコンおよび少なくとも 1 種類の粘着付与材と組み合わせたこれらの混合物のようなベースポリマーから構成される。様々な感圧接着剤は、例えば、米国特許第 6,632,522 号明細書に記載されている。米国特許第 6,677,030 号明細書および同第 5,804,610 号明細書に記載されているような高分子量アクリル系接着剤およびゴム（天然および合成）系接着剤は、ポリオレフィンから構成された

40

50

熱収縮フィルムに対して適正な接着力を示す傾向がある。

【 0 0 3 2 】

接着結合の代わりに、またはこれに加えて、熱収縮フィルムの表面は、米国特許第 4 , 5 6 3 , 3 8 8 号明細書に記載されているような表面コーティングを提供することにより化学的にグラフトされていてもよい。これは、熱収縮フィルムの表面の少なくとも一部を、アクリル酸、メタクリル酸およびそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、立体非障害第 3 級アルキルアクリルアミドおよびメタクリルアミド、アルキル基に 3 個以下の炭素原子を有する第 2 級アルキルアクリルアミドおよびメタクリルアミド、ならびに N - ビニルピロリドンからなる群より選択される少なくとも 1 種類のモノマーでグラフト重合することにより実施される。グラフト重合は、熱収縮フィルムの望ましい部分を、少なくとも 1 種類の上記のモノマーを含む組成物でコーティングし、コートした部分をイオン化放射線、例えば、電子ビーム放射線で照射することにより実施するのが好ましい。好ましいコーティングは、多量の N , N - ジメチルアクリルアミド ( D M M A )、少量のポリアクリレート、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート ( T M P T A ) と、任意で微量の界面活性剤および酸または鉱物連鎖移動剤、例えば、硝酸または銀、銅等の塩を含む。コーティングは、例えば、ファインローレットグラビアコートを利用して、熱収縮フィルムに適用し、電子ビームにより薄いフィルムとして照射することができる。コーティングは、ラミネートの曲げ強度を実質的に増大せず、伸張したときに別個の部分に分解しないよう一般的に薄い (例えば、約 1 ミル)。エチレンメタクリル酸 ( E M M A ) バッキング層が存在するとき等、再帰反射シートの非視認面が酸含有ポリマーを含むときは、収縮可能フィルムへのグラフト重合が特に好適である。アクリレートモノマー (例えば、D M A ) の薄いコーティングと直接反応して、当該の官能基 (例えば、アミン) を収縮可能フィルム面に共有結合できるイオン化エネルギー (例えば、電子ビーム) を用いてフリーラジカルを収縮可能フィルム面に生成してもよい。再帰反射シートバッキング (例えば、E M M A バッキング) の非視認面を、ラミネートを収縮させる収縮可能フィルムの通常の融点より低い、フィルム面を良好に濡らすのに十分に高い温度で収縮可能フィルムにラミネートするとき、十分に強いイオン引力が生じて、収縮プロセス中結合を維持し、再帰反射シート面を平滑に (すなわち、接着剤のフローによりしわがない) 保持する傾向も有している。

【 0 0 3 3 】

公知の屋外耐久性のために好ましい接着剤としては、隆起舗道マーカおよび舗道マーキングテープに用いるのに好適なものが挙げられる。例えば、接着剤は、米国特許第 5 , 9 0 6 , 8 8 9 号明細書、国際公開第 9 8 / 2 4 9 7 8 号パンフレットおよび米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 0 9 1 8 1 5 号明細書に記載されているような天然ゴム、ポリブタジエンまたはアクリルポリマーおよび粘着付与剤を含む。

【 0 0 3 4 】

再帰反射シートの非視認面を、静的または連続方法により、収縮可能 (すなわち、フィルム) 層にヒートラミネートしてもよい。ヒートラミネーションには、通常、熱、時間および圧力が係る。ある静的ヒートラミネーション方法には、再帰反射シートの非視認面と収縮可能 (すなわち、フィルム) 層を接触させて、加熱したプラテンプレスにてラミネートすることが含まれる。連続方法においては、フィルム層とシートを、一組の駆動ニップロールに通過させることにより合わせてラミネートする。例えば、再帰反射シートと収縮可能 (すなわち、フィルム) 層は、一組の鋼および/またはゴムコートニップロールに通過させてもよい。ヒートラミネーション中、結合させるためにニップロールの一方または両方を加熱することができる。ラミネーションプロセスで用いる条件は、互いにラミネートされるフィルムの種類に応じて異なる。例えば、直鎖低密度ポリエチレン ( L L D P E ) のような比較的軟化点のフィルムは、一般的に、1 8 0 ° F ~ 3 3 0 ° F の範囲の温度でヒートラミネートされる。ポリエチレンテレフタレート、高密度ポリエチレンおよびポリプロピレンのようなその他材料は、一般的に、約 3 3 0 ° F 以上のような高温でヒートラミネートされる。

## 【 0 0 3 5 】

本発明の再帰反射要素を製造する他の方法は、長手方向面を有する細長い部材を提供する工程と、細長い部材周囲に再帰反射シートを結合して、長手方向面がシートの主視認面で実質的にカバーされるようにする工程とを含む。細長い部材は、再帰反射要素の内側の一体部であるコア部材を含んでいてもよい。ポリマー材料（例えば、フィルム）、フィラメント（例えば、ポリマーまたは非ポリマー）中の好適なコア材料および押出された熱可塑性ストランド。あるいは、細長い部材はツールであってもよい。例えば、本方法では、再帰反射シートをマンドレル周囲で包んで、シートを重ねて視認面を露出し、重なり部分で少なくとも結合させることを含んでもよい。同じく考えられるのは、中空管状コア部材を提供し、管状コア部材を、ポリマーコーティングおよび光学要素でコートして、光学層が予め成形しておいた再帰反射シートとして提供されるのではなく、インラインで形成されることである。この構造は、（例えば、熱可塑性）コア材料で同時または後に充填される中間体であってもよい。

10

## 【 0 0 3 6 】

再帰反射シートの非視認面は、細長いコア部材に結合してもよいし、かつ／または再起反射シートは、再帰反射シートの非視認面を収縮（すなわち、フィルム）層に結合するために前述したような任意の好適なやり方でそれ自体に結合（例えば、重なって）していてもよい。感熱材料が存在しないときは、様々なホットメルト接着剤を有用に用いることができる。コア部材を、シートの非視認面と接触させる前に、架橋性接着剤を細長いコア部材の周縁に適用するのが一般的に便利である。細長いコア部材は、再帰反射要素の断面幅より小さな直径を有している。コア部材の長さが、再帰反射要素の所望の最大寸法より大きい実施形態については、露出した表面で再帰反射シートで実質的にカバーされた（例えば、連続）細長い部材を、離散した再帰反射要素へ切断してもよい。

20

## 【 0 0 3 7 】

これらの各実施形態において、再帰反射シートは、非視認面に配置された追加の層を含んでいてもよい。例えば、再帰反射シートは、接着層を含んでいてもよい。かかる反射層を用いて、収縮フィルム層をシートを非視認面に結合したり、シートの非視認面を細長いコア部材に結合したり、再帰反射シートをそれ自体に結合して、重なりまたはコイルを形成してもよい。

## 【 0 0 3 8 】

あるいは、またはこれに加えて、これらの各実施形態は、再帰反射要素のコア材料となる追加のフィルム層を含んでいてもよい。この目的に好適なフィルム材料としては、様々な熱可塑性および熱硬化性ポリマー材料およびこれらの組み合わせが挙げられる。例証の熱可塑性材料としては、例えば、未架橋エラストマー前駆体（例えば、ニトリルゴム処方）、エチレン - 酢酸ビニルコポリマー、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリウレア、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エチレンアクリレート / メタクリレートコポリマー、エチレン - アクリル酸 / メタクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラル等が挙げられる。例証の熱硬化性材料としては、アミノ樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、熱硬化性メタクリル樹脂、ポリエステル樹脂、乾燥油、アルキド樹脂、エポキシおよびフェノール樹脂、イソシアネートベースのポリウレタン、イソシアネートベースのポリウレア等が例示される。

30

40

## 【 0 0 3 9 】

更に、トップコートは再帰反射シートの視認面、または再帰反射要素の露出面に適用してもよい。場合によっては、かかるトップコートは、シートの光学諸特性を完成する。すなわち、シートは、トップコート適用後まで非常に低レベルの再帰反射性のみを有する。他の場合には、トップコートは、再帰反射要素の完全性を改善し、要素においてその形状を維持する補助をする。トップコートは、通常、可視光の少なくとも 70 % を透過する。トップコートは、好ましくは可視光の 80 % 以上を透過する、最も好ましくは 90 % 以上を透過するよう十分に透明である。好適なトップコートとしては、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリル酸のような酸オレフィ

50



ンコポリマー、ベース「イオノマー」で中和された酸オレフィンコポリマー、ポリ塩化ビニルおよびそのコポリマー、エポキシ、ポリカーボネートおよびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限られるものではない。好ましいトップコートとしては、好ましくは架橋しておいたポリウレタンポリマー、アクリルポリマーおよびこれらのブレンドを含むコーティング組成物が挙げられる。ある例証のトップコートは、マサチューセッツ州ウィルミントンのICIレジン(ICI Resins, Wilmington, MA)より「CX-100」という商品名で市販されているアジリジン架橋剤と混合された同じくICIレジン(ICI Resins)より「ネオレッズ(Neorez)R-960」という商品名で市販されている水系ウレタンである。他の例の水系アクリルトップコートは、2004年1月29日公開の米国特許出願公開第2004/0018344-A1号明細書に記載されている。安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等のような様々な添加剤をトップコート層材料に添加すると、処理、耐候性または再帰反射色に影響を及ぼす。

#### 【0040】

ハードコートを再帰反射要素に適用してその耐久性を改善してもよい。様々なハードコートが知られている。例えば、無機酸化物材料またはダイヤモンドライクカーボン材料を含む薄い連続ハードコート層が国際公開第03/091762号パンフレットに記載されている。約20%~約80%のエチレン化不飽和モノマー、約10%~約50%のアクリレート官能性コロイドシリカ、および約5%~約40%の99~500原子質量単位の分子量を有するN,N-二置換アクリルアミドまたはN-置換N-ビニル-アミドモノマーから作成された好ましい耐摩耗性クリーマー(creamers)ハードコートコーティングは、米国特許第5,677,050号明細書(ビルカディら(Bilkadi, et al.))に記載されている。

#### 【0041】

本発明の再帰反射要素を作成したやり方に関らず、ある実施形態においては、再帰反射要素の少なくとも一部が中実コアを含む。これは、例えば、シートをより密にコイル巻きする、中空(例えば、管状形)ストランドを捻る、中空要素にコア材料を充填する、またはその他手段により行える。中実コア要素は、中空再帰反射要素に比べて増大した衝撃強さを示すと考えられる。

#### 【0042】

本発明の再帰反射要素は、様々なコア材料で充填してもよい。好適なコア材料としては、例えば、様々なポリマー材料が挙げられる。特に、フィルム層コア材料として用いるのに前述した様々なポリマー材料を好適に用いることができる。例えば、かかる熱可塑性コア材料を、製造中、中空コイルまたは管状形ストランドの中央部に同時に押出してもよい。

#### 【0043】

他の実施形態において、再帰反射要素は、少なくとも部分的に中空であり、キャビティを有している。キャビティは、要素の一つの断面端部から他へ連続していてもよい。あるいは、キャビティは不連続であってもよい。不連続キャビティは、より密にコイル巻きされた、または捻られた部分(例えば、要素の長さに沿って)のみに形成してもよい。更に、ホットナイフで行えるように、中間要素コイルまたはストランドを離散要素へと切断する結果、キャビティは、再帰反射要素の少なくとも1つまたは両断面端部で不連続であってもよい。少なくとも部分キャビティを要素内に提供すると、(例えば、舗道マーキングの)バインダーが要素内部で吸い取られて、単なる表面結合でなく、要素の内部層と機械的結合が形成され有利であると考えられる。これらの実施形態において、バインダーと混合する前、再帰反射要素は少なくとも部分的に中空であるが、再帰反射要素は、バインダーと混合されるとより一層中実となり、中実再帰反射要素の少なくとも一部は利点が得られる。

#### 【0044】

入口角-4.0度および観測角0.2度を用いて、ASTM規格E809-94aの手順Bによる再帰反射係数( $R_A$ )が少なくとも約3cd/lux/m<sup>2</sup>であれば、再帰反射

10

20

30

40

50

要素は、任意のサイズおよび形状であってもよい。大半の舗道マーキング用途について、 $R_A$ は一般的に少なくとも約  $7 \text{ cd} / \text{ルクス} / \text{m}^2$  であり、好ましくは約  $8 \text{ cd} / \text{ルクス} / \text{m}^2$  以上である。特に舗道マーキングについての再帰反射要素の好ましい最大寸法（すなわち、長さ）は、一般的に約  $10 \text{ mm}$  までであり、好ましくは約  $3 \text{ mm}$  までである。最小寸法（すなわち、断面幅）は、一般的に、少なくとも約  $0.5 \text{ mm}$ 、好ましくは  $5 \text{ mm}$  以下である。再帰反射要素は、これらの記載した寸法にある任意の寸法であってもよい。

#### 【0045】

本発明に用いる再帰反射シートは、通常、「露出レンズ」、「密閉レンズ」、「埋め込みレンズ」および「カプセル化レンズ」と説明される。密閉レンズ再帰反射シートは、その前面を保護するトップフィルムまたはカバー層（すなわち、ここではトップコート）、例えば、スペーサ層により間隔の空いていることのあるその後面と光学的に関連のある反射層を有する微小球の単層を有する再帰反射要素の単層と、微小球の前面を保護するカバー層（すなわち、ここではトップコート）とを含む。「埋め込みレンズ再帰反射シート」は、スペーサ層とその裏面と光学的に関連のある反射層とを有する微小球の単層と、微小球の前面に埋め込まれたカバー層とを含む。キューブコーナ埋め込みレンズシートの一例は、前および後面がポリマーマトリックスに埋め込まれたキューブコーナの単層と、キューブコーナの表面にコートまたは金属被覆された鏡面反射層とを含む。「カプセル化レンズ再帰反射シート」は、再帰反射要素の単層、すなわち、後面と関連している反射手段のある微小球の単層と、その前面に配置されたカバー層（すなわち、ここではトップコート）、または空気界面を与えるその後面にシールされた層のある、鏡面反射金属層を有するキューブコーナ要素の層とを含む。キューブコーナ要素の層はまた、一般的に、カバー層、すなわち、ここではトップコートを含む。密閉レンズシートは、通常、その湿潤反射特性にとって好ましい。

#### 【0046】

「ビーズシート」と呼ばれることもある微小球ベースシートは業界に周知であり、一般的に、ポリマー層に少なくとも部分的に埋め込まれ、鏡面または拡散反射材料（例えば、金属蒸気またはスパッタコーティング、金属フレークまたは顔料粒子）と関連した多数の微小球を含んでいる。かかるポリマー層もまたバインダー層と呼ばれることに留意することが重要である。微小球ベースシートの例は、米国特許第  $4,025,159$  号明細書（マクグラス（McGrath））、同第  $4,983,436$  号明細書（ベイリー（Bailey））、同第  $5,064,272$  号明細書（ベイリー（Bailey））、同第  $5,066,098$  号明細書（クルト（Kult））、同第  $5,069,964$  号明細書（トリバー（Tolliver））および同第  $5,262,225$  号明細書（ウィルソン（Wilson））に開示されている。

#### 【0047】

プリズム状、マイクロプリズム状、三重鏡または全反射シートと呼ばれることもあるキューブコーナシートは、一般的に、入射光を再帰反射する多数のキューブコーナ要素を含んでいる。キューブコーナ再帰反射体は、一般的に、ほぼ平らな前面と裏面から突出しているキューブコーナ要素の列を有するシートを含んでいる。キューブコーナ反射要素は、通常、単一コーナ（キューブコーナ）と接触する3つのほぼ相互に垂直な側面を有する三面構造体を含んでいる。用いる際、再帰反射体には、意図する観察者および光源の予測される場所に向かうように配置された前面が与えられる。前面に入射した光は、シートに入り、シート本体を通過して、要素の3面夫々によって反射されて、ほぼ光源に向かう方向で前面から出て行く。全反射の場合には、空気界面には、ごみ、水および接着剤がないままとしなければならないため、シーリングフィルムにより封止されている。あるいは、反射コーティングは、側面の裏側に適用されてもよい。キューブコーナシートのポリマーとしては、ポリ（カーボネート）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、脂肪族ポリウレタン、エチレンコポリマーおよびこれらのイオノマーが挙げられる。キューブコーナシートは、米国特許第  $5,691,846$  号明細書（ベンソンジュニア（Benson, Jr.））に記載されているように、フィルムに直接鋳造する

ことにより作成してもよい。放射線硬化キューブコーナのポリマーとしては、多官能性アクリレートまたはエポキシのような架橋アクリレートおよび単および多官能性モノマーとブレンドされたアクリル化ウレタンが挙げられる。更に、前述したようなキューブコーナは、より可撓性のキャストキューブコーナシートとするために、可塑化ポリ塩化ビニルフィルム上にキャストしてもよい。これらのポリマーは、熱安定性、環境安定性、明瞭度、ツールまたは成型からの良好な剥離性および反射性コーティングを受容する能力をはじめとする1つ以上の理由のために用いられることが多い。

#### 【0048】

シートが水分に露出される恐れのある実施形態において、キューブコーナ再帰反射要素は、シールフィルムでカプセル化されているのが好ましく、またはキューブは鏡面反射コートおよび埋め戻しされて、耐水性ポリマーにキューブ層を完全に埋め込む。キューブコーナシートを、再帰反射性シートとして用いる場合には、バック層は、物品を不透明にして、耐引っ掻き性および耐溝性を改善し、かつ/またはシールフィルムのブロック傾向を排除する目的で存在させてもよい。キューブコーナベースの再帰反射性シートの例は、米国特許第4,588,258号明細書(フープマン(Hoopman))、同第4,775,219号明細書(アプルドーンら(Appledorn et al.))、同第4,895,428号明細書(ネルソン(Nelson))、同第5,138,488号明細書(ズゼック(Szczeczek))、同第5,387,458号明細書(パヴェルカ(Pavelka))、同第5,450,235号明細書(スミス(Smith))、同第5,605,761号明細書(バーン(Burns))、同第5,614,286号明細書(ベーコンジュニア(Bacon Jr.))および同第5,691,846号明細書(ベンソンジュニア(Benson, Jr.))に開示されている。

#### 【0049】

ある実施形態において、再帰反射シートは、拡散反射ポリマー材料と、鏡面反射特性の実質的にない光学要素とを含む。ポリマー材料は、着色剤を含有していてもよいし、追加のカラー層を提供してもよい。蛍光着色再帰反射シートは、交通管制用途に特に有用である。しかしながら、再帰反射シートは、米国特許第3,274,888号明細書および同第3,486,952号明細書に記載されたガラスビーズにより提供されるような、鏡面反射光学要素と組み合わせた非拡散反射コア(すなわち、透明コア)を含んでいてもよい。かかる鏡面コーティングを有するガラス-セラミックビーズのようなマイクロクリスタリンビーズの使用も考えられる。

#### 【0050】

再帰反射シートは市販されている。例えば、再帰反射シートは、ミネソタ州セントポールの3Mカンパニー(3M Company, St. Paul, Minnesota)より「3Mスコッチライト反射ナンバープレートシート(3M Scotchlite Reflective License Plate Sheeting)シリーズ3750」および「3Mスコッチライト反射材料(3M Scotchlite Reflective Material)-シリーズ6800高光沢感圧接着フィルム(High Gloss Pressure Sensitive Adhesive Film)」という商品名で購入することができる。再帰反射シートは、他のメーカーからも市販されている。

#### 【0051】

本発明の舗道マーキングは、バインダー層の表面に部分的に埋め込まれた本発明の再帰反射要素を含む。再帰反射要素をバインダーと混合する前に、再帰反射要素を、1回以上の表面処理によりコートして、液体バインダー中の反射要素の接着を改善してもよい。再帰反射要素は、再帰反射要素が適切に露出されるようその直径の約20~70%、より好ましくは約40~60%バインダーに埋め込まれているのが好ましい。大きく埋め込まれた再帰反射要素もあるレベルの再帰反射性を与えるが、改善された角精度および/または改善された湿潤再帰反射性のような再帰反射要素の垂直に延びる表面積によりもたらされる改善が減じる。

## 【 0 0 5 2 】

様々な一または二成分硬化性バインダー、および熱可塑性バインダーをはじめとする様々な公知のバインダー材料を用いることができ、バインダーは溶融するまで加熱すると液体状態となる。一般的なバインダー材料としては、ポリアクリレート、メタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエポキシド樹脂、フェノール樹脂およびポリエステルが挙げられる。好ましいバインダーとしては、米国特許第 6 , 1 6 6 , 1 0 6 号明細書に記載された、1 種類以上のアスパラギン酸エステルアミンおよび任意で 1 種類以上のアミン官能性共反応物質を含むアミン成分と、1 種類以上のポリイソシアネートを含むイソシアネート成分とを有する二成分組成物、およびフィラー、増量剤、顔料およびこれらの組み合わせの群より選択される材料が挙げられる。反射性塗料については、バインダーは一般的に反射性顔料を含む。

10

## 【 0 0 5 3 】

本発明の再帰反射要素は、湿潤塗料、熱硬化性材料または熱可塑性材料（例えば、米国特許第 3 , 8 4 9 , 3 5 1 号明細書、同第 3 , 8 9 1 , 4 5 1 号明細書、同第 3 , 9 3 5 , 1 5 8 号明細書、同第 2 , 0 4 3 , 4 1 4 号明細書、同第 2 , 4 4 0 , 5 8 4 号明細書および同第 4 , 2 0 3 , 8 7 8 号明細書）のようなバインダーに落とすまたは流すことができる。これらの出願において、塗料または熱可塑性材料は、マトリックスを形成し、これが、部分的に埋め込まれ、部分的に突出する配向で再帰反射要素を保持する役割を果たす。マトリックスは、エポキシやポリウレタンのような耐久性のある二成分システムから、または熱可塑性ポリウレタン、アルキド、アクリル樹脂、ポリエステル等から形成することもできる。

20

## 【 0 0 5 4 】

一般的に、本発明の再帰反射要素は、従来の描画装置を用いて、道路またはその他表面に適用される。再帰反射要素を落とすと、各再帰反射要素が、下方に配置されたその表面の一つに静置されて、埋め込まれて、塗料、熱可塑性材料等に接合される。塗料またはその他フィルム形成材料が完全に硬化すると、再帰反射要素が定位置に堅固に保持されて、再帰反射マーキングを提供する。要素は、図 1 に示すような不規則なやり方で落としてもよい。再帰反射要素の異なるサイズを用いると、一般的に、表面に均一に分配される。あるいは、再帰反射要素は、図 5 に示すようなパターンで落としてもよい。図 5 は、交通方向 5 1 0 から近づく入射光から極めて再帰反射性であり、方向 5 3 0 に実質的に低い反射を示す（すなわち、再帰反射要素の長手方向表面部よりも端部で光が光る）。

30

## 【 0 0 5 5 】

本発明の再帰反射要素は、予め形成されたテープ（例えば、舗道マーキングシート）に用いることもできる。本発明の再帰反射要素は、通常、視認面に提供される。対向面に、アクリロニトリル - ブタジエンポリマー、ポリウレタンまたはネオプレンゴムのようなバックングを与える。舗道マーキングテープの対向面はまた、通常、バックングの下に接着剤（例えば、感圧、熱または溶剤活性または接触接着剤）を含む。使用中、接着剤は、目的の基材、一般的には舗道と接触する。

## 【 0 0 5 6 】

舗道マーキングは、更に、歩行者、自転車および自動車によるスリップを減じるために、滑り防止粒子を含むことが多い。滑り防止粒子は、例えば、水晶のようなセラミクス、酸化アルミニウム、炭化ケイ素またはその他研磨媒体とすることができる。

40

## 【 0 0 5 7 】

あるいは、再帰反射要素は、再帰反射性が有用である、またはそれを必要とする、サイン、個人用安全服およびその他用途に用いる再帰反射シートの光学要素として用いることができる。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の再帰反射要素および物品は、様々な再帰反射物品交通管制装置ならびに航空および船舶に好適である。代表的な交通管制装置としては、例えば、テープ、デカル、ナンバープレートシート、バリケードシートおよびサインシートのような包装製品が挙げら

50

れる。その他再帰反射性物品としては、ロールアップサイン、フラグ、バナー、車両マーキング、セグメント車両マーキング、デカル、パッチ、販売促進用品目、手荷物、書類鞆、本鞆、バックパック、いかだ、杖、傘、動物首輪、トラックマーキング、トレーラカバー、カーテン等が挙げられる。本発明の物品は、物品をバレル、コーン、ポスト、道路、ナンバープレート、バリケードまたはサイン面に固定するために、非視認面に感圧接着剤を含む。更に、他の用途において、物品は、建設作業場ベスト、ライフジャケット、雨具等のような布地の物品の場合によくあるように、布地、靴等に接合または縫製してもよい。

#### 【0059】

本発明の再帰反射物品において、要素の少なくとも一部は、本発明の少なくとも1種類の再帰反射要素（例えば、第1の再帰反射シートを有する）を含む。このように、本発明の要素は、（例えば、異なるサイズまたは異なる再帰反射シートを有する本発明の）その他の再帰反射要素およびその他光学要素（例えば、透明微小球）と組み合わせて用いてもよい。

#### 【0060】

様々な光学要素は、本発明の再帰反射要素の視認面に用いても、物品の視認面の本発明の再帰反射要素と組み合わせて用いてもよい。光学要素は、要素がコアのサイズ、形状および幾何学的配置と適合するのであれば、顆粒、フレーク（例えば、アルミニウムフレーク）および繊維のような任意の形状の形態にあってもよい。一般的に、光学要素の屈折率は約1.5～約2.6である。現在好ましい再帰反射要素寸法については、約0.2～約10ミリメートルの範囲の寸法を有し、光学要素の直径は約30～約300マイクロメートルのサイズ範囲であるのが好ましい。

#### 【0061】

「ビーズ」、「ガラスビーズ」および「ガラス-セラミックビーズ」としてここに記載された球状透明要素が一般的に好ましい。光学要素は、容易に摩耗され難い無機材料で構成されているのが好ましい。舗道マーキングに最も広く用いられている光学要素は、ソーダ石灰シリケートガラスでできている。耐性は許容されるものの、屈折率は僅か約1.5であり、再帰反射輝度が大幅に制限される。ここで用いることのできる改善された耐久性のある高屈折率のガラス光学要素は、米国特許第4,367,919号明細書に教示されている。

#### 【0062】

破碎強度を増大させるには、ビーズはマイクロクリスタリンであるのが好ましい。

#### 【0063】

代表的なマイクロクリスタリンビーズは、米国特許第4,564,556号明細書に記載されているような非ガラス質であってもよいし、またはビーズは米国特許第6,461,988号明細書に記載されているようなガラス-セラミック材料を含んでいてもよい。マイクロクリスタリン光学要素はまた、米国特許第4,758,469号明細書および同第6,245,700号明細書にも記載されている。光学要素は、引っ掻きおよびチップングに抵抗性があり、比較的硬く（700ヌーブ硬さを超える）、比較的高い屈折率を有するように作成されるのが好ましい。

#### 【0064】

一般的に、最良の再帰反射効果のために、最良の乾燥再帰反射性を得られる光学要素の屈折率は約1.5～約2.0、好ましくは約1.5～約1.9である。最良の湿潤再帰反射性のために、光学要素の屈折率は約1.7～約2.4、好ましくは約1.9～2.4、より好ましくは約2.1～約2.3である。

#### 【0065】

再帰反射要素は、同じ、またはほぼ同じ屈折率を有する光学要素を含んでいてもよい。あるいは、再帰反射要素は、2つ以上の屈折率を有する光学要素を含んでいてもよい。同様に、舗道マーキングは、同じ屈折率を有する再帰反射要素（例えば、微小球）、または2つ以上の屈折率を有する再帰反射要素（例えば、微小球）を含んでいてもよい。更に、

10

20

30

40

50

舗道マーキングは、同じ、または2つ以上の屈折率を有する1つ以上の光学要素と組み合わせて本発明による再帰反射要素を含んでいてもよい。一般的に、高屈折率を有する光学要素は、湿潤時に良好に機能し、低屈折率を有する光学要素は乾燥時に良好に機能する。異なる屈折率を有する光学要素のブレンドを用いるとき、高屈折率の光学要素対低屈折率の光学要素の比は、好ましくは約1.05～約1.4、より好ましくは約1.08～約1.3である。

#### 【0066】

光学要素は着色すると、様々な色を再帰反射することができる。更に、光学要素は、埋め込む舗道塗料に合った色とすることができる。ここで用いることのできる着色したセラミック光学要素を作成する技術は、米国特許第4,564,556号明細書に記載されて

10

#### 【実施例】

#### 【0067】

実施例では以下の材料および成分を用いた。

#### 【0068】

再帰反射シート1：

ミネソタ州セントポールの3Mカンパニー(3M Company, St. Paul, Minnesota)より「3Mスコッチライト反射ナンバープレートシート(3M Scotchlite Reflective License Plate Sheet ing)、シリーズ3750」という商品名で市販されている密閉レンズ再帰反射シート。

20

#### 【0069】

再帰反射シート2：

露出レンズ再帰反射シートを次のようにして作成した。

約8%の $ZrO_2$ 、9%の $Al_2O_3$ 、3%の $SiO_2$ 、66%の $TiO_2$ 、14%の $CaO$ で作成した以外は米国特許第6,461,988号明細書の実施例23と同様の組成の約2.26の屈折率を有するガラス-セラミックビーズで作成した。ニューヨーク州ブラスキーのフェリックスショーラテクニカルペーパーズ社(Felix Schoell er Technical Papers, Inc., Pulaski, NY)より入手したポリエチレンコート紙を175℃まで予熱した。ガラス-セラミックビーズを紙のポリエチレン側に流した。ビーズコートシートを、約175℃で第2のローラに通過させ、ビーズをその直径の約30%まで沈めた。ポリビニルブチラルバインダー溶液をノッチバーを用いてビーズコート紙にコートした。バインダーは、3Mカンパニー(3M Company)より「3Mスコッチライト反射ナンバープレートシート(3M Scotchlite Reflective License Plate Sheet ing)、シリーズ3750」という商品名で市販されている再帰反射シートで用いたのと同じである。ノッチバーのギャップは0.08mmであった。スペースコート溶液を135℃のオーブンで乾燥させた。次のアルミニウムを蒸着により約900オングストロームのコーティング厚さでコートした。熱可塑性フィルム2を約175℃まで加熱し、アルミニウムにラミネートした。最後に、ポリエチレンコート紙を除去した。

30

40

#### 【0070】

再帰反射シート3：

屈折率が約1.92のガラス-セラミックビーズを、 $MnO$ を添加した以外は、米国特許第6,479,417号明細書の実施例5に従って作成した。米国特許第6,355,302号明細書に記載のやり方でビーズの表面をアルミニウム薄層でコートした。熱可塑性フィルム2を約175℃の温度までローラで予熱した。ビーズをフィルムに流した。ビーズコートシートを、約175℃で第2のローラに通過させ、ビーズをその直径の約50

50

%まで沈めて、露出レンズ再帰反射シートを生成した。

【0071】

再帰反射シート4：

屈折率が約1.92のマンガンで着色した黄色のガラス-セラミックビーズを、MnOを1%でなく1.4%添加した以外は、米国特許第6,479,417号明細書の実施例7に従って作成した。米国特許第6,355,302号明細書に記載のやり方でビーズの表面をアルミニウム薄層でコートした。熱可塑性フィルム2を約175の温度までローラで予熱した。ビーズをフィルムに流した。ビーズコートシートを、約175で第2のローラに通過させ、ビーズをその直径の約50%まで沈めて、露出レンズ再帰反射シートを生成した。

10

【0072】

再帰反射シート5：

ミネソタ州セントポールの3Mカンパニー(3M Company, St. Paul, Minnesota)より「3Mスコッチライト反射材料(3M Scotchlite Reflective Material)-シリーズ6800高光沢感圧接着フィルム(High gloss Pressure Sensitive Adhesive Film)」という商品名で市販されている密閉レンズ再帰反射シート。

【0073】

舗道マーキングフィルム1：

米国特許第5,763,000号明細書の17頁の実施例の表に従って舗道マーキングフィルムを作成し、約1mmの厚さまでカレンダー加工した。

20

【0074】

ポリイソシアネートバインダー前駆体1：

ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエルコーポレーション(Bayer Corporation, Pittsburg, PA)より「デズモデュア(Desmodur)N100」という商品名で市販されているポリイソシアネート。

【0075】

ポリオールバインダー前駆体1：

透明ポリオール溶液(イリノイ州サウスホーランドのジブラルタルケミカルワークス社(Gibraltar Chemical Works, Inc; South Holland, IL)より入手したものは以下のものを含有していると考えられた。

30

ミシガン州ミッドランドのダウケミカルカンパニー(DOW Chemical Company, Midland, MI)より「トーン(Tone)0301」という商品名で市販されている79.3wt-%のポリエステルポリオール

ペンシルバニア州フィラデルフィアのイノレックスケミカルカンパニー(Inolex Chemical Company, Philadelphia, PA)より「レクソレッツ(Lexorez)140565」という商品名で市販されている6.7wt-%の不飽和ポリエステル

12.9wt-%のアセトン、テキサス州ヒューストンのシェルケミカルズ(Shell Chemicals, Houston, TX)

40

1.1wt%のキシレン、シェルケミカルズ(Shell Chemicals)

オハイオ州クリーブランドのOMGグループ社(OMG Group, Inc., Cleveland, OH)より入手可能な1%未満で存在すると考えられるジブチル錫ジラウレート触媒。

【0076】

ポリオールバインダー前駆体2：

顔料分散液(ジブラルタル(Gibraltar)より入手したものは以下のものを含有していると考えられた。

ミシガン州ミッドランドのダウケミカルカンパニー(DOW Chemical Company, Midland, MI)より「トーン(Tone)0301」という商品名

50

で市販されている40wt-%のポリエステルポリオール

デラウェア州ウィルミントンのデュポン(Dupont, Wilmington, De)よりTi-ピュア(Pure)R960という商品名で市販されている44wt-%の二酸化チタン

9wt-%のメチルイソブチル(isobutyl)ケトン、シェルケミカルズ(Shell Chemicals)

アリゾナ州タクソンのAGMコンテナコントロールズ社(AGM Container Controls, Inc., Tucson, AZ)の一部門であるデシカントシティ(Desiccant City)より入手可能な2wt-%のナトリウムカリウムアルミノシリケート

10

5wt-%の分散剤および触媒と考えられるもの。

【0077】

塗料バインダー1:

3Mカンパニー(3M Company)より「3Mスタマーク液体舗道マーキング1500パートAおよび1530架橋剤パートB(3M Stamark Liquid Pavement Marking 1500 Part A and 1530 Crosslinker Part B)」という商品名で市販されている二成分液体舗道マーキングバインダー。

【0078】

塗料バインダー2:

20

ミネソタ州セントポールのミネソタ州輸送部(the State of Minnesota Department of Transportation; St. Paul, MN)より入手可能なダイヤモンドフォゲル(Diamond Vogel)製のラテックス交通塗料。

【0079】

熱可塑性バインダー1:

フロリダ州オーガスティンのインターマック社(Intermak Corp., St. Augustine, FL)より「熱可塑性道路マーキング材料タイプ(Thermoplastic Roadmarking Material Type)TX930-W」という商品名で市販されている熱可塑性舗道マーキングバインダー。

30

【0080】

収縮可能フィルム1

ダウケミカルカンパニーより「ダウレックス(Dowlex)2045」という商品名で入手したLLDPE樹脂を、フィルム厚さが0.30mmの幅25cmのロールに押出した。シートを、ミズーリ州のセントルイスのシグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)より入手可能な93%のジメチルアクリルアミド(DMA)と、同じくシグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)より入手可能な7%のTMPTAの混合物でコートし、ESIエレクトロカーテン(Electrocurtain)により180keVの加速電圧で電子ビームで5Mradの線量まで照射した。フィルムに、DMAコーティングと同じ側を5Mradの線量で、180keVの電圧で更に照射して、逆側を3Mradの線量および180keVの電圧で照射して、10Mrad(DMA側)から逆側の3Mradまでフィルムの線量勾配を得た。フィルムを、テンターオープンにてその融点より高い温度(表面>125℃)で4X公称で伸張した。

40

【0081】

収縮可能フィルム2

ダウケミカルカンパニーより「ダウレックス(Dowlex)2045」という商品名で入手したLLDPE樹脂を、フィルム厚さが0.64mmの幅25cmのロールに押出した。シートを、87%のDMAと、13%のTMPTAの混合物でコートし、ESIエレクトロカーテン(Electrocurtain)により180keVの加速電圧でe

50



- ビームで 5 Mrad の線量まで照射した。フィルムに、DMA コーティングと同じ側を 7 Mrad の線量で、280 keV の電圧で更に照射して、12 Mrad から 0 Mrad までフィルムの線量勾配を得た。フィルムを、テンターオープンにてその融点より高い温度 (表面 > 125°C) で 2.2 X 公称で伸張した。

【0082】

再帰反射要素コア材料 - 熱可塑性フィルム 1

「ニクレル (Nucrel) 600」という商品名でデュポン (DuPont) より入手した EMM A フィルムを幅 25 cm および厚さ約 0.05 mm のフィルムへと押出した。

【0083】

再帰反射要素コア材料 - 熱可塑性フィルム 2

80% ニクレル (Nucrel) 600 と、20% の二酸化チタン (Ti - ピュア (Pure) R960) からなるフィルムを、205 °C の温度で幅 25 cm x 厚さ約 0.13 mm のリボンへ押出した。

【0084】

再帰反射要素 1 ~ 8 の作成

再帰反射要素 1 ~ 8 それぞれについて、特に断りのない限り、要素の形状およびサイズを変えた。図 3 a ~ 3 d に示すような様々な断面形状が得られた。特に断りのない限り、中空と中実の要素の組み合わせが得られた。不連続キャビティを有する要素が最も一般的であった。変化の少なくともいくつかは、手で切断したことによるストリップの幅の違いにより生じたものと考えられる。

【0085】

実施例 1 - 再帰反射要素 1

再帰反射シート 1 の紙ライナを除去し、ミネソタ州セントポールのメイコーティングテクノロジー社 (May Coating Technologies Inc, St. Paul, MN) 製ホットカンラミネータ (Hot Can Laminator) を用いて、再帰反射シートの予め適用しておいた接着剤を収縮可能フィルム 1 番にラミネートした。上記の 2 枚のフィルムを、10 ft / 分のウェブ速度および 20 lb のニップロール圧力で圧縮ラミネートした。ラミネートしたフィルムをレーザーの刃で 1 / 4 インチ x 12 インチ (6.4 mm x 30.5 cm) ストリップのリボンへと細長く切り、バクスター (Baxter) 定温オープン (型番 DN - 63) に 125 °C のオープン温度で 1 分間入れた。断面直径が約 2 ~ 3 mm のシートの丸まったストリップをオープンから取り出し、室温まで冷やし、ベルリンペレタイザー (Berlyn Pelletizer) (型番 ペル (Pel) - 2、マサチューセッツ州ウォルスター (Worcester Mass)) に通して、小さな中空円柱形再帰反射要素へとコイル巻きしたストリップを細断した。再帰反射要素の長さは 2 mm ~ 5 mm、平均は 2 mm に近く、平均直径は約 2 mm であった。

【0086】

実施例 2 - 再帰反射要素 2

実施例 1 の再帰反射要素をペレット化する前に、丸まったストリップを透明なポリウレタントップコートでコートした。160 グラムのポリイソシアネートバインダー 1 を 100 グラムのポリオールバインダー 1 と混合することによりポリウレタントップコートを作成した。少量の溶液を手袋をはめた指につけて、丸まったストリップを溶液から引っ張ることにより、このコーティングをシートの丸まったストリップにコートした。ポリウレタンを周囲条件で 72 時間硬化させた。実施例 1 と同じやり方で再帰反射要素をペレット化した。

【0087】

実施例 3 - 再帰反射要素 3

160 グラムのポリイソシアネートバインダー 1 を 100 グラムのポリオールバインダー 1 と混合することにより透明なポリウレタントップコートを作成した。このトップコー

10

20

30

40

50

トをノッチバーを用いて再帰反射シート1にコートした。ノッチバーギャップは約0.08mmに設定した。ポリウレタンを周囲条件で72時間硬化させた。実施例1と同じやり方で再帰反射要素を作成した。

【0088】

#### 実施例4 - 再帰反射要素4

再帰反射シート2の裏面に5Mradの線量を加速電圧250keVで照射して、EMMAを架橋して、その流動率を減じた。低線量側(DMAコート側でない)をEMMA表面に対して配置し、層状構造体を115の温度で循環空気オープンに入れることにより、収縮可能フィルム1を再帰反射シートにラミネートした。構造体をオープンから1分未満で取り出し、ゴムローラによりラミネートした。ラミネートした構造体にペーパーカッターで1/4インチ(6.3mm)幅のリボンへ細長く切った。収縮方向がリボンの長さに交差するようにした。125の循環オープンヘトレイに載せて入れて、無制限に収縮させることにより、リボンをロープへと収縮した。これには約1~3分かかった。ロープを手により、長さ2mm~5mm、直径約2mmの再帰反射要素へと細断した。

【0089】

#### 実施例5 - 再帰反射要素5

ペーパーカッターで細長く切る前に7層の熱可塑性フィルム1を収縮可能フィルムヘラミネートした以外は実施例4と同じやり方で再帰反射要素を作成した。

【0090】

#### 実施例6 - 再帰反射要素6

再帰反射シート3を用いた以外は実施例4と同じやり方で再帰反射要素を作成した。

【0091】

#### 実施例7 - 再帰反射要素7

再帰反射シート4を用いた以外は実施例4と同じやり方で再帰反射要素を作成した。

【0092】

#### 実施例8 - 再帰反射要素8

再帰反射シート5を収縮可能フィルム2にラミネートした。シートの予め適用した感圧接着剤を、高線量側のDMAコーティングの付いた25ミルのLLDPE幅出しフィルムにラミネートした。幅約10mm、長さ約25cmのストリップをダウンウェブ方向に複合体からストリップを切断した。約45グラムの質量の重りをストリップの一端に留めた。ヒートガンをオンにし、最大エアフローに設定した。複合体のストリップを重りの逆側に保持した。ストリップのLLDPE側をヒートガンに向けた。重りをヒートガンの前から約3cm以内に動かした。ストリップを1秒当たり約2~3cmに下げた。「ロープ」へと丸めた後、伸張を測定したところ約15%であった。ロープの直径を測定したところ約3mm(1/8インチ)であった。ロープをレーザーの刃で約3mm(1/8インチ)の長さの小さな円柱形要素へと細長く切った。

【0093】

#### 舗道マーキング1~8の作成

##### 実施例9

実施例1の再帰反射要素200gを計量し、重りを測定したところ1.60グラムであった。計算を行って、舗道マーキングの要素の所望のコーティング重量を求めた。平均直径、長さおよび重量に基づいて、1平方センチメートル当たり0.008グラムのコーティング重量(すなわち、1平方センチメートル当たり1個の要素)を、88.76入口角のASTM E1710幾何学的配置にとって最良近くとなるように計算した。

【0094】

100グラムのポリオールバインダー前駆体2を80グラムのポリイソシアネートバインダー前駆体1と混合することによりポリウレタン溶液を作成した。この溶液をノッチバーを用いて舗道マーキングフィルム1にコートした。ノッチバーギャップは約0.4mmに設定した。コーティング後、5.01グラムの再帰反射要素をポリウレタンに不規則にまいた。この例の寸法は幅10cm×長さ64cmであった。

## 【0095】

再帰反射要素2～8をそれぞれ用いた以外は実施例9と同じやり方で実施例10～16を作成した。各例において、再帰反射要素をまず秤量してから、バインダーに不規則にまいて、1平方センチメートル当たり約1個の要素を得た。ただし、実施例16は1平方センチメートル当たり平均0.5個の要素であった。

## 【0096】

## 実施例17

塗料バインダー1をアルミニウムパネルに約0.3mmの厚さで適用した。これを行って、塗料の道路表面へのスプレーをシミュレートした。実施例2の再帰反射要素を、1平方センチメートル当たり約1個の要素となるようにバインダーに不規則にまいた。

## 【0097】

## 実施例18

塗料バインダー2を用いた以外は実施例17と同じやり方で実施例18を作成した。

## 【0098】

## 実施例19

熱可塑性塗料バインダー1をアルミニウムパネルに約0.3mmの厚さで適用した。これを行って、塗料の道路表面への熱可塑性材の押出しをシミュレートした。適用温度は約205℃であった。実施例2の再帰反射要素を、1平方センチメートル当たり約1個の要素となるようにバインダーに不規則にまいた。

## 【0099】

## 実施例20

再帰反射シート1のこのストリップを幅約4mmに手で切断した。シートの非視認面に、幅1/2インチ(13mm)のスコッチ(Scotch)ブランドの両面テープ(Cat. 137, 3M Part No. 34-8507-7691-4)を適用した。接着剤が内側となるように、ストリップを手で理髪店のボールのスタイルで巻き付けた。シートは約2mmの間隔で重なった。形成されたコイル巻きしたシートの直径は元のシートの厚さの約4倍であった。これらのコイル巻きしたシートストリップを長さ約6mmの再帰反射要素へと手で切断した。

## 【0100】

## 実施例21

実施例20に記載した方法を再帰反射シート2でそのまま繰り返して再帰反射要素を作成した。

## 【0101】

## 実施例22

再帰反射シート1のこのストリップを幅約4mmに手で切断した。幅1/2インチ(12.7mm)のある長さのテープを一端に留め、長さに沿って捻って、粘着性のあるほぼ丸いロープを形成した。接着剤側がテープから作成されたロープ周囲となるように、再帰反射シートストリップを理髪店のボールのスタイルで手で巻き付けた。この形成されたロープ形状の直径は元のシートの厚さの約5倍であった。これらを長さ約6mmの要素へと手で切断した。

## 【0102】

## 実施例23

1ミルの低密度ポリエチレンスキン層と、シェル(Shell)より「クラトン(Kraton) G-1657」という商品名で入手したスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマーからなる4ミルのコアとを有する多層エラストマーフィルム(米国特許第6,436,529号明細書参照)を、周囲温度で機械方向に手によりその未伸張寸法の約400%まで伸張した。剥離ライナを再帰反射シート1から除去し、シートの非視認面に予め適用しておいた感圧接着剤を露出した。接着剤側を手で伸張したフィルムへプレスした。それから、1/2インチストリップをフィルムを伸張した方向に法線で切断した。長さに沿ったストリップの端部を、互いに丸めて、シートの端部が接触するよう

10

20

30

40

50

にした。丸めたストリップは、端部で直径約 3 / 16 インチの円形断面を有していた。接着剤は、やや結合せず、多角形の断面を形成した。丸めたストリップは離散要素へと切断することができる。

【 0 1 0 3 】

比較例 A

3 Mカンパニー ( 3 M Company ) より「 3 Mスタマーク高性能テープ ( 3 M Stamark High Performance Tape ) シリーズ 3 8 0 」という商品名で市販されている舗道マーキングテープの一片を、幅 1 0 c m × 長さ 5 1 c m のアルミニウムパネルに適用した。この製品は、隆起部に適用される約 1 . 7 5 の屈折率のセラミックビーズが  $TiO_2$  バインダーに埋め込まれたパターン化舗道マーキングテープ

10

【 0 1 0 4 】

比較例 B

3 Mカンパニー ( 3 M Company ) より「 3 Mスタマーク ( 3 M Stamark Tape ) シリーズ 5 7 3 0 」という商品名で市販されている舗道マーキングテープの一片を、幅 1 0 c m × 長さ 5 1 c m のアルミニウムパネルに適用した。この製品は、約 1 . 5 の屈折率のガラスビーズが  $TiO_2$  充填バインダーに埋め込まれた平坦舗道マーキングテープである。この舗道マーキングの再帰反射性能は、塗料が熱可塑性舗道マーキング材料のいずれかにビーズを含む、道路に適用された多数の舗道マーキング材料の良い代表例である。

20

【 0 1 0 5 】

比較例 C

3 Mカンパニー ( 3 M Company ) より「 3 Mスタマーク湿潤反射舗道マーキングテープ ( 3 M Stamark Wet Reflective Pavement Marking Tape ) シリーズ 8 2 0 」という商品名で市販されている舗道マーキングテープの一片を、幅 1 0 c m × 長さ 5 1 c m のアルミニウムパネルに適用した。この製品は、密閉レンズビーズ再帰反射シートを用いて作成されたパターン化舗道マーキングである。

【 0 1 0 6 】

試験方法

30

1 . A S T M E 1 7 1 0 に記載された乾燥条件下で、入口角 8 8 . 7 6 度、観測角 1 . 0 5 度で再帰反射輝度 (  $R_L$  ) 係数を測定した。測定単位は  $mcd / m^2 / lx$  である。

【 0 1 0 7 】

2 . A S T M E 2 1 7 6 - 0 1 に記載された湿潤条件下で、入口角 8 8 . 7 6 度、観測角 1 . 0 5 度で再帰反射輝度 (  $R_L$  ) 係数を測定した。測定単位は  $mcd / m^2 / lx$  である。この試験方法は、雨の際の動作をシミュレートするものである。

【 0 1 0 8 】

3 . A S T M E 2 1 7 7 - 0 1 に記載された湿潤条件下で、入口角 8 8 . 7 6 度、観測角 1 . 0 5 度で再帰反射輝度 (  $R_L$  ) 係数を測定した。測定単位は  $mcd / m^2 / lx$  である。この試験方法は、雨の後の動作をシミュレートするものである。

40

【 0 1 0 9 】

4 . ニューヨーク州ニューヨークのリーバブラザース ( Lever Brothers , NY , NY ) より「ウルトラダブ ( Ultra Dove ) 」という商品名で市販されている) 約 3 c c の食器洗い石鹼を、約 8 リットルの水と混合し、石鹼溶液を舗道マーキング例にスプレーしてから A S T M E 2 1 7 7 - 0 1 に従って測定した以外は、A S T M E 2 1 7 7 - 0 1 と同様に再帰反射輝度 (  $R_L$  ) 係数を測定した。これを行って、道路での風化後の実際の舗道マーキング湿潤反射性をより良好にシミュレートするために、表面張力を減じた。

【 0 1 1 0 】

【表 1】

試験結果

舗道 マーキング 実施例番号	再帰 反射要素実施 例番号	88.76度の入口角および1.05度の観測角での $\text{mcd}/\text{m}^2/\text{lx}$ の再帰反射輝度 ( $R_L$ ) 係数			
		乾燥一試験 方法 1	連続湿潤一 試験方法 2	湿潤条件一 試験方法 3	石鹼を用いた 湿潤条件一 試験方法 4
9	1	300	125	121	203
10	2	1100	355	429	746
11	3	710	209	308	426
12	4	223	784	1200	1500
13	5	174	949	1200	1350
14	6	3780	130	240	88
15	7	3100	88	139	64
16	8	6200	3360	4020	3160
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		1840	1030	1380	1140

## 【0111】

結果によれば、例証の再帰反射要素全ては、舗道マーキングおよびその他再帰反射物品に用いるのに好適であることが分かる。実施例 12 および 13 は、比較例 C に比べて石鹼による湿潤反応性が増大したことを示した。しかしながら、比較例 C の場合のように、再帰反射シートでカバーされた視認面と比べて再帰反射シートの面積に基づいて僅か約 14 % の量を用いた。実施例 12 および 13 の乾燥再帰反射性は、比較例 A より低かった。これは、効率的に光を再帰反射するために、この構造体の光学諸特性が上部の水層に頼っているためである。実施例 12 および 13 は、湿潤反応性を向上させるのに有用であり、その他の再帰反射要素または光学要素（例えば、ガラスビーズ）と組み合わせて、乾燥反応性を提供することができる。実施例 14 および 15 は、比較例 C に比べて乾燥反応性が大幅に増大したことを示した。実施例 14 および 15 を作成するのに用いた再帰反射シートの量（すなわち、面積）は比較例 C に比べて僅か約 14 % であった。入射光線を再帰反射するために、このタイプのシートは空気界面に頼っているため、実施例 14 および 15 の石鹼による湿潤反射性もまた低かった。実施例 14 および 15 は、乾燥反応性を向上させるのに有用であり、実施例 12 および 13 のようなその他の湿潤再帰反射要素と組み合わせることができる。実施例 16 は、キューブコーナ光学要素を有する再帰反射シートを利用した。比較例 C に比べて、面積基準で僅か約 7 % の量のシートを用いた。はるかに高レベルの乾燥および湿潤性能が得られた。実施例 10 および 17 ~ 19 は、比較例 A および B よりも良好な再帰反射輝度を示し、用いた再帰反射シートの量を減じたため、低コストとなると考えられる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0112】

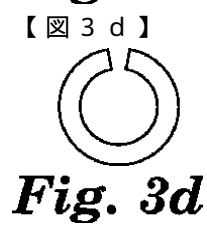
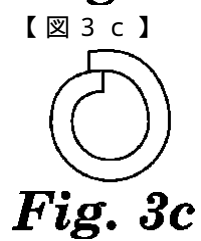
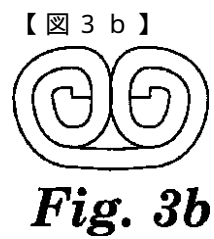
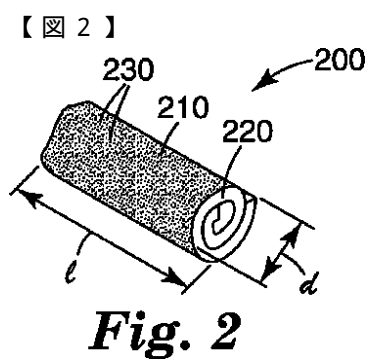
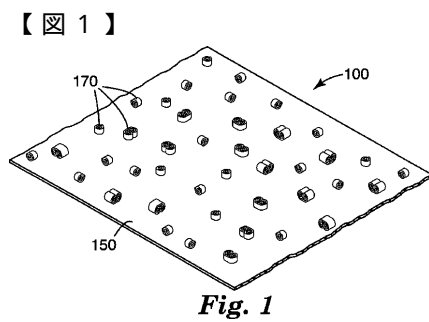
【図 1】再帰反射要素を含む本発明の再帰反射物品の例証の斜視図である。

【図 2】例証の再帰反射要素の拡大斜視図である。

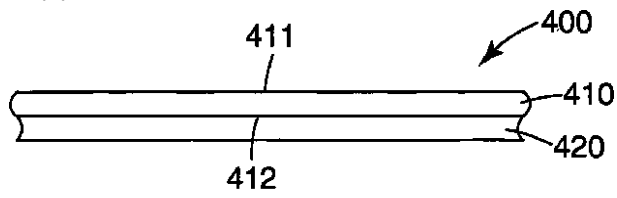
【図 3 a - 3 d】例示的な要素の端部および / または断面の説明図である。

【図 4】再帰反射要素を含む本発明の再帰反射物品の例証の斜視図である。

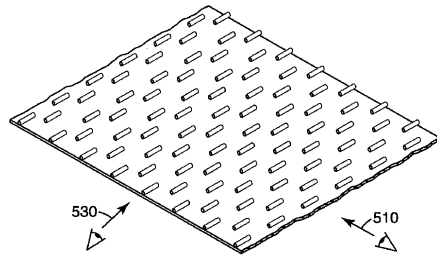
【図 5】本発明による例証のラミネートを示す。



【 図 4 】

**Fig. 4**

【 図 5 】

**Fig. 5**

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ウェイス, ダグラス イー.  
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, スリーエム センター
- (72)発明者 シップマン, レベッカ エー.  
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, スリーエム センター
- (72)発明者 チェンパレン, クレイグ エス.  
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, スリーエム センター
- (72)発明者 ハイニンガー, ジェイムズ ディー.  
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, スリーエム センター
- (72)発明者 ヘッドブロム, トーマス ピー.  
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, スリーエム センター
- (72)発明者 ディーブ, ジェラルド エス.  
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, スリーエム センター

審査官 住田 秀弘

(56)参考文献 特公平05-037829(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

E01F 9/00 -E01F 9/093