

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-508265

(P2011-508265A)

(43) 公表日 平成23年3月10日(2011.3.10)

(51) Int.Cl.

G02B 5/128 (2006.01)

F 1

G 02 B 5/128

テーマコード(参考)

2 H 04 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2010-539694 (P2010-539694)
 (86) (22) 出願日 平成20年12月16日 (2008.12.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年8月18日 (2010.8.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/086946
 (87) 国際公開番号 WO2009/082644
 (87) 国際公開日 平成21年7月2日 (2009.7.2)
 (31) 優先権主張番号 61/016,210
 (32) 優先日 平成19年12月21日 (2007.12.21)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 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
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100122965
 弁理士 水谷 好男
 (74) 代理人 100141162
 弁理士 森 啓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】球形コア及び2つの同心光学干渉層を含む、再帰反射性物品及び再帰反射素子

(57) 【要約】

再帰反射素子及びそのような素子を含む物品。再帰反射素子(100)は、外側表面を有する固体球形コア(110)を含む。第一の完全同心光学干渉層(112)は、コアと第一の光学干渉層との間に第一の界面を提供するコアの外側表面に重なり、第二の完全同心光学干渉層(122)は、第一の光学干渉層に重なって、第一の光学干渉層と第二の光学干渉層との間に第二の界面を提供する。いくつかの実施形態において、第三の完全同心光学干渉層は、第二の光学干渉層に重なって、第二の光学干渉層と第三の光学干渉層との間に第三の界面を提供する。再帰反射性物品は、第一主表面、及び基材の第一主表面に沿って付着される複数の再帰反射素子を含む第二主表面を有する基材を含む。

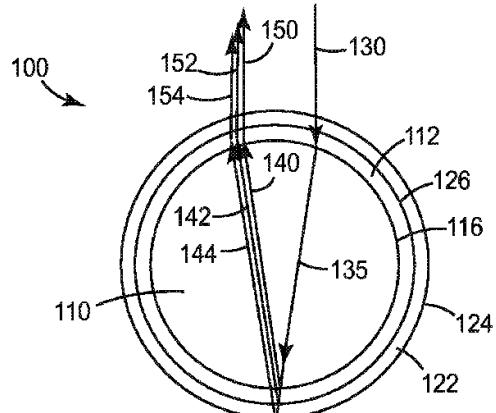


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一界面を提供する外側コア表面を含む固体球形コアと、コア表面に重なる内側表面及び外側表面を有する、第一の完全同心光学干渉層であって、前記第一の完全同心光学干渉層の外側表面が第二の界面を提供する、第一の完全同心光学干渉層と、

第一の完全同心光学干渉層の外側表面に重なる内側表面及び外側表面を有する、第二の完全同心光学干渉層であって、前記第二の完全同心光学干渉層の外側表面が第三の界面を提供する、第二の完全同心光学干渉層と、

を含む、再帰反射素子。

10

【請求項 2】

前記第一の完全同心光学干渉層及び前記第二の完全同心光学干渉層が、それぞれ、 Ti_2O_3 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 $ZnSe$ 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 、及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項1に記載の再帰反射素子。

【請求項 3】

前記球形コアの屈折率と、前記第一の完全同心光学干渉層の屈折率との差が約0.1超であり、前記第一の完全同心光学干渉層と、前記第二の完全同心光学干渉層の屈折率との差が約0.1超である、請求項1に記載の再帰反射素子。

20

【請求項 4】

前記コアが、約1.55～約2.5の範囲内の屈折率を有し、前記第一の完全同心光学干渉層が第一の材料を含み、前記第二の完全同心光学干渉層が、前記第一の材料とは異なる第二の材料を含む、請求項3に記載の再帰反射素子。

【請求項 5】

前記コアが、約30マイクロメートル～約90マイクロメートルの直径を有する球形である、請求項4に記載の再帰反射素子。

【請求項 6】

前記第一の材料がシリカであり、前記第二の材料がチタニアである、請求項5に記載の再帰反射素子。

30

【請求項 7】

前記第一の材料がチタニアであり、前記第二の材料がシリカである、請求項5に記載の再帰反射素子。

【請求項 8】

前記第二の完全同心光学干渉層の外側表面に重なる内側表面及び外側表面を有する第三の完全同心光学干渉層であって、前記第三の完全同心光学干渉層の外側表面が第四の界面を提供する、第三の完全同心光学干渉層を更に含む、請求項1に記載の再帰反射素子。

【請求項 9】

第一主表面及び第二主表面を有する基材と、

前記基材の前記第一主表面に沿って付着される請求項1に記載の複数の再帰反射素子と

40

を含む再帰反射性物品であって、

前記物品が再帰反射性である、再帰反射性物品。

【請求項 10】

入射角-4度及び観測角0.2度で測定して、 $50Cd/1ux/m^2$ 超の再帰反射係数を有し、補助反射器を含まず、再帰反射係数の値が、その上に完全同心光学干渉層を有さない固体球形コアからなる再帰反射素子を含む物品の値よりも少なくとも2.5倍大きい、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項 11】

前記物品が補助反射器を含まず、入射角-4度及び観測角0.2度で測定して、 $50C$

50

$d / 1 \mu x / m^2$ 超の再帰反射係数を有し、4800K ~ 7500K の黒体放射を示す線から0.01の範囲内に存在するCIE色度ダイアグラム(1931バージョン)のある点を画定する色度座標の再帰反射色を有する、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項12】

補助反射器を更に含む、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項13】

前記物品が、再帰反射モードで観測されるとき、強化された再帰反射輝度を呈する、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項14】

前記物品が、再帰反射モードで観測されるとき、干渉により強化された再帰反射輝度を呈し、前記物品が、その上に完全同心光学干渉層を有さない前記固体球形コアからなる再帰反射素子を含むことだけが異なる同一の物品の値よりも少なくとも2倍大きい再帰反射係数の値を呈する、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項15】

前記物品が、その上に完全同心光学干渉層を有さない前記固体球形コアからなる再帰反射素子を含むことだけが異なる同一の物品の値よりも少なくとも4倍大きい再帰反射係数の値を呈する、請求項14に記載の再帰反射性物品。

【請求項16】

前記物品が、再帰反射モードで観測されるとき、再帰反射色を呈する、請求項8に記載の再帰反射性物品。

【請求項17】

前記物品が、再帰反射モードで観測されるとき、強化された再帰反射輝度を呈し、再帰反射色を呈さない、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項18】

補助反射器を更に含む、請求項17に記載の再帰反射性物品。

【請求項19】

前記再帰反射素子が、接着剤で基材の第一主表面に付着され、各再帰反射素子の一部が前記接着剤に埋め込まれる、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項20】

前記基材が熱可塑性ポリマーであり、前記再帰反射素子が前記基材に埋め込まれる、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項21】

前記第一基材がポリマーを含む、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項22】

前記再帰反射素子が、それぞれ、前記第二の完全同心光学干渉層の外側表面に重なる内側表面及び外側表面を有する、第三の完全同心光学干渉層を更に含み、前記第三の該完全同心光学干渉層の前記外側表面が第四の界面を提供する、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項23】

入射角-4度及び観測角0.2度で測定して、 $100Cd / 1 \mu x / m^2$ 超の再帰反射係数を有し、前記物品が補助反射器を含まない、請求項22に記載の再帰反射性物品。

【請求項24】

前記第一の完全同心光学干渉層、前記第二の完全同心光学干渉層、及び前記第三の完全同心光学干渉層が、それぞれ、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 $ZnSe$ 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 AlF_3 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる群から選択される材料を含む、請求項9に記載の再帰反射性物品。

【請求項25】

前記球形コアの屈折率と、前記第一の完全同心光学干渉層の屈折率との差が約0.1超

10

20

30

40

50

であり、前記第一の完全同心光学干渉層の屈折率と、前記第二の完全同心光学干渉層の屈折率との差が約0.1超であり、前記第二の完全同心光学干渉層の屈折率と、前記第三の完全同心光学干渉層の屈折率との差が約0.1超である、請求項22に記載の再帰反射素子。

【請求項26】

前記コアが、約1.55～約2.5の範囲内の屈折率を有し、前記第一の完全同心光学干渉層がシリカを含み、前記第二の完全同心光学干渉層がチタニアを含み、前記第三の完全同心光学干渉層がシリカを含む、請求項22に記載の再帰反射性物品。

【請求項27】

前記コアが、約30マイクロメートル～約90マイクロメートルの直径を有する球形であり、前記第一の完全同心光学干渉層が、約95nm～約120nmの厚さを有し、前記第二の完全同心光学干渉層が約45nm～約80nmの厚さを有し、前記第三の完全同心光学干渉層が、約70nm～約115nmの厚さを有する、請求項26に記載の再帰反射性物品。

10

【請求項28】

前記球形コアが、約1.55～約2.5の範囲内の屈折率を有し、前記第一の完全同心光学干渉層がチタニアを含み、前記第二の完全同心光学干渉層がシリカを含み、前記第三の完全同心光学干渉層がチタニアを含む、請求項22に記載の再帰反射性物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、再帰反射素子、及び再帰反射素子を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

「再帰反射性」とは、光のビームが入ると、その光を実質的にその光源の方向に反射する、物品の能力を指す。ビーズ型再帰反射性構成体は当該技術分野において既知であり、一般的に、基材の少なくとも1つの主表面に沿って基材に付着された複数の透明な球形ビーズを含む。代表的な再帰反射性物品には、標識、セキュリティカード、舗装マーキング、及び衣類が挙げられる。ビーズ型再帰反射構造においては、実質的に平行な光（例えば自動車のヘッドライトからの光ビーム）がビーズの前面から入り、屈折し、ビーズの裏面又はその近くの反射体に当たる。かなりの量の光が、入射光に対して逆平行方向又はほぼ逆平行方向に戻るように、ビーズ及び反射体の光学的性質を調整することができる。

30

【0003】

典型的な反射体には、例えば裏材又は基材に接着した単層のビーズを含む平面構成体内にある、透明ビーズの層の裏側に適用された顔料並びに等角反射性コーティングを利用したものが挙げられる。顔料は、まず結合剤中に分散させ、この分散液を、複数のビーズを含む層の裏側表面にコーティングすることによって、又は顔料入り結合剤中にビーズ層を部分的に埋め込むことによって、反射体として使用することができる。反射性顔料には、例えばチタニア粒子、雲母フレーク、その他の粉末などが挙げられる。等角反射性コーティングは通常、平面的構成体中の、反射性ビーズの裏側（例えばビーズと基材との間）に適用される。等角反射性コーティングには、アルミニウム及び銀などの金属薄膜、並びに金属フッ化物及び硫化亜鉛などの絶縁性コーティングが挙げられる。再帰反射性物品の構成体において、別の種類に比べてある種類の反射体を選択するのは、さまざまな要因に依存する可能性があり、これには物品の日光下の望ましい外観、材料及び製造コスト、再帰反射輝度の望ましいレベル、並びに物品の全体的構造及びそれに関連する製造プロセスが挙げられる。顔料から製造される反射体は通常、製造が安価であり、望ましい日中時の特徴をもたらすことができる（例えば明るい拡散光照明にさらされたときの明るい白色外観など）。平面的構成体における反射性ビーズの裏側に適用される等角反射性コーティングは、高輝度の再帰反射性を生み出すが、高価であり得、色が金属的灰色であり得、又は他の望ましくない特徴を有し得る。

40

50

【0004】

单一の完全同心光学干渉層でコーティングされたビーズコアは、隠し (covert) 干渉色及びレトロクロミック (retrochromic) パターンをもたらす再帰反射素子を生成することが知られている。用語「レトロクロミック」は、再帰反射モードで見たときに、物体又は領域を拡散光下で見たときに呈する色とは異なる再帰反射色を呈する、その物品又は領域の能力を指す。この技術はまた、レトロクロミック色の飽和及び強度に対する、单一完全同心光学干渉層の屈折率の影響も指摘する。光学干渉層の背面側の媒体 (例えば、再帰反射素子と基材又は裏材との間) は、コーティングと媒体との間に高い屈折率のコントラスト界面を提供できることが示唆されている。この技術は、完全同心光学干渉層を既に含むビーズに適用する厚いコーティングが、界面の屈折率差を固定することによって干渉効果を調節するのに使用できることを示唆している。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

再帰反射素子及びそのような素子を含む物品においては、更なる改良が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

1つの態様において、本発明は

第一界面を提供する外側コア表面を含む固体球形コアと、

コア表面に重なる内側表面及び外側表面を有する、第一の完全同心光学干渉層であって、第一の完全同心光学干渉層の外側表面が第二の界面を提供する、第一の完全同心光学干渉層と、

20

第一の完全同心光学干渉層の外側表面に重なる内側表面及び外側表面を有する、第二の完全同心光学干渉層と、

を含む、再帰反射素子を提供し、ここで第二の完全同心光学干渉層の外側表面は第三の界面を提供する。

【0007】

別の態様において、この再帰反射素子は、第二の完全同心光学干渉層の外側表面に重なる内側表面及び外側表面を有する第三の完全同心光学干渉層であって、第三の完全同心光学干渉層の外側表面が第四の界面を提供する、第三の完全同心光学干渉層を更に含む。

30

【0008】

別の態様では、

第一主表面及び第二主表面を有する基材と、

その基材の第一主表面に沿って付着される前述の複数の再帰反射素子と、

を含む再帰反射性物品であって、

物品が再帰反射性である、再帰反射性物品を提供する。

【0009】

別途記載がない限り、本明細書に使用される用語は、当業者の理解に一致した方法で解釈されるものとする。明確化のため、以下の用語は、本明細書で与えられる意味を有するものとして理解されるものとする。

40

【0010】

「光」は、電磁スペクトルの可視光 (すなわち約 380 nm ~ 約 780 nm)、紫外線 (すなわち約 200 nm ~ 約 380 nm)、及び / 又は赤外線 (すなわち約 780 nm ~ 約 100 マイクロメートル) の領域で 1 つ以上の波長を有する電磁放射線を指す。

【0011】

「屈折率」は、別途記載のない限り、温度 20 °C、ナトリウムの黄色 D 線に相当する波長 589.3 nm での屈折率を示す。用語「屈折率」及びその略語「RI」は、本明細書において互換性のある語として使用される。

【0012】

「再帰反射モード」は、物品に光ビームが入り、実質的に同じ方向 (例えば照射方向か

50

ら5度以内、4度以内、3度以内、2度以内、又は1度以内)からその照射された物品を観測することを含む、照射及び観測の特定の形状を指す。再帰反射モードは、人がある物品を見るときの形状、又は装置がある物品の反射率を測定するときの形状を記述し得る。

【0013】

「再帰反射輝度」は、物体又は物体の集合(例えば再帰反射素子若しくは素子の集合、又は例えば1つ以上の再帰反射素子を含む物品)が、入射光が入ってきた方向(又はほぼ同じ方向)に入射光を返す効率を指す。再帰反射輝度は、物体に入射した光の強度に対する、物体から再帰反射される光の強度に関係する。

【0014】

「再帰反射係数」(Ra)は、物体の再帰反射輝度の標準測定値であり、1ルクス当たり1平方メートル当たりのカンデラ単位、すなわちCd/1ux/m²又はCplの単位で表わすことができる。この単位で再帰反射係数を報告するこれらの単位及び測定装置は、明度関数でこの再帰反射輝度に重みづけを行う。明度関数は、光の波長に対する人間の目の感度の依存性を説明するものであり、波長約380ナノメートル~780ナノメートルでは非ゼロであり、このように電磁スペクトルの可視領域を画定する。

10

【0015】

「完全同心光学干渉層」又は「光学干渉層」は、本質的にビーズコアの全表面(すなわち、表面の選択された部分、例えば裏面のみではなく)を取り囲みかつ直接隣接する、又は別の内側の完全同心光学干渉層の外側表面を取り囲みかつ直接隣接する、半透明又は透明なコーティングを指し、この完全同心光学干渉層が本質的に均一な厚さを有する。

20

【0016】

「反射体」は、再帰反射性物品内の再帰反射素子の背面側にある焦点位置又はその近くの、再帰反射性物品内に配置される、鏡面性又は拡散性の反射性物質を指す。反射性物質は、拡散光散乱性又は金属材質であり得、又は1つ以上の反射性界面を形成する透明な材料構成要素の1つ以上の層であり得る。

【0017】

明確化のため、再帰反射性物品内の球形ビーズコアの背面側の焦点位置又はその近くに1つを超える反射体が存在する実施形態においては、ビーズの外側表面に接している又は最も近い材料が、「主反射体」と呼ばれる。ビーズの裏面から更に離れた追加の反射体は、「補助反射体」と呼ばれる。直接隣接した絶縁層の積層物は、主反射体及び補助反射体を指定する目的のため、単一の「反射体」と見なされる。例えば、裏面が顔料入り結合剤中に埋め込まれた2つ以上の完全同心光学干渉層を有するビーズを含む物品は、完全同心光学干渉層を主反射体として有し、顔料入り結合剤を補助反射体として有する。

30

【0018】

「領域」は、物品の連続する部分を指す。領域は典型的に、観察者に認識可能な境界又は全体的な広さを有する。

【0019】

当業者には、「発明を実施するための形態」、図面及び添付されている請求項を含む開示の残りの部分を考慮に入れることにより、本発明の範囲がより完全に評価されるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

本明細書のさまざまな図は、縮尺を正確に示すものではなく、実施形態の説明に提供されるものである。本発明の実施形態を記述する際、図への参照が行われるが、図には実施形態の特徴が参照番号で示されており、同様の参照番号は同様の特徴を示す。

【図1】本発明による再帰反射素子の一実施形態の断面図。

【図2】本発明による再帰反射素子の別の実施形態の断面図。

【図3】本発明による再帰反射性物品の代表的な実施形態の等角断面図。

【図4】本発明による再帰反射性物品の別の代表的な実施形態の等角断面図。

【図5】本発明による再帰反射性物品の更に別の代表的な実施形態の等角断面図。

50

【図6】本発明による再帰反射素子を製造するためのプロセスの概要図。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、コーティングされたビーズの形態の再帰反射素子、及びそのような再帰反射素子を含む物品を提供する。本発明による再帰反射素子及びそのような再帰反射素子を含む物品は、固体球形ビーズコア上に蒸着された2つ以上の完全同心光学干渉層からなる再帰反射素子から生じる干渉現象によって強化される再帰反射性を呈する。干渉によって強化された再帰反射性には、球形コア上の2つ以上の完全同心光学干渉層の設計と蒸着による、再帰反射色のない、より高い再帰反射輝度の達成、又は再帰反射輝度と再帰反射色との独自の組み合わせの達成が含まれる。1つを超えない完全同心光学干渉層を有するビーズコア形態の再帰反射素子を含む類似物品の再帰反射輝度に比べ、本発明の再帰反射素子及び物品の方が、より高い再帰反射輝度が達成される。

【0022】

再帰反射輝度は入射光と反射光（観測角）との間のさまざまな角度について測定できるが、特定の範囲の角度に制限されない。いくつかの用途について、有効な再帰反射性は、戻り角がゼロ度であるのが望ましい（入射光に対して逆平行）。他の用途について、有効な再帰反射性は、戻り角が例えば0.1~1.5度の範囲であるのが望ましい。可視光照射の場合、再帰反射輝度は、再帰反射係数（Ra）によって記述される。

【0023】

球形コア上に蒸着された2つの完全同心光学干渉層を有する再帰反射素子を含む物品は、2つ以上の完全同心光学干渉層を含まないけれども（例えば、再帰反射素子は、ゼロ又は1つの同心光学干渉層を含む）、再帰反射素子を一部として有する類似物品よりも大きな再帰反射係数（Ra）値を呈する。本発明により構成された物品は、その一部として補助反射体を含む場合も含まない場合もある。しかしながら、再帰反射係数の上述の改善は、補助反射体を含む物品と並んで、補助反射体を含まない物品でも観察される。補助反射体を含まない物品について、再帰反射係数は、ビーズがゼロ又は1つのみ同心光学干渉層を含むビーズ形態の再帰反射素子を含むが、補助反射体を有さない、他の物品と比べ、いくつかの実施形態では2.5倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では3倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では4倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では5倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では6倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では7倍を上回って増加する。補助反射体（例えば、その中に再帰反射素子が部分的に埋め込まれているチタニア顔料入り拡散散乱性ビーズ結合剤）を含む物品について、再帰反射係数は、ビーズがゼロ又は1つのみの同心光学干渉層を含むビーズ形態の再帰反射素子を含み、補助反射体を有する、他の物品と比べ、いくつかの実施形態では2.5倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では3倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では3.5倍を上回って増加する。

【0024】

球形コア上に蒸着された3つの完全同心光学干渉層を有する再帰反射素子を含む本発明の物品は、ゼロ又は1つのみの光学干渉層を有するが、同じビーズコアを有する同じ物品よりも大きい再帰反射係数（Ra）値を呈する。再帰反射係数の改善は、補助反射体を含む物品と並んで、補助反射体を含まない物品でも観察される。補助反射体を含まない物品は、いくつかの実施形態では再帰反射係数が3倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が4倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が8倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が10倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が12倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が14倍を上回って増加することを示す。補助反射体（例えば、その中に再帰反射素子が部分的に埋め込まれているチタニア顔料入り拡散散乱性ビーズ結合剤）を含む物品に関しては依然として、いくつかの実施形態では再帰反射係数が3倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が4倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が5

10

20

30

40

50

倍を上回って増加し、いくつかの実施形態では再帰反射係数が6倍を上回って増加することを示す。

【0025】

本発明によって提供される再帰反射素子は、コアに適用された2つ以上のコーティングされた層を備えた球形コアを含み、この2つ以上のコーティングされた層は、コアを包み込む完全同心光学干渉層を形成する。第一又は最も内側の光学干渉層は、球形ビーズコアの外側表面を覆い、これに隣接している。第二の完全同心光学干渉層は、第一又は最も内側の同心光学干渉層の外側表面を覆い、これに隣接している。完全同心光学干渉層は球形ビーズコアの表面全体を覆うはずであるが、この光学干渉層は、再帰反射素子の光学的特性を損なうことなく層を貫通する小さなピンホール又は小さな傷欠損を含み得る。所望により、本発明によって提供される再帰反射素子は、それぞれ連続的に前の蒸着層を覆う光学層として、追加の完全同心光学干渉層を含み得る（例えば、第三の同心光学干渉層は、第二の同心光学干渉層を覆い、第四の層は第三の層を覆う、など）。同心とは、所与のビーズコアの上のそのような光学干渉層それぞれが、コアの中心と同じ中心を共有する、球形に形成されたシェル形状であることを意味する。

10

【0026】

さまざまな再帰反射素子をさまざまな任意の物品の構成要素として含めることは、本発明の範囲内である。このような物品に組み込まれている再帰反射素子の一部は、本発明に従って本明細書に記述されている再帰反射素子を含み、一方で他の再帰反射素子は本発明の範囲外のものであります。例えば、再帰反射素子の一部は、同心光学干渉層を有さない場合がある。いくつかの実施形態において、再帰反射素子は本発明の範囲内であり得るが、例えば、光学干渉層の構造が異なる、さまざまな本発明の再帰反射素子を含み得る。換言すれば、再帰反射素子は、同心光学干渉層が異なる物質ででき、及び／又は個々の再帰反射素子によって厚さが異なる、異なる構造を含むことができる。そのような実施形態において、第一又は最も内側の光学干渉層は、再帰反射素子によって、25%を超えて厚さが変動することがある。いくつかの実施形態では、1つ以上の追加のコーティングされた層は、同心的にコーティングされなくともよい。いくつかの実施形態では、再帰反射素子は2つの同心光学干渉層を含んでよく、同様に、3つ以上の同心光学干渉層を含む素子であってもよい。

20

【0027】

完全同心光学干渉層は、球形コアに適用されて、強化された再帰反射輝度の再帰反射素子を提供する。物品内に配置されると、この再帰反射素子は、他の再帰反射素子形態などを含んだ同一の物品の再帰反射輝度よりも高い、再帰反射輝度を提供する。いくつかの実施形態において、再帰反射された光の色は、入射光の色と同じか又は似ている。例えば、再帰反射された光は、白色入射光からの色変化がほとんど又は全くない。また別の実施形態では、物品に配置されたときに再帰反射素子が再帰反射色をもたらすように、光学干渉層がコアに適用される。いくつかの実施形態では、物品又は基材の表面の識別可能な模様が、再帰反射モードで観測可能であるが、拡散光の下では視認できない。いくつかの実施形態において、再帰反射素子のレトロクロミック特性は、既存の物品の色を強化するにも用いられる（すなわち、再帰反射素子の再帰反射色が、拡散光下で観測したときに、物品の色に一致する）。

30

【0028】

ビーズコア上の光に関して完全な同心光学干渉層は、再帰反射素子の裏側で、2つの反射界面を形成する。コーティングの厚さは、光学的厚さが可視光（約380ナノメートル～約780ナノメートル）に対応する波長範囲内にある1つ以上の波長に対する建設的干渉状態又は相殺的干渉状態をもたらすようなものである。光学的厚さは、コーティングの物理的な厚さにその屈折率を掛けたものを指す。このような建設的干渉状態又は相殺的干渉状態は、照射のコヒーレンス長を上限として、光学干渉コーティングの光学的厚さ増加と共に周期的である。コーティング厚さが増加すると、所与の波長に対する建設的干渉は、コーティングを通り抜けまた戻って通過する光学経路が、界面の一方又は両方での屈折

40

50

率変化の兆候によって生じた位相反転と組み合わされて、2つの界面から反射する光の2つの要素について2ラジアンの位相差をもたらすと起こる。更に厚さが増加すると、位相差が4ラジアンに等しくなったときに、同じ建設的干渉状態が再び達成される。更に厚さを増加させると、同じ現象が起こる。建設的干渉状態の連続的発生を分離する厚さ周期（すなわち、コーティングの2つの表面から反射される光の所与の波長（減圧下）について、名目上同じ干渉状態の繰り返しをもたらすコーティングの厚さ増分）は、減圧下の波長の半分をコーティングの屈折率で割ることによって求められる。コーティング厚さをゼロナノメートルから増加させるとときの所与の干渉状態の発生それぞれに、周期番号（例えば $n = 1, 2, 3, \dots$ ）を割り当てることができる。光学干渉層を含む再帰反射素子が広帯域光（多くの波長を含む光、例えば白色光）で照射される場合、干渉効果の範囲は、さまざまな波長に関する再帰反射現象を特性づける。このような光学的現象は、1つを超える光学干渉層が球形コアに適用される場合、より複雑になる。

10

【0029】

2つ以上の完全同心光学干渉層を有する再帰反射素子を含む再帰反射性物品の再帰反射色及び輝度は、コーティング層厚さが増加するに従い、周期的な現象及び相互依存性を呈することがわかっている。複数の完全同心光学干渉層を伴って製造された再帰反射素子、又はそのような再帰反射素子を含む物品は、干渉層のうち1つ以上の厚さが増加するにつれて、再帰反射係数（Ra）における強度振幅（例えば上下）を呈する。いくつかの実施形態では、再帰反射光に色が発生することなく、白色光照射に対して高い再帰反射係数が達成される。他の実施形態では、白色光照射に対して、カラーの再帰反射光の発生を伴った高い再帰反射係数が生成される。いくつかの実施形態において、物品は、拡散光下で目立つ外観及び／又は色を有する、並びに、再帰反射観測モードで見たときに白色光照射下で高い再帰反射係数を伴う再帰反射色、又は再帰反射色の欠如を有する、さまざまな表示又はデザインの任意のものを提供する再帰反射素子の領域を含むことができる。

20

【0030】

非レーザー光（例えば白熱電球、ガス放電灯、又は発光ダイオードによって発生した光）のコヒーレンス長は、強い干渉効果が観察される n の値（及びこれによる合計コーティング厚さ）を制限する。非レーザー光について、干渉効果は $n = 10$ 以上に対応する厚さで消失する傾向があり、その約半分の厚さで大幅に減少する。屈折率が約1.55の、接着剤に部分的に埋め込まれた再帰反射素子について、空気曝露側を照射し、屈折率が約2.4の単一の完全同心光学干渉コーティングを含む場合は、ゼロナノメートルから最高約600ナノメートルまでの範囲の干渉コーティング厚さによって、フォトピカルに（photopically）重み付けられた5つのピークが確立される。これらの物理的厚さの値は、約1500nmまでの光学的厚さに対応する。約1.4の屈折率を有する単一の完全同心光学干渉コーティングを備えた再帰反射素子を含む物品については、フォトピカルに重み付けられた再帰反射輝度における5つのピークが、ゼロナノメートルから約1200ナノメートルまでの範囲の干渉コーティング厚さによって確立され、これは1700nm未満の光学的厚さに対応する。いくつかの実施形態において、ある可視光干渉層は、約1500nm未満の光学的厚さのコーティングを含む。

30

【0031】

本発明の再帰反射素子は、任意のさまざまな物品の構成体に含めることができ、この再帰反射素子は他の反射性及び／又は再帰反射性（retroreflective）物質（例えば高屈折率を有するコーティングされていない再帰反射ガラスビーズなど）と組み合わせることができる。本発明による再帰反射性物品は、所望により、1つ以上の補助反射体を含むことができ、このとき再帰反射素子及び補助反射体は全体として、入射光の一部分を光源の方向に戻す作用をする。いくつかの実施形態において、好適な補助反射体は、再帰反射素子が部分的に埋め込まれる、拡散光散乱性顔料入り結合剤である。顔料入り結合剤は、拡散・散乱性材料（例えば拡散反射が75%を超える）を生成するよう顔料タイプ及び添加量を選択した場合に、補助反射体となり、これは、ビーズ結合剤を着色するためだけに顔料及び添加量を選択するのとは対照的である。拡散散乱性をもたらす顔料の例には、二酸化チ

40

50

タン粒子及び炭酸カルシウム粒子が挙げられる。

【0032】

他の実施形態において、好適な補助反射体は、再帰反射素子が部分的に埋め込まれる鏡面反射顔料入り結合剤を含む。鏡面反射顔料の例には、雲母フレーク、雲母チタンフレーク、パールエッセンス顔料、及び真珠光沢顔料が挙げられる。

【0033】

更に他の実施形態において、好適な補助反射体は、再帰反射性物品の再帰反射素子の背面側に選択的に配置された金属薄膜である。

【0034】

更に別の実施形態において、好適な補助反射体は、再帰反射性物品の再帰反射素子の背面側に選択的に配置された薄膜絶縁体積層物である。

【0035】

再帰反射素子の屈折率が1.5～2.1であり、再帰反射素子の前面が空気に曝露されている再帰反射性物品の場合、補助反射体は、再帰反射素子の裏面に隣接して配置することができる。再帰反射素子が、前面に接触した透明な物質でその前面に封入されている、又は使用時に水によって前面が覆われる再帰反射性物品の場合、補助反射体は有利に使用することができるが、再帰反射素子の屈折率に応じて、再帰反射素子の裏面の背面側に間隔をおいて配置されることが多い。

【0036】

いくつかの実施形態において、本発明は、補助反射体の必要性が任意であるような再帰反射性物品を提供する。したがって、本発明の再帰反射素子の使用は、再帰反射輝度の強化をもたらすことができ、加えて補助反射体又は代替の主反射体を必要とする類似物品の製造コストと比較して、製造コストを削減することができる。更に、代替又は補助反射体の排除により、本発明の再帰反射素子を用いて製造された再帰反射性物品の、環境照明での外観及び耐久性を向上させることができる。

【0037】

補助反射体を用いず製造された本発明の再帰反射性物品は典型的に、透明な（着色又は非着色）、非光散乱性、非反射性の結合剤（例えば、透明無色のポリマー結合剤）に部分的に埋め込まれた複数の再帰反射素子を含み、ここで再帰反射素子に対する入射光の焦点位置は、結合剤内、又は再帰反射素子と結合剤との間の界面にある。いくつかの構成体において、再帰反射素子には、約1.9の屈折率を有する微小球形状の球体コアが含まれる。この再帰反射素子は、透明無色の結合剤に部分的に埋め込まれ、その前面は空気に曝露しており、再帰反射素子の裏側と結合剤との間の界面近くに焦点位置を提供する。微小球に適用された複数の完全同心光学干渉層は、再帰反射係数（Ra）を増加させ得ることが言及されている。

【0038】

屈折率が約1.9であるが、同心光学干渉層がなく、透明なアクリレート接着剤に埋め込まれた微小球を含む物品は、典型的に、入射角4度及び観測角0.2度で、約8Cd/1ux/m²のRaを呈する。低屈折率（例えば1.4）又は高屈折率（例えば2.2）の単一の完全同心光学干渉層をこの微小球に適用すると、Raはそれぞれ、最高18Cd/1ux/m²及び最高30Cd/1ux/m²にまで上昇する。本発明において、この微小球コア上に2つの完全同心光学干渉層を使用すると、上述の物品内に配置した場合、Raは約50Cd/1ux/m²を超える、最高約59Cd/1ux/m²にまで上昇する。物品が、3つの完全同心光学干渉層を有する微小球を含んで製造されている場合は、Raは100Cd/1ux/m²を超える、最高113Cd/1ux/m²にまで上昇する。よって、本発明の再帰反射素子及びこのような再帰反射素子で製造された物品は、補助反射体なしで、有用な再帰反射レベルを呈する。

【0039】

ここで図を参照すると、図1は本発明による再帰反射素子100の1つの実施形態を断面図で示す。再帰反射素子100は、第一の界面を提供する外側表面を有する、透明で実

10

20

30

40

50

質的に球形のコア 110 を含む。第一の同心光学干渉層 112 は、コア 110 の第一の界面に重なる内側表面を含む。第二の同心光学干渉層 122 は、第一の同心光学干渉層 112 を覆う。層 122 は、第二の界面 126 を形成する、第一層 112 の外面又は最も外側の表面に接する内側表面、及び再帰反射素子 100 の最も外側の表面を形成し、第三の界面 124 を提供する外側表面を有する。第一及び第二の同心光学干渉層 112、122 は、球形コア 110 の表面上で実質的に均一である。

【0040】

異なる屈折率を有する物質（例えば、屈折率の差が少なくとも約 0.1）の間の界面で、光は反射される。コア 110、及び第一の光学干渉層 112 の屈折率の十分な差が、第一の界面 116 で第一の反射を起こす。同様に、第一の光学干渉層 112 及び第二の光学干渉層 122 の屈折率の十分な差が、第二の界面 126 で第二の反射を起こす。第二の光学干渉層 122、及び第二の光学干渉層 122 に接触する任意の背景媒体（例えば真空、気体、液体、固体）の屈折率の十分な差が、再帰反射素子 100 の第三の界面 124 で第三の反射を起こす。

10

【0041】

図 1 では、入射光ビーム 130 が、再帰反射素子 100 に導かれているのが示される。光 130 は大半が第二の光学干渉層 122 及び第一の光学干渉層 112 の両方を透過してからコア 110 に入る。入射光 130 の一部は第三の界面 124、又は第二の界面 126、又は第一の界面 116 で反射され得る。再帰反射は、コア 110 に入る光 130 の一部からもたらされ、屈折によってコア 110 の反対側に集中する。屈折光 135 はコア 110 の裏側で第一の界面 116 にぶつかり、屈折光 135 の一部が反射光 140 として再帰反射素子 100 の前側方向に反射され、これは最終的に再帰反射素子から再帰反射光 150 として、入射光 130 に対して実質的に逆平行である方向に出てくる。同様に、集中した光の別の部分が光学干渉層 112 を通過し、反射光 142 として第二の界面 126 で反射される。反射光 142 は、最終的に再帰反射素子から再帰反射光 152 として、入射光 130 に対して実質的に逆平行である方向に出てくる。集中した光の更に別の部分が光学干渉層 112 及び 122 の両方を通過し、反射光 144 として第三の界面 124 で反射される。光学干渉層 122 の外側表面は、再帰反射素子 100 が配置される媒体（例えば気体、液体、固体、又は真空）と第三の界面 124 を形成する。反射光 144 は、最終的に再帰反射素子から再帰反射光 154 として、入射光 130 に対して実質的に逆平行である方向に出てくる。入射光の一部は、記載されているような方法では反射されないが、同心的にコーティングされた再帰反射素子を完全に通過する。入射光の別の部分は、再帰反射素子の前側表面で反射し、コアに入ることはない。

20

【0042】

反射光 140、142、144 間、及び次に再帰反射光 150、152、154 間の干渉は、再帰反射光の強度又は色における変化を起こすことがある。複数の再帰反射素子 100 は、明るい再帰反射（高い再帰反射係数を含む）、及び／又は、隠し色、デザイン、メッセージなどを提供することによって、物品の外観を強化するレトロクロミック特性を提供することができる。望ましい干渉効果は、異なる材料の光学干渉層 112 及び 122 を有する再帰反射素子 100 を製造することにより、並びに前述の再帰反射光 150、152、154 が互いに望ましく干渉するようにこれら材料の厚さ及び屈折率を選択することによって、得ることができる。

30

【0043】

いくつかの実施形態では、光学干渉層 112 及び 122 の材料、厚さ及び屈折率を適切に選択することにより、再帰反射素子 100 は、例えばコーティングされていないビーズの形態のもののような他の再帰反射素子からの再帰反射光よりも明るい再帰反射光 150、152、154（例えば、再帰反射係数がより高い形態で）をもたらすことができる。複数の再帰反射素子 100 は、物品に組み込まれたときに、その物品の視認性を強化する再帰反射特性をもたらす。反射光 140、142、144 間、及び次に再帰反射光 150、152、154 間の建設的干渉は、再帰反射光（例えば可視再帰反射光）の輝度又は強

40

50

度に予想外の増加をもたらす。いくつかの実施形態において、光学干渉層がシリカとチタニアの交互の層であり、コアが約 $30 \mu\text{m}$ ~ 約 $90 \mu\text{m}$ の直径値を有するガラスビーズを含む場合、2つの光学干渉層のコーティング厚さを最適化することにより、最大の再帰反射性をもたらすことができる。そのような実施形態において、再帰反射素子をアクリレート接着剤中に単層として部分的に埋め込んだとき、厚さ約 85 nm ~ 115 nm (典型的には約 110 nm) を有するシリカの第一の光学干渉層 112、及び厚さ約 45 nm ~ 125 nm (典型的には約 60 nm) を有するチタニアの第二の光学干渉層 122 が、著しく強化された再帰反射係数 (Ra) をもたらしている。

【0044】

材料間の界面での光反射は、その2つの材料の屈折率の差に依存する。コア及び光学干渉層の材料は、本明細書に記載されるように、さまざまな任意の材料から選択され得る。選択される材料は、コア 110 と第一の光学干渉層 112 との間、第一の光学干渉層 112 と第二の光学干渉層 122 との間、及び第二の光学干渉層 122 と背景媒体 (再帰反射素子 100 が配置されることが意図される) との間に十分な屈折率の差が維持でき、コアが望ましい屈折をもたらすことができる限りにおいて、高屈折率材料又は低屈折率材料のいずれを含んでもよい。これらの差はそれぞれ、少なくとも約 0.1 であるべきである。いくつかの実施形態では、隣接する層の間の差はそれぞれ、少なくとも約 0.2 であるべきである。他の実施形態では、この差は少なくとも約 0.3 であり、更に他の実施形態では、この差は少なくとも約 0.5 である。光学干渉層 112 の屈折率は、コア 110 の屈折率より大きくても小さくてもよい。いくつかの実施形態では、屈折率の選択、及びこれに対応して使用される材料の選択は、再帰反射素子 100 の外側表面に接触して、第三の界面 124 を形成する媒体の選択によって決定される。

【0045】

コア 110、第一の光学干渉層 112、第二の光学干渉層 122、再帰反射素子 100 の裏側が配置されると意図される媒体、及び再帰反射素子の前側が接する媒体の屈折率は、再帰反射素子の集光力、並びに界面 116、126、及び 124 からの反射強度を制御するよう望ましく選択される。

【0046】

前側表面が空気に覆われており、後側表面が屈折率約 1.55 を有する媒体 (例えばポリマー結合剤) に覆われており、白色光が照射される、完全に同心的にコーティングされた再帰反射素子では、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、再帰反射素子に入り出す再帰反射光の正確に逆平行の光線について、透過及び反射の事象の配列によって決定される限りにおいて、コーティングの厚さ (单数又は複数) によって劇的に変化し得る。用語「フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度」は、界面反射及び干渉効果から生じる強度の減少のみを原因として、再帰反射素子への入射光が部分的に再帰反射素子内に透過され、部分的に再帰反射素子の裏側で反射し、入射光方向に対して逆平行な再帰反射素子を離れるとき部分的に透過された後に残る、光度関数により重み付けられた、白色光強度の相対的割合を指す。所与の材料の薄い单一干渉層が選択され、2つの反射界面それぞれに特定の屈折率差がもたらされる場合 (例えば、屈折率 1.93 のビーズコア上のシリカ)、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、コーティングの厚さに応じて、少なくとも約 6 倍変化し得る。2つのコーティング層 (例えば、屈折率 1.93 のビーズコア上のアモルファスシリカ及びチタニア) によって確立される 3 つの界面によって生じる、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、2つの同心コーティングの正確な厚さに応じて、少なくとも 1.2 倍変化し得る。コーティング及び厚さのいくつかの選択について、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、コーティングされていないコアの形態の再帰反射素子に比べ、低下し得る。

【0047】

いくつかの実施形態において、コア 110 は、入射媒体 (つまり、再帰反射素子の前面に隣接する媒体) が空気である場合の使用に好適な屈折率を有するよう選択され得る。いくつかの実施形態において、入射媒体が空気であるとき、コア 110 の屈折率は約 1.5

10

20

30

40

50

～2.1である。他の実施形態において、コアの屈折率は約1.7～約2.0である。別の実施形態において、コアの屈折率は1.8～1.95である。更に別の実施形態において、コアの屈折率は1.9～1.94である。好適なコア110が選択されると、コアは次いで、最初に低屈折率材料（例えば1.4～1.7）でコーティングされて第一の光学干渉層112を形成し、次に高屈折率材料（例えば2.0～2.6）でコーティングされて第二の光学干渉層122を形成することができる。再帰反射素子100は、基材又は裏材に再帰反射素子を付着させることによって、反射性物品中の構成要素として使用することができる。そのような構成体においては、第二の光学干渉層122は、例えばポリマー接着剤又は結合剤によって基材に付着される。いくつかの実施形態では、補助反射体を、物品の構造内に含めることができる。

10

【0048】

いくつかの実施形態において、再帰反射素子100は、湿潤条件下でレンズが露出した構造において高い再帰反射性を有する物品に使用される。このような実施形態では、再帰反射素子100のコア110は、典型的に約2.0～約2.6の屈折率を有する。別の実施形態において、コアの屈折率は2.3～2.6である。更に別の実施形態において、コアの屈折率は2.4～2.55である。コア110は最初に低屈折率材料（例えば1.4～1.9）でコーティングされて第一の光学干渉層112を形成し、次に高屈折率材料（例えば2.0～2.6）でコーティングされて第二の光学干渉層122を提供する。結果として得られる再帰反射素子100は、基材又は裏材に付着された再帰反射素子100を有する反射性物品の構成要素として使用することができる。このような構成体において、再帰反射素子は、例えばポリマー結合剤、裏材、又は接着剤に埋め込まれた第二の光学干渉層122で、基材に付着される。いくつかの実施形態では、この結合剤自体が、物品の再帰反射性を強化する拡散散乱性又は鏡面反射性顔料を伴い得る。

20

【0049】

別の実施形態では、2つを超える完全同心光学干渉層を含む再帰反射素子が提供される。図2を参照すると、再帰反射素子の形態で、再帰反射素子の別の実施形態が示されており、これについて下記に述べる。再帰反射素子200は、上に第一の光学干渉層212を有する、透明で実質的に球形のコア210を含む。コア210は第一の界面216で第一の光学干渉層212に接する。第二の同心光学干渉層222は、第一の同心光学干渉層212を覆う。層222は、第一層212の外側表面又は最も外側の表面に接する内側表面を有して、第二の界面226を形成する。再帰反射素子200はまた、第三の光学干渉層227を含み、これは第三の界面で第二の光学干渉層222の最も外側の表面に接する。第三の光学干渉層は外側表面を含み、これは再帰反射素子200の最も外側の表面を形成し、第四の界面228を形成する。第一、第二及び第三の光学干渉層212、222及び227は、厚さが実質的に均一であり、球形コア210と同心である。

30

【0050】

異なる材料の屈折率の差が十分である場合（例えば、屈折率の差が少なくとも約0.1である場合）、光は、再帰反射素子200に使用されている材料の間の界面で反射される。コア210及び第一の光学干渉層212の屈折率の十分な差が、第一の界面216で第一の反射を起こす。同様に、第一の光学干渉層212及び第二の光学干渉層222の屈折率の十分な差が、第二界面226で第二の反射を起こす。第二の光学干渉層222と第三の光学干渉層227の屈折率の十分な差が、第三の界面224で第三の反射を起こす。第三の光学干渉層227と、第三の光学干渉層227に接する任意の背景媒体（例えば真空、気体、液体、固体）の屈折率の十分な差が、再帰反射素子200の第四の界面228で第四の反射を起こす。光学干渉層212、222及び227の厚さ及び屈折率の選択により、再帰反射素子200を一部として含む物品の視認性を強化する再帰反射光をもたらす、反射及び干渉効果が生じる。いくつかの実施形態では、白色光照射下で、4つの反射は、特定の波長について互いに相殺的に干渉し、再帰反射色がそのような干渉がない場合に観測されるであろう色とは異なる色であるレトロクロミズムをもたらし得る。

40

【0051】

50

図2を再び参照すると、入射光ビーム230が、再帰反射素子200に導かれているのが示されている。光230は、大半が第三の光学干渉層227、第二の光学干渉層222、及び第一の光学干渉層212を透過してから、コア210に入る。しかしながら、入射光230の一部は第四の界面228、第三の界面224、第二の界面226又は第一の界面216で反射され得る。コア210に入る光230の一部は、屈折によって、コア210の反対側に集中する。屈折光235がコア210の背面で第一の界面216にぶつかり、屈折光235の一部が反射光240として再帰反射素子200の前側方向に反射され、これは最終的に再帰反射素子から再帰反射光250として、入射光230に対して実質的に逆平行である方向に出る。集中した光の別の部分が光学干渉層212を通り抜け、反射光242として第二の界面226で反射される。反射光242は再帰反射光252として再帰反射素子から出て、入射光230に対して実質的に逆平行である方向に進む。集中した光の更に別の部分が第一及び第二の光学干渉層212及び222を通り抜け、反射光244として第三の界面224で反射され、最終的に再帰反射光254として再帰反射素子200から出る。集中した光の更に別の部分が第一、第二及び第三の光学干渉層212、222及び227を通り抜け、反射光246として第四の界面228で反射され、最終的に再帰反射光256として再帰反射素子200から出る。光学干渉層227の外側表面は、再帰反射素子200が配置される媒体（例えば気体、液体、固体、又は真空）と第四の界面228を形成する。入射光の一部は反射されず、再帰反射素子200を完全に通過する。

10

20

反射光240、242、244、246間、及び再帰反射光250、252、254、256間の干渉は、入射光（例えば白色入射光）とに比べて、再帰反射光の色における変化を起こすことがある。例えば、白色入射光のスペクトルの中央からの波長の差し引きにより、再帰反射光に赤紫の色相が生じる（すなわちレトロクロミズム）。これよりわずかに厚い光学干渉層は、より長い波長を差し引き、例えば緑又は青緑色相がもたらされる。複数の再帰反射素子200は、物品に組み込まれたときに、隠し色、デザイン、メッセージなどを提供することによって、物品の外観を強化するレトロクロミック特性を提供することができる。レトロクロミック効果は、異なる材料の光学干渉層212、222及び227を有する再帰反射素子200を製造し、前述の再帰反射光250、252、254、256が互いに相殺的に干渉するようにこれら材料の厚さ及び屈折率を選択することによって、得ることができる。その結果、再帰反射素子200は、再帰反射モードで観測したときに、相殺的干渉がない場合に観測されるであろう色とは異なる色の再帰反射光をもたらす。

30

40

他の実施例において、光学干渉層212、222、227の材料、厚さ及び屈折率を適切に選択することにより、再帰反射素子200は、例えばコーティングされていない再帰反射素子からの再帰反射光よりも明るい（例えば、再帰反射係数（Ra）がより高い）再帰反射光250、252、254、256をもたらすことができる。複数の再帰反射素子200は、物品に組み込まれたときに、その物品の視認性を強化する再帰反射特性をもたらす。反射光240、242、244、246間、及び再帰反射光250、252、254、256間の建設的干渉は、再帰反射光の輝度又は強度に予想外の増加をもたらす。いくつかの実施形態において、3つの光学干渉層がシリカ／チタニア／シリカの交互の層であり、コアが約30μm～約90μmの直径、及び屈折率約1.93を有するガラスピーズを含む場合、3つの光学干渉層のコーティング厚さを最適化することにより、最大の再帰反射性をもたらすことができる。そのような実施形態において、再帰反射素子をアクリレート接着剤中に単層として部分的に埋め込んだ場合、厚さ約95nm～120nm（典型的には約110nm）を有するシリカの第一の光学干渉層212と、厚さ約45nm～80nm（典型的には約60nm）を有するチタニアの第二の光学干渉層222と、厚さ約70nm～115nm（典型的には約100nm）を有するシリカの第三の光学干渉層227とが、有意に強化された再帰反射係数（Ra）をもたらしている。

50

【0054】

材料間の界面での反射は、その2つの材料の屈折率の差に依存する。コア及び光学干渉層の材料は、本明細書に記載されるように、さまざまな任意の材料から選択され得る。選択された材料は、隣接する材料の間で（例えばコア／層212、層212／層222、層222／層227）十分な屈折率差が維持できる限り、及びコアが望ましい屈折率を提供する限り、高屈折率材料又は低屈折率材料のいずれを含んでもよい。コア210及び第一の光学干渉層212の屈折率差、並びに第一の光学干渉層212及び第二の光学干渉層222の屈折率差、並びに第二の光学干渉層222及び第三の光学干渉層227の屈折率差、並びに第三の光学干渉層227及び再帰反射素子200の背面側が配置される媒体の屈折率差は、それぞれ少なくとも約0.1であるべきである。いくつかの実施形態において、隣接する層の間の差はそれぞれ、少なくとも約0.2である。他の実施形態では、この差は少なくとも約0.3であり、更に他の実施形態では、この差は少なくとも約0.5である。光学干渉層212の屈折率は、コア210の屈折率より大きくても小さくてもよい。いくつかの実施形態において、屈折率の選択、及び対応して使用される材料の選択は、再帰反射素子200の外側表面に接触して、反射が起こる場所である第三の界面224を形成する媒体の選択によって決定される。

10

【0055】

上述のように、完全に同心的にコーティングされた再帰反射素子で、前側表面が空気で囲まれてあり、後側表面が屈折率約1.55（例えばポリマー結合剤）を有する媒体に囲まれて例えれば埋め込まれて）おり、白色光で照射される場合、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、再帰反射素子に出入りする際の再帰反射光の完全逆平行の光線について、透過及び反射の事象の配列によって決定される限りにおいて、所与の望ましいコーティング材料及び屈折率値の組み合わせに関して、コーティングの厚さ（単数又は複数）によって劇的に変化し得る。3つのコーティング層（例えば、屈折率1.93のビーズコア上の、アモルファスシリカ、次いでアモルファスチタニア、次いでアモルファスシリカ）によって確立されている4つの界面によって生成され、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、少なくとも4倍変化し得る。コーティング及び厚さのいくつかの選択について、フォトピカルに重み付けられた反射光の正味強度は、コーティングされていないビーズ形状における再帰反射素子に比べ、顕著に低減し得る。

20

【0056】

上述の光学干渉層のコーティングとして使用するのに好適な材料には、透明なコーティングを提供する無機材料が挙げられる。このようなコーティングは、明るく、再帰反射性の高い物品をもたらす傾向がある。上述の無機材料に含まれるのは、 TiO_2 （屈折率2.2～2.7）及び SiO_2 （屈折率1.4～1.5）などの無機酸化物、並びに ZnS （屈折率2.2）などの無機硫化物が挙げられる。上述の材料は、任意のさまざまな技法を使用して適用することができる。比較的高屈折率を有する他の好適な材料には、 CdS 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 $ZnSe$ 、 WO_3 、 PbO 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、及び当業者に既知の他のものが挙げられる。本発明の使用に好適な他の低屈折率材料には、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 AlF_3 、 MgO 、 CaF_2 、 CeF_3 、 LiF 、 MgF_2 及び Na_3AlF_6 が挙げられる。

30

【0057】

本発明のコーティングされた再帰反射素子が、非水溶性が必要ではない環境で使用される場合は、例えば塩化ナトリウム（ $NaCl$ ）などの他の材料も使用することができる。更に、ビーズコアを同心的に複数の層（層のうち少なくとも1つが有機コーティング）でコーティングすることも、本発明の範囲内である。いくつかの実施形態において、1つ以上の有機コーティングの使用は、コーティングされた再帰反射素子の前面から有機コーティング及びその上に支持されるその他のコーティングが優先的に除去される場合、好ましい。前面コーティングの選択的除去は、無傷であり背景ポリマー結合剤に隣接するときは、界面全体として高反射性を備え、しかしながら前面コーティングを除去したときに前面の反射性を下げるような、コーティング設計を提供するのに望ましい場合がある。

40

50

【0058】

いくつかの実施形態において、光学干渉層の1つ以上のお部を除去して、下にある光学干渉層又は少なくともコアの一部分を露出させることができる。1つ以上の光学干渉層のお部の除去は、再帰反射素子の最初の製造中、製品を現場用に販売する前、又はそれより後の、再帰反射素子を含む製品が既に販売され最終用途に適用された後（例えば磨耗による除去）に起こり得る。

【0059】

いくつかの実施形態において、再帰反射素子200は、乾燥条件下でレンズが露出した構造において高い再帰反射性を有する物品に使用される。このような実施形態では、再帰反射素子200のコア210は、典型的に約1.5～約2.1の屈折率を有する。典型的には、入射媒体が空気であるとき、コア210の屈折率は約1.5～2.1である。他の実施形態では、コア210の屈折率は約1.7～約2.0である。他の実施形態において、コア210の屈折率は1.8～1.95である。他の実施形態において、コア210の屈折率は1.9～1.94である。

10

【0060】

望ましいレベルの再帰反射性を得るために、コア210は、比較的高い屈折率を有するよう選択され得る。いくつかの実施形態において、コアの屈折率は約1.5を超える。他の実施形態において、コアの屈折率は約1.55～約2.0である。いくつかの実施形態において、コア210は、最初に低屈折率材料（例えば1.4～1.7）でコーティングして第一の光学干渉層212を形成し、次いで高屈折率材料（例えば2.0～2.6）でコーティングして第二の光学干渉層222を形成することができる。その後、第三の光学干渉層227は、低屈折率材料（例えば1.4～1.7）を用いて第二の光学干渉層上にコーティングすることができる。再帰反射素子200は、基材又は裏材に再帰反射素子を付着させることによって、反射性物品中の構成要素として使用することができる。そのような構成体においては、第三の光学干渉層227は、例えばポリマー接着剤又は結合剤によって基材に付着される。前述の物品のいくつかの実施形態において、結合剤自体が、物品の反射特性及び再帰反射性を強化する拡散散乱性又は鏡面反射性顔料を用いて着色されてもよい。

20

【0061】

他の実施形態では、コア210は最初に高屈折率材料（例えば2.0～2.6）でコーティングされて第一の光学干渉層212を形成し、次に低屈折率材料（例えば1.4～1.7）でコーティングされて第二の光学干渉層222を提供する。その後、第三の光学干渉層227は、高屈折率材料（例えば2.0～2.6）を用いて第二の光学干渉層上にコーティングすることができる。結果として得られる再帰反射素子200は、基材又は裏材に付着された再帰反射素子200を有する反射性物品中の構成要素として使用することができる。そのような構成体においては、再帰反射素子は、例えばポリマー結合剤に埋め込まれた第三の光学干渉層227で、基材に付着される。いくつかの実施形態では、この結合剤自体が、物品の再帰反射性を強化する拡散散乱性又は鏡面反射性顔料を伴い得る。

30

【0062】

本明細書に記載する再帰反射素子を含む物品は、再帰反射モードで観測されるときにパターンを提供するよう作製することができる。本明細書で使用されるとき、「パターン」は複数の領域により画定され、複数の領域から構成される。本発明のいくつかの実施形態において、コーティングされた再帰反射素子は、再帰反射モード及び他のモードの両方で観測される場合、それぞれ認識可能である領域に配置される。レトロクロミックパターンは、再帰反射モードで観測されるときのみ認識可能なレトロクロミック領域を1つ以上含むことができる。このようなレトロクロミックパターンは、「隠し」パターンであると称される。

40

【0063】

レトロクロミックであるものを含む再帰反射パターンは、任意の大きさ及び/又は形状（例えば、実質的に1、2、又は3次元）であってもよく、例えば、円形、線形（例えば

50

、波線、直線、又は曲線)、多角形(例えば、三角形、正方形、矩形)、多面体(例えば、立方体、四面体、錐体、球形)、又は1つ以上の英数字(例えば、文字、数字、商標、ロゴ、公印、及び/又はグラフィック)などのその他のしるしのような幾何学的形状で提供されてもよい。いくつかの実施形態では、パターンがそれらを認識するために拡大又は他の観測補助を必要とする点で、顕微鏡でしか見えない大きさである再帰反射及び/又はレトロクロミックパターンが提供される。より大きな再帰反射及び/又はレトロクロミックパターンも有用であり、より大きな再帰反射及び/又はレトロクロミックパターン内に微視的再帰反射及び/又はレトロクロミックパターンを提供することも本発明の範囲内である。

【0064】

10

再帰反射及び/又はレトロクロミックパターンは、本明細書に記載されるコーティングされた再帰反射素子を利用して形成され、所望により、例えば米国特許第7,036,944号(Buddら)に記載されているもののような他の再帰反射及び/若しくはレトロクロミック再帰反射素子、並びに/又は例えば米国特許第2,326,634号(Gebhardら)、及び同第5,620,775号(Laperre)に記載されているような再帰反射性非レトロクロミック再帰反射素子を含み、これらの開示は全て参照により本明細書に組み込まれる。

【0065】

20

本発明の再帰反射素子が物品に組み込まれるとき、再帰反射素子の構成体は、物品が高度に再帰反射性であるかどうか、並びに物品が、再帰反射モードで観測されたときにも隠し色を呈するかどうかに影響を与えることがある。シリカ及び/又はチタニアでコーティングされた再帰反射素子では、金属酸化物層のコーティング厚さが完成物品の再帰反射特性に影響を及ぼすことがある。例えば、第一の光学干渉層が厚さ約110nmのシリカであり、第二の光学干渉層がチタニアである、1.9RIのガラスコア上にコーティングされた2つの完全同心光学干渉層を含む再帰反射素子は、チタニアの第二の光学干渉層が100nm~215nmの範囲内のコーティング厚さであるとき、顕著な隠し色を生じさせ得る。チタニア層が100nm未満である場合、ほとんど又は全く色が観察されない。これらの観察は、再帰反射素子がポリマー裏材に接着するかどうか、又は「空気」が再帰反射素子の外側表面全体に隣接した状態でそれらがガラスバイアル瓶内で観察されるかどうかに利用する。第一の光学干渉層が厚さ約110nmのシリカであり、第二の光学干渉層が厚さ約60nmのチタニアであり、第三の光学干渉層がシリカである、1.9RIのガラスコア上にコーティングされた3つの完全同心光学干渉層を含む再帰反射素子は、再帰反射素子がガラスバイアル瓶で観察されるとき、シリカの第三の光学干渉層が50nm~75nm、並びに95nm~120nmの範囲内の厚さを有するようコーティングされるとき、顕著な隠し色を生じ得る。0~50nm又は75~95nmの範囲内のコーティング厚さでは、ほとんど又は全く色が観察されない。再帰反射素子がポリマー裏材に接着するとき、30nm~120nmの範囲内の、シリカの第三の光学干渉層を有する再帰反射素子の色が観察される。

30

【0066】

40

再帰反射した色を呈し、レトロクロミックである、シリカ、チタニア、及びシリカの完全同心光学干渉層を有する再帰反射素子は、再帰反射素子の裏側が空気に取り囲まれているときある再帰反射した色を呈し、再帰反射素子がポリマーに埋め込まれているとき異なる再帰反射した色を呈することができる。色の変化する再帰反射性物品は、部分的にポリマー層又は基材に沈んでいる再帰反射素子を含むことができる。このような実施形態では、再帰反射素子が露出領域を十分含む場合、入射光の焦点領域は、ポリマーに埋め込まれた素子の表面上の領域付近にあるように、又は例えば物品を傾けることによりポリマー層若しくは基材の上方にある(例えば、それらに沈んでいない)再帰反射素子の表面の領域付近にあるように、観測者により構成されることができる。ポリマーに入れられた後側表面に関連する再帰反射した色は、表面に対して垂直(すなわちゼロ度)からいくらかの臨界角までの範囲の照射入射角の範囲に関して呈される。空気に入れられた後側表面に関連

50

する再帰反射した色は、表面に対して垂直（すなわち、90度が、表面に平行な入射光に対応する）から測定したとき、臨界角より大きな照射入射角に関して呈される。再帰反射素子及びそのような再帰反射素子を含む物品の他の材料及び構成体も、前述の構成体に加えて、再帰反射色又は強化された再帰反射輝度を提供することが理解されるであろう。このような実施形態は全て、本発明の範囲内であると考えられる。

【0067】

本発明のいくつかの実施形態では、少なくとも1つの観測可能な領域が、基材の1つ以上の内部空洞に含まれ得る。図3を参照すると、2つの観測可能な内側領域340及び342を有する基材310を含む物品300が示されている。内側領域340は、再帰反射素子330を収容する。いくつかの実施形態において、再帰反射素子330は、第一の再帰反射輝度又は色を呈する。内側領域342は、いくつかの実施形態において、第二の再帰反射輝度又は色を呈する他の再帰反射素子332を収容する。いくつかの実施形態において、ある領域（例えば、領域340）は、本明細書に記載するように、レトロクロミック効果で第一の色を呈することができ、一方他の領域（例えば、領域342）は、強化された再帰反射輝度を呈する。他の実施形態では、領域340及び342の両方が強化された再帰反射（retroreflective）輝度を呈する。更に他の実施形態では、再帰反射素子330及び再帰反射素子332は、領域340及び342のそれぞれにおける再帰反射素子の一部が強化された再帰反射を呈し、一方それぞれの領域における再帰反射素子の一部が再帰反射色を提供するように、異なる構成体を有する再帰反射素子の混合物である。その他の変形は当業者に明らかであろう。更に、2つの領域340及び342は例示を目的とし、本発明は物品中の再帰反射領域の数によりいかなる方法でも限定されないことが理解されるであろう。

10

20

30

40

【0068】

本発明のいくつかの実施形態では、1つ以上の観測可能な再帰反射領域が物品中に組み合わせられて、再帰反射層を形成する。再帰反射層は、例えば、基材の表面に（例えば、熱及び/又は圧力により）部分的に埋め込まれている再帰反射素子の層として、又は例えば、再帰反射素子及び結合剤材料を含むコーティングとして、基材の表面に付着され得る。物品400が、基材410、並びに観測可能な領域440及び442を有する再帰反射層415を含む、代表的な実施形態を、図4に示す。再帰反射層415は、結合剤420内で、観測可能な領域440及び442に付着されている再帰反射素子430及び432を含む。いくつかの実施形態では、領域440及び442はレトロクロミックであり、それぞれ第一及び第二の再帰反射色を呈する。いくつかの実施形態では、ある領域（例えば、領域440）は、本明細書に記載するように、レトロクロミック効果で第一の色を呈することができ、一方他の領域（例えば、領域442）は、強化された再帰反射輝度を呈する。他の実施形態では、領域440及び442の両方が、強化された再帰反射（retroflective）輝度を呈する。更に他の実施形態では、再帰反射素子430及び再帰反射素子432は、領域440及び442のそれぞれにおける再帰反射素子の一部が強化された再帰反射輝度を呈し、一方それぞれの領域における再帰反射素子の一部が再帰反射色を提供するように、異なる構成体を有する再帰反射素子の混合物である。

【0069】

図5を参照すると、物品500は、2つの観測可能な領域540及び542を含むトポグラフィー表面を有し、ウェルのアレイ520を有する、基材510を含む。ウェル520のいくつかは、再帰反射性及び/又はレトロクロミックコーティングされた再帰反射素子530及び532を収容する。ウェル520は、所望により液体560を収容してもよい。任意のカバー層570は、ウェルの縁部に付着される。カバー層570は、密封封止を提供するよう構成されてもよい。

【0070】

トポグラフィー機構は、本発明のコーティングされた再帰反射素子が組み込まれた物品に含まれてもよい。トポグラフィー機構は、少なくとも約50マイクロメートルかつ約5センチメートル未満の高さを有してもよい。トポグラフィー機構としては、例えば、錐体

50

、柱、隆起、チャネル、溝、ウェル（例えば、半球凹部又は切頭四角錐凹部）、及び／又は前述の2つ以上の組み合わせが挙げられる。複数のトポグラフィー機構は、反復パターン又はランダムに配置されるパターンを形成してもよい。反復パターンでは、同様の一体型トポグラフィー機構の中心間距離は、いくつかの実施形態において、約0.1ミリメートル～約1cmの範囲である。他の中心間距離を同様に使用してもよい。トポグラフィー機構は、任意のさまざまな技術により作製することができる。熱可塑性基材では、例えば、基材を、例えば国際公開第99/55537（A1）号（Y1italo）に記載のように、射出成形、又はエンボス加工により形成することができ、この開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0071】

10

いくつかの実施形態において、基材表面は、複数の空洞を画定する複数のトポグラフィー機構又はトポグラフィー機構のアレイを含んでもよく、それぞれの空洞はその中に少なくとも1つのコーティングされた再帰反射素子を保持するような寸法である。カバー層は、接着剤（例えば、感圧性接着剤、ホットメルト）を用いて、及び／又は積層により、空洞上に、及び基材に適用することができる。いくつかの実施形態では、封入された空洞はまた、油（例えば、鉱物油）、水、別の溶媒などのような液体を収容してもよい。

【0072】

本発明のいくつかの実施形態において、本発明の再帰反射素子は、少なくとも1つの識別マークを有するレトロクロミックパターンを提供する。代表的な識別マークとしては、商標、ブランド名、製造業者名、政府印などが挙げられる。

20

【0073】

本明細書に記載されており防護積層体及び文書の形態の再帰反射素子を含む再帰反射性物品は、任意の品目に付着させることができる。防護物品としては、法律、政府、及び／又は財政的に重要な品目が挙げられる。代表的な防護物品としては、自動車のナンバープレート用検証ステッカー、運転免許証用の防護フィルム、権利文書（例えば、家又は車の）、株券、金融証書（例えば、貸付契約書）、特定の種類のチケット（例えば、飛行機のチケット又は宝くじのチケット）、請求書、報告書、金融カード（例えば、クレジットカード、又はデビットカード）、身分証明書、通貨、パスポートなどが挙げられる。本発明の再帰反射素子を含む積層物品は、再密閉可能な容器（例えば、酒瓶、薬の瓶）の不正開放防止シールのような他の品目に付着させることができる。いくつかの実施形態において、似ているが再帰反射的に対照的な再帰反射素子は、透明なビーズ・接着剤中に埋め込まれたパターンで配置されて、防護機構として対照的な隠し色を有する積層体を提供することができる。

30

【0074】

いくつかの実施形態では、再帰反射素子が、着色されたインク中で混合され、再帰反射素子／インク混合物が画像又はパターンとして置かれる（例えば、印刷される）、印刷プロセスを用いることができる。いくつかの実施形態では、インクは、再帰反射素子により提供される色とは異なる色で提供されて、周囲光と再帰反射光とを繰り返すとき、独特的の外観を得る。他の実施形態では、着色されたインクは、本発明のコーティングされた再帰反射素子により提供される隠し色に類似する又は同一の色を有して、物品が再帰反射モードで見られるとき、インク背景の色が著しく強化される文書を作製するように選択することができる。他の実施形態では、異なる水準の強化された再帰反射輝度を提供する再帰反射素子を含有するインクを用いて、異なる再帰反射輝度の領域を有するパターンを作製することができる。

40

【0075】

再帰反射性物品の製造において、再帰反射素子は基材の第一主表面に沿ってコーティングされてもよく、一方基材の反対側又は第二主表面は再帰反射素子を含まないままでよい。再帰反射素子の基材への適切な接着は、再帰反射素子が、コーティングされた再帰反射素子の直径の約20%～約70%の深さまで、結合剤又は半溶融裏材（例えば、ポリマー・フィルム）に少なくとも部分的に沈んでいることが必要である場合がある。いくつかの

50

実施形態において、再帰反射素子は、再帰反射素子の直径の約30%～約60%の深さまで沈んでいる。コーティングされた再帰反射素子は、高温にて2つのローラーの間で再帰反射素子／基材複合体を圧縮することにより、接着剤又は基材に沈むことができる。基材として好適なポリマーフィルムとしては、エチレンビニルアセテート(EVA)若しくはエチレンアクリル酸(EAA)コポリマーのような変性ポリエチレン(PE)材料、又は無水マレイン酸グラフト化ポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。好適なEVA材料は、E.I.duPont de Nemours and Companyから商品名「Fusabond」として入手可能なものの、特にFusabond MC190Dと名付けられた材料で市販されている。好適なEAAコポリマーは、Dow Chemical Companyから商品名「Primacor」として入手可能なコポリマー、特に表記Primacor 3340として入手可能なもので市販されている。いくつかの実施形態において、ポリマー基材(例えば、EVA又はEAAコポリマー)は、例えばキャストフィルム押出プロセスを用いて製造された押出フィルムとして提供され得る。

10

【0076】

いくつかの実施形態において、基材とコーティングされた再帰反射素子との間の界面(「ビーズ-接着剤」)は、再帰反射素子又は基材を、例えば、シランカップリング剤のようなカップリング剤で処理することにより変性され得る。このような実施形態では、シラン部分は、本明細書に記載されているポリマー基材及び/又はコーティングされた再帰反射素子に固着する。シラン部分は、DuPontから商品名「Byne1 3126」として市販されているもののような酸変性ポリエチレンなどの特定の基材に固着しやすい。好適なシランカップリング剤は、OSI Specialtiesから「Silquest(登録商標) A1100A」として市販されている、ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシランである。シランカップリング剤の使用は、印刷中及び流し塗り工程中、再帰反射素子の間の摩擦を増加させ得る。よって、再帰反射素子に流動補助剤(flow aide)を含める必要があることがある。好適な微粒子流動補助剤の例としては、Cabosil TS530、HiSil 233、及びFlow-guard FF L-26-0が挙げられる。

20

【0077】

いくつかの実施形態において、基材は、化学的、機械的、又は熱的分解に対する耐性が向上している架橋されたポリマーである。ポリマー基材の文書側は、防護文書に接着的に積層することができる。基材の架橋は、放射線硬化のような既知の方法で達成することができる。いくつかの実施形態において、硬化反応は、再帰反射素子側が文書側よりも重度に架橋されるように、基材の再帰反射素子でコーティングされた側に限定され得る。他の技術としては、再帰反射素子側が非再帰反射素子側より多くの剤を含有するように、勾配をつけて基材の再帰反射素子側に添加される架橋剤の使用が挙げられる。続く硬化技術の適用は、再帰反射素子側へのより広範囲な架橋で、基材の架橋を促進する。他の実施形態では、薄いビーズ-接着剤層(例えば、接着剤層に固着したコーティングされた再帰反射素子)はその全体が架橋され、その後同様の化学的性質であるが実質的に架橋の少ない基材に積層される。いくつかの実施形態において、再帰反射素子を含む防護物品には、米国特許第6,288,842号(Florczakら)に記載されているような「浮動画像(floating image)」が提供されてもよく、この開示全体は参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0078】

保護コーティングが、基材に埋め込まれた再帰反射素子上に適用されて、すす、汚れ、及び天候から基材を保護してもよい。好適な保護材は、3M Company (St. Paul, Minnesota)から商品名「Scotchgard」として入手可能なものなどで市販されている。

40

【0079】

本発明の再帰反射素子はまた、本明細書に記載されている再帰反射素子の再帰反射機構

50

を利用することができる任意の種々の物品で使用することができる。いくつかの実施形態において、再帰反射素子は防護物品に組み込まれ得る。他の実施形態において、再帰反射素子は舗装マーキングの構成体に利用され得る。更に他の実施形態では、本発明の再帰反射素子を用いて、安全ベスト、ランニング用衣料、サイクリング用衣料、運動靴（例えば、ランニングシューズ）などのような、安全用衣料及び装飾用衣料のような、衣料の分野において高い再帰反射性を付与することができる。

【0080】

再帰反射素子の製造において、本発明のコーティングされた再帰反射素子は、透明なコーティングされていない再帰反射素子の流動床を用いて、及び蒸着プロセス（例えば、透明な再帰反射素子の流動（すなわち、攪拌）床上に蒸気相材料を沈着させるためのプロセス）を用いて、便利にかつ経済的に調製され得る。いくつかの実施形態では、蒸気相前駆体材料が、透明再帰反射素子の近くで混合され、その場で化学的に反応して、再帰反射素子のそれぞれの表面に材料の層を蒸着させる。他の実施形態では、材料は蒸気の形態でもたらされ、本質的に化学反応なしに、透明再帰反射素子のそれぞれの表面上に層として蒸着する。

10

【0081】

使用される蒸着プロセスに応じて、典型的に蒸気相である前駆体材料（反応性蒸着プロセスの場合）又は層材料（非反応性蒸着プロセスの場合）は、透明再帰反射素子と共に反応槽内に入れられる。本発明の実施形態は、同心光学干渉層（例えば金属酸化物の層）をコア表面に蒸着させるために、蒸気相加水分解反応を利用する。前述のプロセスは、化学蒸着（「CVD」）反応と呼ばれる。

20

【0082】

いくつかの実施形態では、低温、大気圧化学蒸着（「APCVD」）プロセスが使用される。そのようなプロセスでは、真空システムを必要とせず、高いコーティング率が得られる。加水分解性APCVD（すなわち、反応性前駆体と水を反応させるAPCVD）は、低温（例えば典型的には300よりずっと低い温度）で極めて均一の層を得ることができるため、最も望ましい。

30

【0083】

例示的な蒸気相加水分解に基づく反応は以下の通りである。

【0084】



30

この反応において、水蒸気と四塩化チタンを合わせて、金属酸化物前駆体材料と見なされる。

【0085】

有用な流動床蒸着技法は、例えば米国特許第5,673,148号（Morrissら）に記述されており、この開示は参照により本明細書に組み込まれる。十分な流動の流動床により、任意の粒子、及び粒子集合全体の両方について、均一な層が確実に形成され得る。コアの本質的に全ての表面を覆う、実質的に連続する層を形成するために、コアは流動床反応槽中に懸濁される。流動化は典型的に、コアの凝集を効果的に防ぎ、コアと反応前駆体材料との均一な混合を達成し、より均一な反応条件を提供することにより、極めて均一な同心光学干渉層をもたらす傾向がある。コアを攪拌することにより、各アセンブリの本質的に全ての表面が蒸着中に露出し、アセンブリと反応前駆体又は層材料とが相互によく混ざり合い、これにより各再帰反射素子の実質的に均一かつ完全なコーティングが達成される。

40

【0086】

コアが凝集するする傾向を示す場合、それらを流動補助剤、例えば少量のヒュームドシリカ、沈殿シリカ、商品名「VOLAN」（Zacalon, Inc., Cleveland, Ohio）から入手可能）を有するメタクリルートクロム塩化物でコーティングしてもよい。

【0087】

50

前駆体材料を蒸気相にし、それを反応槽に加えるための技法の1つは、気体（好ましくは非反応性気体で、本明細書ではキャリアガスと称する）のストリームを前駆体材料の溶液又は未希釈液を介して泡にして、反応槽に入れる方法である。代表的なキャリアガスには、アルゴン、窒素、酸素、及び／又は乾燥空気が挙げられる。特定の用途で用いられるキャリアガスの最適な流速は、部分的に、反応槽内の温度、前駆体ストリームの温度、反応槽内のアセンブリ攪拌の程度、及び用いられる具体的な前駆体に依存する。有用な流速は、日常的な最適化技術により決定することができる。好ましくは、前駆体材料を反応槽に搬送するのに用いられるキャリアガスの流速は、透明な再帰反射素子の攪拌と、最適な量の前駆体材料の反応槽への搬送との両方に十分な流速となる。

【0088】

10

図6を参照すると、再帰反射素子を製造するための代表的なプロセスが示されており、キャリアガス602は、水バブラー604を経て気泡になり、水蒸気含有前駆体ストリーム608を作製する。キャリアガス602はまた、四塩化チタンバブラー606を経て気泡になり、四塩化チタンを含有する前駆体ストリーム630を作製する。次いで、前駆体ストリーム608及び630を、加熱した反応槽620に搬送する。コーティングされていないビーズ又はコアを、コアが酸化チタンのコーティングを獲得する反応槽620に導入する。コーティングの厚さは、反応槽620内で発生する再帰反射素子のレトロクロミック色を監視することにより制御できる。例えば、明るい紫色のレトロクロミック色は、約80nmのコーティング厚さを示す。層蒸着の進行は、例えばレトロビューワーを使用して（例えば米国特許第3,767,291号（Johnson）及び同第3,832,038号（Johnson）に記述されているもの。これらの開示は参考により本明細書に組み込まれる）、ガラス壁の反応槽を使用してその場で、又は反応槽から再帰反射素子を取り出して、再帰反射素子を再帰反射モードで観測することによって監視することができる。本質的にレトロクロミックな再帰反射素子及びそれを含む物品を観測するのに有用なレトロビューワーはまた、例えば3M Company (St. Paul, Minnesota) から商品名「3M VIEWER」として市販されている。

20

【0089】

前述のプロセスを繰り返して、コア上に追加のコーティングされた層を蒸着させることができ、典型的には各層に用いられる反応体を変化させる。例えば、酸化チタンでコーティングされた再帰反射素子は、その後、四塩化ケイ素及び水をコーティング前駆体として用いることにより、酸化ケイ素のコーティングを受けてもよい。各コーティングについてプロセスパラメータを調節することが望ましい場合があり、これは当業者の技術の範囲内である。典型的には、前駆体流速は、適切な蒸着速度がもたらされ、望ましい品質及び性質の金属酸化物層が得られるよう、調節される。望ましくは、流速は、前駆体材料が反応槽チャンバ内に存在する比率が、ビーズコアの表面での金属酸化物蒸着を促進し、チャンバ内の他の箇所で、分離した（すなわち浮動性の）金属酸化物粒子の形成を最小限に抑えるよう、調節される。例えば、四塩化チタン及び水からチタニアの層を蒸着する場合、四塩化チタン1分子当たり水約8分子から、四塩化チタン2分子当たり水1分子までの間の比率が一般に好適であり、四塩化チタン1分子当たり水約2分子が好ましい。これらの条件下で、四塩化チタンの大半と反応するのに十分な水が存在し、水の大半が再帰反射素子の表面に吸着される。比率を高くすると、かなりの量の未吸収の水が生じ、これは望ましい酸化物層ではなく、酸化物粒子の形成を引き起こし得る。

30

【0090】

40

望ましくは、加水分解反応及び層蒸着プロセスを便利な速い速度で進めるために、十分な量の前駆体材料が反応槽に搬送されるよう、前駆体材料は十分に高い蒸気圧を有する。例えば、比較的高い蒸気圧を有する前駆体材料は通常、比較的低い蒸気圧を有する前駆体材料よりも速い蒸着速度をもたらすため、短い蒸着時間の利用が可能となる。前駆体源を冷却することによって材料の蒸気圧を減少させることができ、又は加熱することによって蒸気圧を増加させることができる。後者では、前駆体源と反応槽との間で凝結が起こるのを防ぐため、前駆体材料を反応槽に搬送するのに使用するチューブ又は他の手段を加熱す

50

ることが必要になる場合がある。多くの場合、前駆体材料は、室温で未希釈液の形態である。いくつかの場合において、前駆体材料は昇華可能な固体として入手可能であり得る。

【0091】

特定の望ましい前駆体材料は、ビーズのコーティングについて、約300未満、多くは約200未満の温度で、加水分解反応を介して、密度の高い金属酸化物コーティングを形成することができる。いくつかの実施形態では、四塩化チタン及び/又は四塩化ケイ素並びに水が、前駆体材料として使用される。揮発性金属塩化物に加え、他の前駆体材料としては、例えば、水と、金属アルコキシド（例えばチタンイソプロポキシド、シリコンエトキシド、ジルコニウムn-プロポキシド）、金属アルキル（例えばトリメチルアルミニウム、ジエチル亜鉛）のうち少なくとも1つとの混合物が挙げられる。コーティングプロセスにおいて、いくつかの前駆体を同時に利用するのが好ましいことがある。しかしながら、例えばTiCl₄とH₂Oといった相互に反応する前駆体材料は、搬送システム内で早期に反応するのを防ぐために、反応槽に加える前には混合されない。典型的には、反応槽へ複数のガスストリームが提供される。

10

【0092】

蒸着プロセスは、加水分解性CVD及び/又は他のプロセスを含む。そのようなプロセスにおいては、再帰反射素子は典型的に、望ましい特性を備えた同心光学干渉層を再帰反射素子上に効果的に蒸着及び形成するのを促進するのに好適な温度で維持される。蒸着プロセスが行われる温度を高くすると、通常、得られる同心層が濃密になり、一過性の未反応前駆体の保持量が少なくなる。スパッタ化学蒸着プロセス又はプラズマ化学蒸着プロセスが利用される場合は、しばしば、コーティングされる物品の最小限の加熱が必要となるが、通常は真空システムが必要であり、小さなガラスビーズのような微粒子材料をコーティングする場合には利用が困難となり得る。

20

【0093】

典型的に、透明ビーズを望ましくなく劣化させることのないよう、十分に低い温度で操作する蒸着プロセスが選択されるべきである。光学干渉層の蒸着は、約300未満、典型的には約200未満の温度で加水分解性APCVDプロセスを用いて、達成される。四塩化物から蒸着したチタニア及びチタニア-シリカ層は、例えば約120～約160の間の低い温度で、APCVDによって容易に蒸着される。シリカ層は、約20～約100の温度で蒸着することが多い。

30

【0094】

寸法安定性で実質的に球形の透明ビーズが、本発明のコーティングされた再帰反射素子のコアとして用いられ得る。コアは、無機、ポリマー性、又は他のものであってもよいが、ただしそれらは可視光の少なくとも1つの波長に対して実質的に透明である。典型的には、コアは、約20～約500マイクロメートルの直径を有する。いくつかの実施形態において、直径の範囲は約50～約100マイクロメートルであるが、他の直径も可能である。

【0095】

いくつかの実施形態において、コーティングされた再帰反射素子のコアは、シリカを含み約1.5～約2.5、又はそれより高い屈折率を有する無機ガラスで作製される。いくつかの実施形態では、屈折率は約1.7～約1.9の範囲である。コアは、具体的に意図する用途、及び同心光学干渉層の組成物によっては、より低い屈折値を有してもよい。例えば、屈折率が約1.50と低いケイ酸塩ガラスビーズは、低価格かつ入手が容易なソーダライムシリカ（すなわち窓用ガラス）であるため、コアとして使用され得る。所望により、コアは更に着色剤を含んでもよい。コアとして利用することができる代表的な材料としては、ガラス（例えば、SiO₂、B₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、BaO、SrO、CaO、MgO、K₂O、Na₂Oのような金属酸化物の混合物）；米国特許第6,245,700号に記載されているようなガラスセラミックス、並びに例えば、米国特許第4,564,556号（Lang e）及び同第4,758,469号（Lang e）に記載されているような固体、透明、非ガラス質、セラミック粒子が挙げられ、こ

40

50

これらの開示は参照により本明細書に組み込まれる。着色剤には、遷移金属、染料、及び／又は顔料が挙げられ、これらはコアの化学組成物との適合性、並びに使用される製造条件によって選択される。

【0096】

再帰反射の規模は、例えば米国特許第2,963,378号(Palmquistら)に記載されているように、同心的にコーティングされた再帰反射素子上に、一体型半球反射体をコーティングすることにより増大させることができ、この開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0097】

本発明のコーティングされた再帰反射素子を用いる再帰反射パターンの製造は、以下の段落に記載され、その構成要素として本発明の再帰反射コーティングされた再帰反射素子を組み込む任意のさまざまな物品の製造に適用可能である。再帰反射パターンは、さまざまな方法で形成され得る。1つの代表的な方法では、部分的に露出された再帰反射素子の単層を有するキャリアシート(例えば、ポリエチレンフィルム)が、例えば米国特許第4,367,920号(Tungら)に記載されている方法により調製され、この開示全文は参照により本明細書に組み込まれる。接着結合剤材料(例えば、糊、感圧性接着剤、又はホットメルト接着剤)は、例えば米国特許第5,612,119号(Olsenら)、又は同第5,916,399号(Olsen)に記載されているように像様(image-wise)方式(例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、又は熱転写印刷)で、露出した再帰反射素子に適用される。画像化された接着結合剤を基材に接触させ、それにより結合剤は基材に付着される。次いで、キャリアシートを剥がし、それにより再帰反射素子を露出させるが、これは結合剤に付着したままである。この転写印刷プロセスは、異なる再帰反射素子を用いて繰り返してもよく、例えば3つ以上の領域(それぞれ、再帰反射モードで観測するとき異なる外観を有する)を有する再帰反射及び／又はレトロクロミックパターンを得ることができる。

【0098】

別の方法では、接着結合剤は、基材に像様方式(例えば、熱積層、スクリーン印刷、圧力積層、インクジェット印刷、又は噴霧により)で直接適用されることができる。適用された接着剤は、再帰反射素子が接着剤に接着するように、上述の再帰反射素子で流し塗りされる。接着結合剤の更なる適用は、像様方式で適用し、続いて他の再帰反射素子を流し塗りして、基材の表面上に1つを超える再帰反射領域を有するパターンを提供することができる。任意の保護層(例えば、透明熱可塑性フィルム)を、露出した再帰反射素子に結合(例えば、熱積層又は接着結合)させてもよい。

【0099】

再帰反射性物品用の有用な基材としては、金属、木、熱可塑性フィルム(例えば、ポリウレタン)、ガラス、セラミック、紙、布、織布又は不織布材料などのような任意のさまざまな材料が挙げられる。基材は、少なくとも部分的に透明、半透明、及び／又は不透明であってもよい。いくつかの実施形態では、基材はその全体にわたって透明である。基材は、組成が均質であっても不均質であってもよく、典型的には第一及び第二の対向する主表面を含む。

【0100】

本発明のいくつかの実施形態では、接着層が基材に適用される。接着層は、所望により、剥離ライナー(例えば、ポリエチレン又はシリコーンコーティングされた紙又はフィルム)に接触してもよい。接着層は、典型的には、ホットメルト接着剤、熱硬化性接着剤、又は感圧性接着剤のうち少なくとも1つを含む。代表的なホットメルト接着剤としては、熱可塑性ホットメルト接着剤(例えば、ポリエステル、ポリウレタン、酢酸ビニルコポリマー、又はポリオレフィン)、及び熱硬化性ホットメルト接着剤(例えば、水分活性化接着剤、光活性化接着剤、放射線活性化接着剤、又はこれらの組み合わせ)が挙げられる。代表的な熱硬化性接着剤としては、糊、ウレタン、エポキシ、及びアミノ樹脂が挙げられる。代表的な感圧性接着剤としては、アクリレートコポリマー(例えば、イソオクチルア

10

20

30

40

50

クリレート及びアクリル酸のコポリマー)が挙げられ、望ましくは、例えば米国特許第4,630,891号(Li)に記載されているようにラテックスのような基材に適用され、この開示は参考により本明細書に組み込まれる。

【0101】

特定の物品が本発明の実施形態として詳細に記載されてきたが、本明細書に記載されている再帰反射素子を利用する又は組み込む任意の物品が本発明の範囲内であることが理解されるであろう。

【0102】

次に挙げる非限定的な実施例は、本発明の具体的な実施形態を説明するものである。

【実施例】

【0103】

以下の標準手順が使用された。

【0104】

手順A: 再帰反射素子の調製

米国特許第5,673,148号(Morrisら)(この開示は参考により本明細書に組み込まれる)に記述されているものに類似の大気圧化学蒸着プロセス(APCVD)を用いて、金属酸化物(チタニア又はシリカ)コーティングを透明なビーズコア上に蒸着することによって、複数の完全同心光学干渉層を備えた再帰反射素子が形成された。反応槽は、内径30mmであった。透明ビーズコアの初期搭載量は60gの重さであった。シリカコーティングについては、反応温度は40℃に設定され、チタニアコーティングは、反応温度140℃を使用して蒸着された。望ましい反応温度は、一定の温度に維持された加熱油浴中に反応槽を浸すことによって制御した。ガラスフリット反応槽のベースを通して反応槽に導入された窒素ガス流で、ビーズの床を流動化した。十分な流動化が達成されたら、水バブラーを通った窒素キャリアガス流を使用して、ベースガラスフリットを通して、反応槽に水蒸気が導入された。金属酸化物前駆体化合物(SiCl₄又はTiCl₄のいずれか)が、窒素キャリアガスを未希釈液前駆体を含むバブラーに通して気化され、この気化した化合物を、下に延在して流動化したビーズ床に入り込むガラス管を通して反応槽に導入した。

【0105】

既に蒸着したコーティングを有する再帰反射素子のサンプルに対してこの手順を繰り返すことにより、複数のコーティングを蒸着させた。

【0106】

反応物質を搭載したキャリアガスの流速、並びにシリカ及びチタニアコーティングの反応温度が、表1に報告されている。

【0107】

【表1】

表1

コーティングのタイプ	反応温度(℃)	前駆体	前駆体バブラー流速(cc/分)	水バブラー流速(cc/分)	追加窒素流速(cc/分)
SiO ₂	40	SiCl ₄	40	600	500
TiO ₂	140	TiCl ₄	600	600	500

【0108】

いくつかの場合において、コーティング時間を変えることによって、異なるコーティング厚さのサンプルが作製された。これは、少量の再帰反射素子を、異なる時点にて反応槽から取り出すことによって達成された。コーティング速度は、既知のコーティング蒸着時間で反応槽からサンプル採取した、特定の同心的にコーティングされたガラス再帰反射素子を破碎し、その破碎断片を走査型電子顕微鏡で調べて、コーティング厚さを直接測定す

10

20

30

40

50

ることによって、決定された。その後、同心コーティングの厚さが、既知のコーティング時間及びコーティング速度から計算された。シリカコーティングについては典型的にコーティング速度約2nm/分、チタニアコーティングについては典型的にコーティング速度約5nm/分であった。

【0109】

手順B：パッチ輝度

再帰反射輝度の測定には、再帰反射素子の層の再帰反射係数(R_a)の「パッチ輝度」測定が含まれる。透明パッチ輝度並びに白色パッチ輝度の測定が行われた。透明パッチ輝度の結果は、本明細書において「 R_a (CP)」、白色パッチ輝度の結果は「 R_a (WP)」と記される。いずれの場合でも、再帰反射素子を接着テープ上に撒くことによって再帰反射素子の層が作製され、その構成体をレトロルミノメーター(retroluminometer)下に置いた。透明パッチ輝度については、サンプル構成体は、透明テープ(3M Scotch 375 Clear Tape)の接着剤に再帰反射素子を部分的に埋め込み、このテープを暗色(黒色)背景を有する紙の上に置くことによって調製された。白色パッチ輝度については、サンプル構成体は、白色をもたらす二酸化チタンで接着剤を着色したテープの接着剤に再帰反射素子を部分的に埋め込むことによって調製された。再帰反射素子は、典型的に、再帰反射素子直径の<50%が接着剤中に沈むように埋め込まれた。各パッチ輝度構成体について、ASTM Standard E 809-94aの手順Bで定められている手順に従って、入射角-4.0°、観測角0.2度で、Cd/m²/1u^x単位の R_a が測定された。これらの測定に使用した光度計は、米国防衛出願第T 987,003号に記述されている。

10

20

20

30

40

【0110】

手順C：色測定

再帰反射色又はレトロクロミック効果が、光学分光計(MCS UV-NIRスペクトロメーター並びに50ワットのハロゲン光源及び二股光ファイバープローブを備えたMulti Specシリーズシステム、Tec5 AG(ドイツ、オーバーウルゼル)から市販)を使用して色座標を測定することによって定量化された。同心的にコーティングされた再帰反射素子が、市販のテープ(3M Scotch 375 Clear Tape)の接着剤に部分的に埋め込まれた。埋め込まれた再帰反射素子を、約5mmの距離で光ファイバープローブの下に設置し、黒色背景を使用して波長範囲300nm~1050nmでスペクトル測定を行った。前面鏡面を参照として使用し、すべての測定値を正規化した。Multi Spec(登録商標)Proソフトウェア(カラー モジュール付き)(Tec5 AG(ドイツ、オーバーウルゼル)から市販)を使用して、反射スペクトルから色度座標が計算された。本明細書に記載の通り、特定の比較例及び特定の実施例に従って作製された再帰反射素子について、色座標が測定された。CIE色度ダイアグラム(1931年版)並びに標準黒体曲線を参照した。黒体曲線は、約4800K~7500Kの白色を通過する。これら温度にて対応する色座標は(0.353, 0.363)及び(0.299, 0.317)である。再帰反射素子で測定が行われ、4800K~7500Kの黒体放射曲線の0.01範囲にある再帰反射において、視認できる色はほとんど又は全くなかった。この(x, y)座標は、元の1931座標に対する10度の視界修正(1964)に対応することに注意されたい。CIEチャート及び黒体放射曲線については、Zukauskas et al., Introduction to Solid State Lighting, John Wiley and Sons(2002); Chapter 2(Vision, Photometry, and Colorimetry), pp. 7~15に記述されている。

30

【0111】

比較例1~44

実施例1~44の調製において使用されたビーズコアは、本明細書においてタイプIビーズコアと呼ばれ、これは、屈折率約1.93、平均直径約60μmを有する透明ガラスビーズであり、およその組成は42.5重量%のTiO₂、29.4重量%のBaO、1

50

4.9重量%のSiO₂、8.5重量%のNa₂O、3.3重量%のB₂O₃、及び1.4重量%のK₂Oであった。比較例1は、コーティングされていないタイプIビーズコアであった。比較例2～4は、上述の手順Aに従って、単一の完全同心干渉層を含むよう調製された。比較例2～5については、この単一の完全同心干渉層はシリカであり、比較例26～44については、チタニアの単一の完全同心干渉層を有していた。このビーズコアについて、コーティング時間、計算されたコーティング厚さ、及び透明パッチ構成体の再帰反射輝度(Ra)が表2に報告されている。

【0112】

【表2】

表2

比較例	コーティング材料	コーティング時間(分)	推定コーティング厚さ(nm)	R _a (CP)
1	なし	コーティングなし	コーティングなし	7.7
2	SiO ₂	18	36	9.76
3	SiO ₂	22	44	10.5
4	SiO ₂	26	52	11.7
5	SiO ₂	31	62	12.8
6	SiO ₂	34	68	13.5
7	SiO ₂	37	74	14.4
8	SiO ₂	40	80	15.1
9	SiO ₂	44	88	16.1
10	SiO ₂	48	96	17
11	SiO ₂	52	104	17.5
12	SiO ₂	55	110	17.1
13	SiO ₂	58	116	17
14	SiO ₂	61	122	15.3
15	SiO ₂	63	126	14.7
16	SiO ₂	65	130	13.2
17	SiO ₂	67	134	12.3
18	SiO ₂	69	138	11.1
19	SiO ₂	71	142	10.2
20	SiO ₂	73	146	9.3
21	SiO ₂	76	152	8.6
22	SiO ₂	78	156	8.2
23	SiO ₂	81	162	8.16
24	SiO ₂	84	168	8.55
25	SiO ₂	88	176	9.3
26	TiO ₂	6	30	18.5
27	TiO ₂	10	50	26.7
28	TiO ₂	13	65	30.1
29	TiO ₂	19	95	27.9
30	TiO ₂	22	110	22.7
31	TiO ₂	26	130	13.9
32	TiO ₂	30	150	16.1
33	TiO ₂	32	160	17.5
34	TiO ₂	38	190	21.3
35	TiO ₂	40	200	21.1
36	TiO ₂	42	210	17.9
37	TiO ₂	45	225	17.7
38	TiO ₂	48	240	17.8
39	TiO ₂	50	250	18.1
40	TiO ₂	53	265	17.7
41	TiO ₂	55	275	18.4
42	TiO ₂	58	290	17.6
43	TiO ₂	60	300	18.6
44	TiO ₂	65	325	18.6

【0113】

再帰反射色は、手順Cに従って比較例1、6、9、11、及び13について評価した。
表2Aは色座標、観測色、4800K～7500Kの黒体放射曲線からの距離、及び48

10

20

30

40

50

00K ~ 7500K の黒体放射曲線上で最も近い点の座標を示す。記載「L / N」は、色がほとんど又は全く観察されなかったことを示す。

【0114】

【表3】

表2A

比較例	色度座標測定値 (x, y)	観測色	4800K~7500Kの 黒体放射曲線からの距離	4800K~7500Kの 黒体曲線上の最も近い点 (x, y)
1	0.327, 0.34	L/N	0.0018	0.326, 0.341
6	0.318, 0.334	L/N	0.0004	0.318, 0.334
9	0.331, 0.346	L/N	0.0012	0.332, 0.347
11	0.341, 0.355	L/N	0.001	0.342, 0.355
13	0.344, 0.356	L/N	0.0007	0.344, 0.357

【0115】

実施例45~69

実施例45~69は、タイプIのビーズコアを使用する。コーティングされた再帰反射素子は、手順Aに従って調製され、これによりコーティングされた再帰反射素子には2つの同心光学干渉層が含まれた。実施例45~60は、シリカの内側又は第一の光学干渉層、及びチタニアの外側又は第二の光学干渉層でコーティングされたタイプIのビーズコアを用いて作製された。実施例61~69は、タイプIのビーズコアで作製され、チタニアの内側又は第一の光学干渉層、及びシリカの外側又は第二の光学干渉層でコーティングされた。コーティング材料、厚さ、及び透明パッチ構成体の再帰反射輝度 (Ra) が表3に報告されている。

【0116】

【表4】

表3

実施例	内側層 コーティング材料	推定内側層厚さ (nm)	外側層コーティング材料	推定外側層厚さ (nm)	R a (CP)
4 5	SiO ₂	110	TiO ₂	30	46.1
4 6	SiO ₂	110	TiO ₂	50	56.4
4 7	SiO ₂	110	TiO ₂	60	58.4
4 8	SiO ₂	110	TiO ₂	80	56.7
4 9	SiO ₂	110	TiO ₂	100	56.6
5 0	SiO ₂	110	TiO ₂	125	51
5 1	SiO ₂	110	TiO ₂	150	42
5 2	SiO ₂	110	TiO ₂	165	35.2
5 3	SiO ₂	110	TiO ₂	180	32.7
5 4	SiO ₂	110	TiO ₂	200	35.9
5 5	SiO ₂	110	TiO ₂	215	41.7
5 6	SiO ₂	40	TiO ₂	50	31.2
5 7	SiO ₂	40	TiO ₂	75	42.4
5 8	SiO ₂	40	TiO ₂	100	44.4
5 9	SiO ₂	40	TiO ₂	125	28.5
6 0	SiO ₂	40	TiO ₂	135	27.1
6 1	TiO ₂	60	SiO ₂	40	40.1
6 2	TiO ₂	60	SiO ₂	50	45.4
6 3	TiO ₂	60	SiO ₂	60	49.4
6 4	TiO ₂	60	SiO ₂	70	51.6
6 5	TiO ₂	60	SiO ₂	80	51.3
6 6	TiO ₂	60	SiO ₂	90	47.1
6 7	TiO ₂	60	SiO ₂	100	43.8
6 8	TiO ₂	60	SiO ₂	110	37.4
6 9	TiO ₂	60	SiO ₂	120	26.1

【0117】

実施例45、47、49、50、52、54及び55について、手順Cに従って再帰反射色が評価された。表3Aは色座標、観測色、4800K～7500Kの黒体放射曲線からの距離、及び4800K～7500Kの黒体放射曲線上で最も近い点の座標を示す。記載「L/N」は、色がほとんど又は全く観察されなかったことを示す。

【0118】

10

20

30

【表5】

表3A

実施例	色度座標測定値 (x, y)	観測色	4800K~7500Kの 黒体放射曲線からの距離	4800K~7500Kの 黒体曲線上の最も近い点 (x, y)
45	0.322, 0.347	L/N	0.0068	0.326, 0.341
47	0.343, 0.358	L/N	0.0017	0.344, 0.357
49	0.365, 0.382	淡黄	0.0225	0.353, 0.363
50	0.384, 0.393	黄	0.0431	0.353, 0.363
52	0.34, 0.312	紫	0.0314	0.32, 0.336
54	0.292, 0.332	薄青	0.0158	0.302, 0.320
55	0.313, 0.363	薄緑	0.0248	0.33, 0.345

10

【0119】

実施例70~80

実施例70~80は、タイプIのビーズコア、並びに実施例1~44の調製に使用したものと同じコーティング材料が使用された。実施例70~80では、手順Aに従ってコーティングされた再帰反射素子が調製され、3つの完全同心干渉層を有するよう作製された。コーティング材料、厚さ、及び透明パッチ構成体の再帰反射輝度 (Ra) が表4に報告されている。

20

【0120】

【表6】

表4

実施例	内側層	内側層厚さ (nm)	第二層	第二層厚さ (nm)	外側層	外側層厚さ (nm)	Ra (CP)
70	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	32	63
71	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	52	79.1
72	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	72	102
73	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	92	113
74	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	98	113
75	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	106	109
76	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	112	102
77	SiO ₂	110	TiO ₂	60	SiO ₂	116	95.1
78	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	10	24
79	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	20	26.9
80	SiO ₂	40	TiO ₂	110	SiO ₂	36	31.1

30

【0121】

実施例70及び72~75について、手順Cに従って再帰反射色が評価された。表4Aは色座標、観測色、4800K~7500Kの黒体放射曲線からの距離、及び4800K~7500Kの黒体放射曲線上で最も近い点の座標を示す。記載「L/N」は、色がほとんど又は全く観察されなかったことを示す。

40

【0122】

【表7】

表4A

実施例	色度座標測定値 (x, y)	観測色	4800K~7500Kの 黒体放射曲線からの距離	4800K~7500Kの 黒体曲線上の最も近い点 (x, y)
70	0.332, 0.352	L/N	0.0042	0.334, 0.348
72	0.341, 0.372	淡黄	0.0138	0.35, 0.362
73	0.371, 0.394	黄	0.036	0.353, 0.363
74	0.385, 0.399	黄-オレンジ	0.0487	0.353, 0.363
75	0.4, 0.394	オレンジ	0.057	0.353, 0.363

10

【0123】

比較例81~95及び実施例96~104

比較例81~95及び実施例96~104は、それぞれ、比較例1~15及び実施例45~53と同様に調製された。これらのコーティングされた再帰反射素子サンプルからの再帰反射色が観測及び記録された。観測された再帰反射色は、再帰反射ビューワー(3M Company(ミネソタ州セントポール)から商品名「3M VI E W E R」として入手可能)を用いた観測によって測定された。再帰反射素子の層をポリマー接着剤(3M Scotch 375 Clear Tape)に部分的に埋め込んで、透明パッチ輝度が測定された。表5は、サンプルの構成、観測された再帰反射色、及び透明パッチ輝度をまとめている。

20

【0124】

【表8】

表5

サンプル	内側層	内側層厚さ (nm)	外側層	外側層厚さ (nm)	R a (C P)	透明パッチ構成体からの 再帰反射色
比較例8 1	コーティング なし	コーティング なし	コーティング なし	コーティング なし	7. 7	L/N
比較例8 2	SiO ₂	3 6	なし	0	9. 7 6	L/N
比較例8 3	SiO ₂	4 4	なし	0	10. 5	L/N
比較例8 4	SiO ₂	5 2	なし	0	11. 7	L/N
比較例8 5	SiO ₂	6 2	なし	0	12. 8	L/N
比較例8 6	SiO ₂	6 8	なし	0	13. 5	L/N
比較例8 7	SiO ₂	7 4	なし	0	14. 4	L/N
比較例8 8	SiO ₂	8 0	なし	0	15. 1	オレンジ
比較例8 9	SiO ₂	8 8	なし	0	16. 1	赤さび色
比較例9 0	SiO ₂	9 6	なし	0	17	紫
比較例9 1	SiO ₂	10 4	なし	0	17. 5	紫
比較例9 2	SiO ₂	11 0	なし	0	17. 1	青紫
比較例9 3	SiO ₂	11 6	なし	0	17	青
比較例9 4	SiO ₂	12 2	なし	0	15. 3	青
比較例9 5	SiO ₂	12 6	なし	0	14. 7	青緑
実施例9 6	SiO ₂	11 0	TiO ₂	3 0	46. 1	L/N
実施例9 7	SiO ₂	11 0	TiO ₂	5 0	56. 4	L/N
実施例9 8	SiO ₂	11 0	TiO ₂	6 0	58. 4	L/N
実施例9 9	SiO ₂	11 0	TiO ₂	8 0	56. 7	L/N
実施例10 0	SiO ₂	11 0	TiO ₂	10 0	56. 6	クリームがかった黄色
実施例10 1	SiO ₂	11 0	TiO ₂	12 5	51	黄
実施例10 2	SiO ₂	11 0	TiO ₂	16 5	35. 2	赤
実施例10 3	SiO ₂	11 0	TiO ₂	18 0	32. 7	紫
実施例10 4	SiO ₂	11 0	TiO ₂	21 5	35. 9	紫

* L/N - 再帰反射において色がほとんど又は全く観察されなかった

10

20

30

40

【0125】

比較例105～107及び実施例108～110

前述のコーティングされた再帰反射素子サンプルのうちいくつかについて、白色パッチ輝度測定が実施された。表6は、コーティングされた再帰反射素子の構成、並びにこれらサンプルの白色パッチ輝度をまとめている。

【0126】

【表9】

表6

サンプル	実施例における コーティング	層の順序	外側層コーティング 材料	推定外側層厚さ (nm)	R a (WP)
比較例105	1	なし	コーティングなし	コーティングなし	18. 1
比較例106	11	SiO ₂	SiO ₂	104	23. 6
比較例107	28	TiO ₂	TiO ₂	150	40. 1
実施例108	47	SiO ₂ 、TiO ₂	TiO ₂	60	67
実施例109	73	SiO ₂ 、TiO ₂ 、SiO ₂	SiO ₂	98	114
実施例110	80	SiO ₂ 、TiO ₂ 、SiO ₂	SiO ₂	36	33

【0127】

50

比較例 111 ~ 123

米国特許第6,245,700号に記述されている方法に従って、ガラス-セラミックビーズコアが調製された。このタイプIIビーズコアは、 ZrO_2 12.0%、 Al_2O_3 29.5%、 SiO_2 16.2%、 TiO_2 28.0%、 MgO 4.8%、 CaO 9.5%（重量%）の組成を有し、屈折率は約1.89、平均直径は約60 μm であった。ビーズコアは、手順Aに従って単層の SiO_2 又は TiO_2 でコーティングされた。コーティングされた再帰反射素子の構成、並びに透明パッチ輝度及び白色パッチ輝度両方の測定が、表7に報告されている。

【0128】

【表10】

10

表7

比較例	コーティング材料	推定コーティング厚さ (nm)	R _a (CP)	R _a (WP)
111	コーティングなし	コーティングなし	3.1	15.2
112	SiO_2	20	5.6	16.8
113	SiO_2	36	4.71	16.2
114	SiO_2	50	5.08	16.1
115	SiO_2	64	5.45	16.4
116	SiO_2	78	5.6	16.3
117	SiO_2	92	5.7	17.6
118	SiO_2	106	6.22	16.3
119	TiO_2	40	11	19.3
120	TiO_2	65	14.4	21.4
121	TiO_2	95	12.1	23
122	TiO_2	120	6.5	17.6
123	TiO_2	150	6.4	16.8

20

【0129】

比較例 124 ~ 145

30

米国特許第6,245,700号に記述されている方法に従って、タイプIIIと呼ばれるビーズコアが調製された。このタイプIIIビーズコアは、 TiO_2 61.3%、 ZrO_2 7.6%、 La_2O_3 29.1%、 ZnO 2%（重量%）の組成で、屈折率約2.4、平均直径約60 μm を有するガラス-セラミック材料で作製された。ビーズコアは、手順Aに従って SiO_2 又は TiO_2 の単層コーティングでコーティングされた。パッチ表面を水で覆うことにより、透明パッチ輝度及び白色パッチ輝度の測定値が記録された。コーティング材料、コーティング厚さ、並びに湿潤時白色パッチ及び湿潤時透明パッチの輝度測定値を、表8にまとめる。

【0130】

40

【表11】

表8

比較実施例	コーティング材料	コーティング厚さ (nm)	湿潤時 Ra (CP)	湿潤時 Ra (WP)
124	コーティングなし	0	3. 91	11. 4
125	SiO ₂	36	4. 8	11. 5
126	SiO ₂	48	5. 03	12. 2
127	SiO ₂	60	5. 3	
128	SiO ₂	72	5. 83	13. 6
129	SiO ₂	84	6. 04	
130	SiO ₂	96	6. 48	13. 4
131	SiO ₂	108	6. 54	13. 5
132	SiO ₂	120	6. 7	12. 9
133	SiO ₂	132	5. 7	
134	SiO ₂	144	6. 09	
135	SiO ₂	156	5. 44	
136	SiO ₂	168	5. 1	
137	SiO ₂	180	4. 5	
138	TiO ₂	30	4. 12	11
139	TiO ₂	60	3. 7	9. 51
140	TiO ₂	90	2. 73	11. 7
141	TiO ₂	120	2. 79	10. 7
142	TiO ₂	162	3. 6	11. 6
143	TiO ₂	198	4. 6	10. 9
144	TiO ₂	240	3. 75	
145	TiO ₂	288	3. 1	

【0131】

実施例146

手順Aに従って、タイプIIIコア上に3つの完全同心光学干渉層が蒸着された。表9は、そのコーティング材料、コーティング厚さ、並びに白色パッチ輝度及び透明パッチ輝度の測定値をまとめている。白色パッチ輝度及び透明パッチ輝度の測定は、実施例124～145の湿潤条件下で実施された。

【0132】

【表12】

表9

実施例	内側層 コーティング 材料	内側層 厚さ (nm)	第二層 コーティング 材料	第二層 厚さ (nm)	外側層 コーティング 材料	外側層 厚さ (nm)	湿潤時 Ra (CP)	湿潤時 Ra (WP)
146	SiO ₂	120	TiO ₂	60	SiO ₂	110	11. 3	17. 2

【0133】

本発明の実施形態が、ある程度詳しく説明された。本発明は、説明された実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、この実施形態にさまざまな変更及び修正を加えることが可能であることが、当業者には理解されるであろう。

10

20

30

40

【図 1】

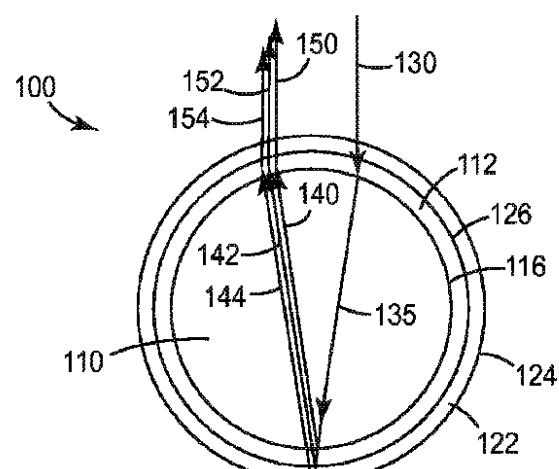


FIG. 1

【図 2】

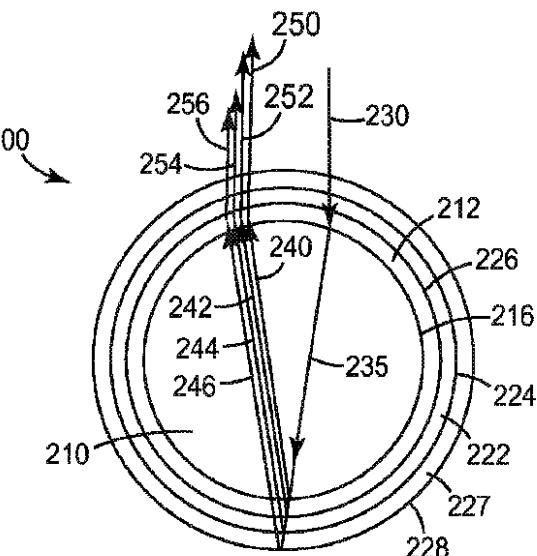


FIG. 2

【図 3】

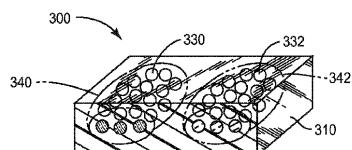


FIG. 3

【図 6】

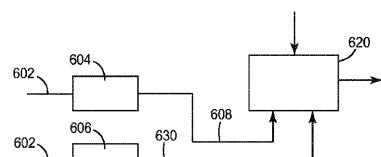


FIG. 6

【図 4】

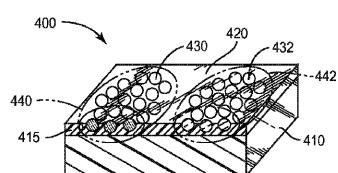


FIG. 4

【図 5】

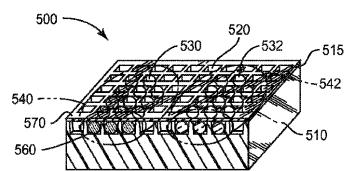


FIG. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/086946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G02B5/126 G02B5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 288 837 B1 (HUBBARD RONALD N [US]) 11 September 2001 (2001-09-11) figures 6,7	1
Y	EP 0 949 027 A (NITTETSU MINING CO LTD [JP]; NAKATSUKA KATSUTO [JP]) 13 October 1999 (1999-10-13) paragraphs [0001], [0004], [0041]; figure 1	1-28
X	EP 0 949 027 A (NITTETSU MINING CO LTD [JP]; NAKATSUKA KATSUTO [JP]) 13 October 1999 (1999-10-13) paragraphs [0001], [0004], [0041]; figure 1	1
Y	US 2003/193718 A1 (BUDD KENTON D [US] ET AL BUDD KENTON D [US] ET AL) 16 October 2003 (2003-10-16) the whole document	1-28

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
19 February 2009	26/02/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rödig, Christoph

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/086946

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6288837	B1	11-09-2001	NONE		
EP 0949027	A	13-10-1999	AU 712885 B2 AU 2979697 A CA 2258102 A1 CN 1225047 A EA 1017 B1 WO 9747417 A1 JP 3670395 B2 JP 10001702 A KR 20000016509 A NO 985796 A US 6207280 B1	18-11-1999 07-01-1998 18-12-1997 04-08-1999 28-08-2000 18-12-1997 13-07-2005 06-01-1998 25-03-2000 10-02-1999 27-03-2001	
US 2003193718	A1	16-10-2003	AU 2003213713 A1 CN 1646950 A EP 1495348 A1 JP 2005522730 T WO 03087896 A1	27-10-2003 27-07-2005 12-01-2005 28-07-2005 23-10-2003	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100160716

弁理士 遠藤 力

(72)発明者 ブッド,ケントン 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 フレイ,マシュー エイチ.

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 ハース,クリストファー ケー.

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 クリシュナン,ビベク

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

F ターム(参考) 2H042 EA07 EA12 EA13 EA14 EA20 EA21