(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3940782号
(P3940782)
(45)発行日　平成19年7月4日(2007.7.4)　(24)登録日　平成19年4月13日(2007.4.13)

(51)Int.Cl.		F I		
A41D 27/08	(2006.01)	A41D	27/08	C
A41D 1/00	(2006.01)	A41D	1/00	F
B32B 7/02	(2006.01)	B32B	7/02	103
B32B 15/14	(2006.01)	B32B	15/14	
G02B 5/12	(2006.01)	G02B	5/12	

請求項の数 8　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-525799
(86)(22)出願日　平成7年3月28日(1995.3.28)
(65)公表番号　特表平9-511286
(43)公表日　平成9年11月11日(1997.11.11)
(86)国際出願番号　PCT/US1995/003839
(87)国際公開番号　WO1995/026648
(87)国際公開日　平成7年10月12日(1995.10.12)
審査請求日　平成14年3月27日(2002.3.27)
(31)優先権主張番号　08/221,703
(32)優先日　平成6年4月1日(1994.4.1)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者
スリーエム　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１４４―１０００，セント　ポール，スリーエム　センター
(74)代理人
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】再帰反射性アップリケを有する衣服

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

衣服製品であって、

（ａ）（ｉ）カルボキシル基を含む単位を含んでなる熱可塑性コポリマーを含んでなるバインダー層；

（ii）前記バインダー層中に埋め込まれた部分を有する光学素子の層；及び

（iii）前記光学素子の埋め込まれた部分の下に配置された金属反射性層；

を含む再帰反射性アップリケ；並びに

（ｂ）前記再帰反射性アップリケが固定される、衣服製品の外側部分の一部を成す支持体；

を含んでなる人の体に合うような大きさ又は形状に作られた衣服製品。

【請求項２】

熱可塑性コポリマーが、

（ｉ）アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、及びこれらの組合せからなる群より選ばれる単位；並びに（ii）エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレン、アクリロニトリル、クロロプレン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルアルキルアクリレート、ビニルアルキルメタクリレート、ビニルスチレン、メチルスチレン、ビニルアルコール、ビニルアセテート、アクリルアミド、アルキルシアノアクリレート、アルキルビニルエーテル、及びこれらの組合せからなる群より選ばれる単位；を含むものであって、ビニルアルキルアクリレート、ビ

ニルアルキルメタクリレート、アルキルシアノアクリレート、及びアルキルビニルエーテル中のアルキル基が８個以下の炭素原子を含む、請求項１記載の衣服製品。
【請求項３】
バインダー層が、アクリル酸、メタクリル酸又はこれらの組合せの単位とエチレン単位を含む、請求項２記載の衣服製品。
【請求項４】
バインダー層が、ポリ（エチレン－コ－アクリル酸）、ポリ（エチレン－コ－メタクリル酸）、又はこれらの組合せを含んでなる、請求項３記載の衣服製品。
【請求項５】
酸性官能基を含む単位がコポリマーの２～30重量％を構成し、且つ、エチレンの単位がコポリマーの70～98重量％を構成する、請求項３記載の衣服製品。
【請求項６】
バインダー層が、ポリ（エチレン－コ－アクリル酸）、ポリ（エチレン－コ－メタクリル酸）、又はこれらの組合せを含む熱可塑性コポリマーの連続的な液体不浸透性層であり、金属反射性層が元素状のアルミニウムを含む、請求項１記載の衣服製品。
【請求項７】
金属反射性層が、少なくとも光学素子の埋め込まれた部分の上に配置されており、且つ、金属反射性層が元素状のアルミニウム、元素状の銀、又はこれらの組合せを含んでなる、請求項１記載の衣服製品。
【請求項８】
衣服製品の製造方法であって、
カルボキシル基を含む単位を含む熱可塑性コポリマーを含んでなるバインダー層中に埋め込まれた光学素子を有する再帰反射性アップリケを用意すること；次いで
カルボキシル基を含む前記コポリマーが熱可塑性状態にある間に前記再帰反射性アップリケを人の体に合うような大きさ又は形状に作られた衣服製品に固定すること；
を含んでなる方法。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、再帰反射性アップリケ（retroreflective applique）をディスプレーする衣服製品及びその製造方法に関する。
発明の背景
再帰反射性アップリケは、光が生じている方向からの入射光の殆どを反射する能力を有する。この独特の能力によって、衣服に再帰反射性アップリケが広範に適用されてきた。自動車の往来する道路付近で働く人又は運動する人は、往来している自動車に轢かれないように目立つように見えることが必要である。再帰反射性アップリケは、自動車のヘッドランプ又は他の光源からの再帰反射光により人の存在を目立たせる目的にかなう。
再帰反射性アップリケは、典型的には、光学素子、ポリマーバインダー層、及び正反射性層を含んでなる。光学素子は、一般に、その各々の実質的部分がポリマーバインダー層から突き出るようにポリマーバインダー層中に部分的に埋め込まれた透明微小球である。正反射性層は、典型的には、アルミニウム、銀、又は誘電体の鏡を含んでなり、そしてこの正反射性層はポリマーバインダー層中に埋め込まれた透明微小球の部分の上に配置される。再帰反射性アップリケの前面に当たった光は透明微小球中を透過し、正反射性層により反射され、そして透明微小球により平行にされ、光源の方向に戻る。
再帰反射性アップリケは、衣服の上に配置された場合に、洗濯の条件に耐えうるものでなくてはならない。再帰反射性アップリケが洗濯に対して耐久性がない場合には、繰返し洗濯された後に、その再帰反射性能は実質的に消失し、それらが取り付けられている衣服は、着衣者を目立たせることによるその安全機能を果たせなくなる。再帰反射性衣服が消耗し、また多数回洗濯された後においても、引き続きその再帰反射性衣服を着用している人が目立って見えるように、洗濯に耐える再帰反射性アップリケを開発する目的に向けて再帰反射性製品分野の研究者は研究している。

Binghamに付与された米国特許第4,763,985号には、透明微小球の単層、前記微小球の各々に光学的に接合された正反射性層、及びその中に前記微小球が部分的に埋め込まれたバインダー層を含んでなる洗濯可能な再帰反射性アップリケが開示されている。バインダー層として使用するのに適するとして開示されている樹脂には、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、又はこれらの組合せが含まれる。正反射性層は誘電体の連続する２層からなる。この層は、変化する屈折印（refractive indices）を有するものであって、酸化物、硫化物、及びフッ化物を含む種々の二成分金属化合物からなる。米国特許第4,763,985号の再帰反射性アップリケは洗濯条件下において耐久性を有するが、この耐久性は誘電性反射体を使用することによってのみ与えられることが開示されている。この特許は、アルミニウム又は銀の金属反射体を使用する洗濯可能な再帰反射性シートをどのようにして与えるかを開示していない。

Liに付与された米国特許第5,200,262号には、微小球の背面上にアルミニウム又は銀からなる反射体を使用できる洗濯可能な再帰反射性アップリケが開示されている。このアップリケは、水素官能基を有する可撓性ポリマーと１種以上のイソシアネート官能性シランカップリング剤とを含んでなるバインダー層から部分的に突き出された金属被覆された微小球の単層を含んでなる。開示されている水素官能基を有する可撓性ポリマーは、イソシアネート硬化性ポリマー又は一成分型若しくは二成分型ポリウレタンのような架橋性可撓性ウレタンに基づくポリマー及びポリオールである。この再帰反射性アップリケは、優れた洗濯耐久性を与えることができ、40～90℃（105～190°F）程度の高温及び10～12.5のpHを伴う工業的洗濯条件に耐えることができる。このアップリケは優れた洗濯耐久性を示すが、価格の点で満足できるものではない。バインダー層に使用される材料は比較的高価であり、そしてそれらは典型的には微小球上に溶液塗布されるものであって、加工費用を高くし、且つ再利用するか又は環境に影響を及ぼさない方法で処理されるべき溶剤の使用を必要とする。

Liに付与された米国特許第5,283,101号には、電子線硬化性ポリマー並びに典型的には１種以上の架橋剤及びシランカップリング剤から形成されるバインダー層を含んでなる洗濯可能な再帰反射性アップリケが開示されている。Liによる前記特許に開示されている電子線硬化性ポリマーには、クロロスルホン化ポリエチレン、エチレン／ビニルアセテート、エチレン／アクリレート及びエチレン／アクリル酸のようなポリエチレン並びにポリ（エチレン－コ－プロピレン－コ－ジエン）ポリマーを少なくとも約70重量％含むエチレンコポリマーが含まれる。ガラス微小球は、硬化したバインダー層中に埋め込まれており、また正反射性金属層はそれらの埋め込まれた部分の上に配置されている。この再帰反射性アップリケは、工業的洗濯条件下において耐久性を有することが示されているが、このアップリケのバインダー層は典型的には架橋剤及びカップリング剤を含み、電子線によりポリマーを硬化させる工程を必要とする。更に、微小球上にバインダー層をコートするために溶剤が使用され、この溶剤を再利用するか又は環境に影響を及ぼさない方法で処理する必要がある。

発明の要約

本発明は、良好な洗濯耐久性を有する再帰反射性アップリケをディスプレーする新規の衣服製品を提供する。再帰反射性アップリケは、繰り返される家庭での洗濯に耐えることができ、誘電性反射体又は比較的高価なバインダー層を使用しなくても繰り返される家庭での洗濯に耐えることができる。更に、このアップリケは溶剤を使用しない方法により製造することができる。要約すると、本発明の衣服製品は、

（ａ）（ｉ）カルボキシル基を含む単位を含んでなる熱可塑性コポリマーを含んでなるバインダー層；

（ii）前記バインダー層中に埋め込まれた部分を有する光学素子の層；及び

（iii）前記光学素子の埋め込まれた部分の下に配置された金属反射性層；

を含む再帰反射性アップリケ；並びに

（ｂ）前記再帰反射性アップリケが固定される、衣服製品の外側部分の一部を形成する支持体；

を含んでなる。
本発明は、カルボキシル基を有する単位を含む熱可塑性コポリマーを含んでなるバインダー層を使用する点から先行技術の洗濯可能な再帰反射性アップリケとは異なる。本明細書において「カルボキシル基」なる用語は、カルボニル基及びそのカルボニル基の炭素原子に結合したヒドロキシル基からなる基、即ち、基－ＣＯＯＨを意味する。このアップリケのバインダー層は、衣服製品の外面に固定される時に熱可塑性状態にある。「熱可塑性」なる用語は、コポリマーが、その融点を実質的に変化することなく、加熱することにより可逆的且つ繰返し液体状態になるモルホロジー（morphology）にあることを意味する。前記再帰反射性アップリケは、架橋性非熱可塑性ポリマー、架橋剤、及びシラン－又はイソシアネート官能性カップリング剤をバインダー層中に使用する。また公知の再帰反射性アップリケは、微小球上のバインダー層に適用するための溶剤を使用する。公知の非熱可塑性バインダー層は再帰反射性アップリケに優れた洗濯耐久性を付与するが、バインダー層は結果として得られる製品の価格を著しく高くする。本発明は、架橋剤、カップリング剤及び潜在的に有害な溶剤を使用せずにアップリケ上にキャスト（cast）することができる比較的安価なバインダー層の使用によって許容可能な洗濯耐久性を付与する点から、公知の再帰反射性アップリケよりも優れている。本発明により提供される洗濯耐久性は、より厳しい工業的洗濯条件に耐えるほど高くないが、本発明の衣服製品は、日常着用される衣服にとってより一般的な洗濯の種類である家庭用洗濯条件下で良好な耐久性を示す。典型的には、消防士の上着のような非常に厳しい環境に曝される衣服のみが、より厳しい洗濯条件下で洗濯されるので、本発明は、家庭で洗濯されるより一般的に使用される再帰反射性衣服に対する要求を満足することができる。
本発明の上記及び他の利点は、同様な部分を示すために同じ参照、番号を使用した図面及び本発明の詳細な説明によってより完全に示され、且つ説明される。しかしながら、図面及び説明は例示のみを目的とするものであって、本発明の範囲を著しく限定するものでないことが理解されるべきである。
【図面の簡単な説明】
図１は、その上に固定された再帰反射性アップリケ12を有する本発明に係る衣服製品10の一部の断面図である。
図２は、再帰反射性アップリケを形成するのに使用される製品28を示す。
図３は、再帰反射性アップリケ32をディスプレーする本発明に係る衣服製品30を示す。
好ましい態様の詳細な説明
本発明の好ましい態様の説明において、簡便さのために特別な用語を使用する。しかしながら、本発明は、そのように選ばれた特別な用語に限定されず、そのように選ばれた各用語は同様に機能する全ての技術用語を包含することが理解されるべきである。
本発明の実施により、家庭用洗濯条件下において良好な耐久性を示す再帰反射性アップリケがその上に適用される衣服製品が提供される。図１は、その上に固定された再帰反射性アップリケ12を有する本発明の衣服製品10の一部を示す。再帰反射性アップリケ12は、バインダー層14、微小球16の単層であってよい光学素子、及び金属反射性層18を含む。微小球16と金属反射性層は一緒に、入射光の大部分をその光源に反射することができる再帰反射性部分19を形成している。再帰反射性アップリケ12は、衣服製品10の一部を成す支持体20に適用されてよい。支持体20にアップリケ12を固定するために、接着剤21を使用することができる。バインダー層14は、カルボキシル基を含む単位を含んでなる熱可塑性コポリマーを含む。微小球16はバインダー層14中に部分的に埋め込まれており、且つ、バインダー層14から部分的に突き出ている。金属反射性層18は、微小球16の埋め込まれた部分の上に配置されている。
バインダー層は、典型的には、約１～250ミクロンの厚さを有する連続的な液体不浸透性の層状ポリマーシートである。この厚さは約25～75ミクロンであることが好ましい。25ミクロン未満の厚さは薄すぎるために支持体と光学素子の双方に接着せず、75ミクロンを超える厚さはアップリケを必要以上に補強し、そのコストを吊り上げる。
本発明のバインダー層に使用することができる熱可塑性コポリマーは、カルボキシル基を

含む単位、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸及びこれらの組合せの単位を含むような、エチレン系不飽和カルボン酸含有モノマーを含む。アクリル酸及び／又はメタクリル酸の単位を含む熱可塑性コポリマーが好ましい。酸性コポリマーは、例えば、以下のエチレン系不飽和モノマー：エチレン；プロピレン；ブタジエン；イソプレン；イソブチレン；アクリロニトリル；クロロプレン；塩化ビニルのようなハロゲン化ビニル；ハロゲン化ビニリデン；ビニルアクリレート；ビニルアセテート；アルキル基が８個以下の炭素原子を含むビニルアルキルアクリレート、例えば、ビニルメチルアクリレート、ビニルエチルアクリレート及びビニルブチルアクリレート；アルキル基が８個以下の炭素原子を含むビニルアルキルメタクリレート、例えば、ビニルメチルメタクリレート、ビニルエチルメタクリレート及びビニルブチルメタクリレート；ビニルスチレン；ビニルアルコール；アルキル基が８個以下の炭素原子を含むアルキルシアノアクリレート；及びアクリルアミド；の１種以上と共重合してもよい。好ましい熱可塑性コポリマーには、ポリ（エチレン－コ－アクリル酸）（EAA）及びポリ（エチレン－コ－メタクリル酸）（EMAA）が含まれる。カルボキシル基を含む単位はコポリマーの約２～30重量％を構成することが好ましい。カルボキシル基を含む単位はコポリマーの約４～20重量％を構成することがより好ましい。従って、残りのコモノマー単位は、コポリマーの70～98重量％を構成することが好ましく、80～96重量％を構成することがより好ましい。従って、好ましいエチレンコポリマーは約70～98重量％のエチレン単位と２～30重量％のアクリル酸又はメタクリル酸を含む単位からなり、より好ましくは80～96重量％のエチレン単位と４～20重量％のアクリル酸又はメタクリル酸を含む単位からなる。カルボキシル基を含む種々のコポリマーの組合せが使用されてもよい。カルボン酸基を熱可塑性ポリウレタン、ポリエステル、及びポリアミドポリマー中に組み込むこともできる。本発明におけるバインダー層として特に適する市販入手可能なコポリマーの例には、Primacor™3460及び5980並びにDow Adhesive Films（DAF）803及び808（全てミシガン州ミッドランド所在のDow Chemicalから入手可能）；及びNucrel™599及び699並びにSurlyn™1702（デラウェア州ウィルミントン所在のE.I.Dupont de Nemoursから入手可能）が含まれる。

バインダー層は、着色剤（例えば、顔料、染料、金属フレーク）、充填剤、安定剤（例えば、熱安定剤及びヒンダードフェノールのような酸化防止剤、並びにヒンダードアミンのような光安定剤又は紫外線安定剤）、難燃剤、流れ調整剤（例えば、フルオロポリマーシリコーンのような界面活性剤）、可塑剤、及びエラストマーのような１種以上の添加剤を含んでもよい。このような添加剤の幾つかが洗濯耐久性に有害な影響を及ぼしうるために、このような添加剤の選択時に注意を払う必要がある。ある顔料、例えば二酸化チタンを多量に使用すると、洗濯後の再帰反射能に有害な影響が及ぼされることが見出された。しかしながら、他の添加剤は洗濯耐久性を高める。例えば、ジ－オクチルテレフタレート（DOTP）、ジ－イソデシルフタレート（DIDP）及びアルキルベンジルフタレートのような可塑剤は洗濯耐久性を高めることが見出された。バインダー層中にエラストマーを使用し、良好な結果が得られることが見出された。このようなエラストマーには、Hypalon™20 S（デラウェア州ウィルミントン所在のE.I.Dupont de Nemours and Companyから入手可能）、Polysar™EPM 306 P（オハイオ州アクロン所在のMiles,Inc.,Polysar Rubber Divisionから入手可能）、及びNipol™VT 4555（イリノイ州ローリングメドーズ所在のZeon Chemicalsから入手可能）が含まれる。添加剤は洗濯時のバインダー層の崩壊又は溶脱に対して耐性を有することが好ましい。

バインダー材料の着色をカムフラージュするため及び／又はアップリケに色彩的に望ましい外観を与えるために着色剤を使用することができる。典型的には、黒色着色剤がバインダー材料の最も有効なカムフラージュを与えるために、黒色着色剤が好ましい。再帰反射性素子として微小球とアルミニウム反射体を有し、黒色着色剤を含んでなるアップリケは、典型的には、満足のいく銀色の外観を呈する。好ましい着色剤は黒色着色剤、例えば、クロム－アゾ染料のような金属－アゾ染料（metal-azo dyes）である。バインダー層は、約0.01～約2.0重量％、好ましくは約0.1～約0.5重量％の染料を典型的には含む。

光学素子は、バインダー層に支持されることによって、正反射性層と共同して光を平行にし、入射光を再帰反射することができる。上記のように、本発明のアップリケに使用される光学素子は、最も均一且つ効率的な再帰反射を提供するよう実質的に球状であることが好ましい微小球である。この微小球は、微小球により吸収される光の量を最少限にするため、及びそれによって入射光の殆どが再帰反射されるように、実質的に透明であることが好ましい。微小球は、往々にして実質的に無色であるが、他の方法で色付け又は着色されてもよい。微小球は、ガラス、非ガラスのセラミック組成物、又は合成樹脂から製造することができる。一般に、ガラス微小球は高価でなく、硬質でり、そして合成樹脂から製造された微小球よりも耐久性があるため、ガラス微小球が好ましい。本発明に有用であろう微小球の例は、以下の米国特許：第1,175,224号、第2,461,011号、第2,726,161号、第2,842,446号、第2,853,393号、第2,870,030号、第2,939,797号、第2,965,921号、第2,992,122号、第3,468,681号、第3,946,130号、第4,192,576号、第4,367,919号、第4,564,556号、第4,758,469号、第4,772,511号、及び第4,931,414号に開示されている。これらの特許の開示は引例によりここに含めることにする。

本発明の使用される微小球は典型的には約30～200ミクロンの平均直径を有する。この範囲より小さい微小球は低レベルの再帰反射を与える傾向があり、そしてこの範囲より大きい微小球はアップリケに望ましくない粗いテクスチャーを与えるか、又はその可撓性を望ましくない程度に低下させる傾向がある。本発明に使用される微小球は典型的には約1.7～約2.0の屈折率を有し、この範囲は一般に、微小球の前面が周囲環境、即ち空気中に露出している微小球に基づく再帰反射性製品に有用であると考えられる。周囲環境に露出している微小球を有する再帰反射性製品は一般に「レンズが露出している再帰反射性シート（exposed lens retroreflective sheetings）」と称される。

前述のように、本発明の使用される光学素子は、光学素子の埋め込まれた部分の下に配置された金属反射性層を有することができる。金属反射性層は光学素子の埋め込まれている部分又は光学素子の背面部分に配置されることが好ましい。本明細書において「金属反射性層」なる用語は、光を反射することができる、好ましくは正反射することができる元素状の金属からなる層を意味する。正反射性金属層を提供するために種々の金属を使用してよい。これらには、元素状の形態のアルミニウム、銀、クロム、ニッケル、マグネシウム等が含まれる。アルミニウム及び銀が反射性層に使用するのに好ましい金属である。この金属は、例えば、真空蒸着、蒸気コーティング、化学めっき、又は無電解めっきにより形成されるような連続的なコーティングであってよい。アルミニウムの場合には、若干の金属が金属酸化物及び／又は金属水酸化物の形態で存在するであろうことが理解されるであろう。アルミニウム及び銀は最も高い再帰反射輝度を与える傾向があるために、アルミニウム及び銀が好ましい。金属層は入射光を反射するのに十分な厚さであるべきである。典型的には、金属反射性層は約50～150ナノメートルの厚さを有する。銀コーティングの反射色はアルミニウムコーティングよりも明るいが、アルミニウム層はガラス光学素子に接着された場合により良好な洗濯耐久性を与えるために、アルミニウム層が一般に好ましい。

再帰反射性アップリケ12は、図２に示される製品28を最初に形成することにより製造される。製品28を形成する際に、光学素子の単層が、例えば、透明微小球16をキャリヤーウェブ22上に瀑落させることにより最初に作製される。キャリヤーウェブ22はその上に微小球16を所望の一時的配列で保持する。微小球16は、キャリヤー22上にできるだけ密に充填されることが好ましく、そしてそれらは任意の常用の方法、例えば、印刷、スクリーニング（screening）、カスケーディング（cascading）により、又は熱缶ロールによりそのように配列されてよい。キャリヤーウェブ22は、紙シート26上に熱軟化性ポリマー層24を含むことができる。キャリヤーウェブ22に適する有用なポリマー層24の例には、ポリ塩化ビニル；ポリオレフィン、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレン；並びにポリエステル；等が含まれる。キャリヤーウェブに微小球を適用することに関する更なる議論については、米国特許第4,763,985号、同第5,128,804号、及び同第5,200,262号を参照することができ、これらの特許の開示は引用によりここに含めることにする。

冷却の際に、ポリマー層24は微小球16を所望の配列で保持する。キャリヤーウェブ22及び微小球16の特性に部分的に依存して、所望のキャリヤーの剥離特性を達成するために選ばれた剥離剤又は接着促進剤を適用することによりキャリヤー22及び／又は微小球16を状態調節することが望ましい。

次いで、微小球の露出部分が突き出ている側のキャリヤーウェブ22に金属反射性層18を適用し、再帰反射性部分19を形成する。金属反射性層18により被覆される微小球の表面部分により表されるような微小球16の大きさは、金属層18の適用に先立って、キャリヤー中に微小球を埋め込む深さを調節することにより部分的に調節することができる。

再帰反射性部分19の形成に引き続き、バインダー層14を正反射性層上に形成し、図２に示される製品28を形成することができる。本発明を実施する際に、溶剤を使用せずに、微小球16の金属被覆された突き出ている部分の上にバインダー層14を配置することができる。このことは、溶剤加工（solvent processing）、溶剤の回収及び処理の問題をなくし、再帰反射性アップリケの現場適用（field application）を容易にする。カルボキシル基を含む熱可塑性コポリマーのシートを微小球の露出部分の上に重ね、次いでこのシートが軟化し、正反射性材料18に接合し、それ故に微小球16に接合するまで加熱することによって、キャリヤーウェブ中に埋め込まれた微小球に前記熱可塑性コポリマーのシートを適用することができる。製品28の形成後、この構造物からウェブ22を除去し、図１に示されるようにバインダー層14中に埋め込まれた微小球16を残すことができる。

上記の方法を使用し、印（indicia）又は文字に似ている種々の形状で熱可塑性バインダー層14を適用することができる。このことは、アップリケ12が所望の形、印又は文字を再帰反射的に表示することができるように、微小球16及び正反射性金属18をキャリヤーウェブ22から選択的に除去できるものにする。本発明に係る再帰反射性アップリケを形成する代替的方法において、カルボキシル基を含む熱可塑性コポリマーのシートは、引き続き本発明の衣服製品の一部となる支持体（例えば、布帛）に最初に接着され、次いでその上に微小球16及び金属正反射性層18を支持するキャリヤーウェブ22を適用し、加熱し、次いで除去することができる。

種々の方法を使用して本発明のアップリケを支持体に適用できる。一つの方法において、アップリケのバインダー層14は、基礎をなす支持体に直接に熱貼合せ（heat laminate）される。代法として、アップリケ12は、例えばミシン掛けにより支持体に機械的に固定されてもよい。しかしながら、ある用途において、図１において番号21により示される接着剤層の使用により支持体にアップリケを固定することが望ましい。接着剤層は、感圧接着剤、熱活性化接着剤、又は紫外線活性化接着剤であってもよい。例えば、アイロンで付けられるアップリケを、適切に溶融する熱可塑性物質の層を使用して提供することができる。多くの接着剤樹脂はEAA又はEMAA層に良く接着しないが、NeoRez™ウレタン（マサチューセッツ州ウィルミントン所在のICI Resinから入手可能）で下塗りされたEAA層は、Estane™58213（オハイオ州クリーブランド所在のB.F.Goodrichから入手可能）のようなポリエステル／ウレタンホットメルト接着剤フィルムに良好に接着することが見出された。バインダー層がそれ自体で接着剤として機能するために、接着剤層は往々にして必要でない。

再帰反射性アップリケが適用される支持体は、衣服がその通常の向きで人に着用された場合にアップリケが表に出るように、引き続いて衣服製品の外側に位置するいかなる支持体であってよい。支持体は、例えば、綿布帛のような織布又は不織布；ナイロン樹脂、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ゴムを含むポリマー層；なめし革；等であることができる。

図３は、衣服製品の例である再帰反射性アップリケ32をディスプレーしている安全ベスト30を示している。安全ベスト30は例示のために選ばれたものであるが、本発明の衣服製品は種々の形態をとってよい。

本明細書において「衣服製品」なる用語は、人により着用又は携帯されるような大きさ及び形状に作られた衣服の洗濯可能な成形品を意味する。本発明の係る再帰反射性アップリケを掲げる衣服製品の他の例には、シャツ、セーター、上着、コート、パンツ、靴、靴下

、手袋、ベルト、帽子、スーツ、ワンピースの衣服、バッグ及びバックパック等が含まれる。

本発明の他の利点及び特性を以下の実施例により更に説明する。しかしながら、実施例はこの目的を果たすが、特定の添加剤及び使用量並びに他の条件及び詳細は、本発明の範囲を著しく限定するものであると解釈されるべきではないことが理解されるべきである。

実施例

他に記載がない限り、全ての物質の組成を重量部で表示した。

例１

この例は、再帰反射性素子の層を本発明のバインダー層中にどのようにして埋め込むかを例示するものであって、バインダー層は最初に布帛支持体に適用される。紙支持体及び厚さ50ミクロンのポリエチレン層からなるキャリヤーウェブを供給することにより透明ガラス微小球の単層を含んでなるベースシートを作製した。キャリヤーウェブは、ポリエチレン層が上になるようにして概して水平の向きで置いた。透明ガラス微小球（直径60～100ミクロン）の単層をポリエチレン表面層の上に瀑落させた。次いでポリエチレンを107～148℃（225～300°Ｆ）に加熱し、微小球を所望の深さで表面に固定し、次いで冷却した。ガラス微小球の露出面上に厚さ80ナノメートルのアルミニウムの層を蒸着した。次いで、Primacor 3460（EAA）樹脂の薄い層（厚さ50～75ミクロン）を65/35ポリエステル／綿（ポリエステル65%、綿35%）布帛（Springs Millsの“Excelerate”ブランド）の表面上に押出した。冷却するに従って、樹脂は布帛に接着した。次いで、150℃の貼合せ温度を使用し、樹脂と布帛の複合体の樹脂表面をベースシートのアルミニウム蒸着面に貼り合わせた。貼り合わせた多層複合体を冷却後、紙／ポリエチレンキャリヤーウェブを剥がし、Primacor™樹脂に埋め込まれ且つ接合されたアルミニウム被覆面とは反対側に微小球のガラス面を露出させた。

例２～６

これらの例は、どのようにして剥離フィルムとして本発明の熱可塑性バインダー層をキャストし、そして布帛と微小球が支持されているキャリヤーとを、同時にバインダー層の反対面に熱貼合せするかを例示する。

酸官能性を有する熱可塑性樹脂のフィルムをポリエステル支持フィルム上に押出し、貼り合わせたフィルムを冷却し、この貼り合わせたフィルムを約４インチ×６インチ（10.2×15.2センチメートル（cm））の寸法のセグメントに打抜き、この熱可塑性樹脂フィルムのセグメントからポリエステル支持フィルムを剥がし、次いで65/35ポリエステル／綿布帛の大きなセグメントと、紙で支持された厚さ50ミクロンのポリエチレン層に埋め込まれた微小球の単層を含んでなるベースシートとの間に熱可塑性樹脂フィルムの前記セグメントを配置することにより例２～６を作製した。厚さ80ナノメートルの蒸着アルミニウム層を微小球の突き出ている部分の上に蒸着し、次いで熱可塑性樹脂をこれらと接触するように配置した。HIX™Model HA-8貼合機内で約140℃の温度で約20秒を要して布帛及びベースシートを前記熱可塑性樹脂フィルムの対面に貼り合わせた。貼り合わされた複合構造物を冷却させた後、紙により支持されたキャリヤーウェブをこの複合体の残りの層から剥がし、再帰反射性素子のガラス面を露出させた。次いで、布帛層の縁取りをして約２～５cmの縁取りを与え、そして約65/35のポリエステル／綿繊維含有量を有するさらしモスリン布帛からなる91cm×91cm（36インチ×36インチ）のシート上に試料のアップリケを縫い付けた。異なる樹脂をバインダー層中に各々含有する５～10個の異なる試料を同じ大きさのシートに縫い付け、試験に付す時間及び試験の他の条件が同じになるようにした。各試料（例２～６）を大きな布帛キャリヤーに取り付け、そしてレトロルミノメーター（retroluminometer）内に置き、米国防衛公開第T987,003号に記載されている標準的な方法に従い、約0.2°の発散角及び-4°の入射角においてカンデラ／m^2／ルックス（CPL）単位でその初期再帰反射輝度（retroreflective brightness）を測定した。CPL単位での初期再帰反射輝度を例２～６について表Iに記載した。

次いで、各試料を合計25回の洗濯サイクル及び合計５回の乾燥サイクルにかける一連の家庭用洗濯試験に、試料を取り付けた布帛をかけた。以下の試験方法を使用した：以下の設

定：「通常（Regular）」アクション（セッティング10）、「多量」ロード、「通常」布帛、及び「温／冷」温度を用いて各試料をMaytag Model A208自動洗濯機内で連続して５回洗濯した。洗濯機を43℃（110℃）の温度の水を供給する恒温給水装置に接続した。American Association of Textile Chemists and Colorists（AATCC）Technical Center（P.O.Box 12215,Research Triangle,North Carolina 27709）から入手した40ｇの標準的な洗剤を各洗濯サイクルに使用した。各洗濯サイクルの後に冷水濯ぎサイクルを行った。１回の濯ぎサイクルごとの５回の洗濯後、「低い」温度及び「通常」の布帛の機械設定を使用し、全ての装入物が乾燥するまでMaytag Model DE308乾燥機内で各試料をタンブル乾燥させた。次いで、加熱を止め、乾燥機内で５～10分間の冷却時間を要して各試料をタンブルした。各乾燥サイクルの後、各試料を再びレトロルミノメーター内に置きその残留再帰反射輝度を測定した。５回の洗濯サイクルに続く１回の乾燥サイクルの完全に連続な方法を５回繰返し、次いで初期値を得るために使用したのと同様な方法及び装置により表Ｉに示されるCPL単位での残留再帰反射輝度を測定した。

表Ｉ

例	熱可塑性樹脂	初期CPL	残留CPL
2	Primacor™ 1430 EAA	572	511
3	Primacor™ 3440 EAA	583	559
4	Primacor™ 3460 EAA	580	558
5	Primacor™ 3460 EAA	566	466
6	Primacor™ 3460 EAA	565	443

表Ｉのデータは、本発明の再帰反射性アップリケが繰返し洗濯された後においても高い再帰反射輝度を保持することを示している。

例７～14

例７～14は、表IIに示される種々のバインダー層の樹脂に関する家庭用洗濯試験の25サイクルの間の劣化の違いを比較するためのものである。例２～６に記載したように例７～14を作製し、同様に一連の25回の洗濯サイクル及び５回の乾燥サイクルにかけた。同様な測定装置を使用して同様な方法で、再帰反射輝度の初期値及び25回の洗濯サイクルと５回の乾燥サイクルの後に残った再帰反射輝度も、表IIに記載されている25回の家庭用洗濯サイクル及び乾燥サイクルの後に残った再帰反射輝度の最初の値の百分率（％R.B.）として共に測定した。

表Ⅱ

例	樹　脂	酸性単位の重量%	% R.B.
7	Primacor™ 1430 EAA	9	93%
8	Primacor™ 3440 EAA	9	89%
9	Primacor™ 3460 EAA	9	98%
10	Primacor™ 5980 EAA	20	87%
11	DAF 803 EAA フィルム[a]		92%
12	DAF 808 EAA フィルム[a]		95%
13	Nucrel™ 599 EMAA	10	84%
14	Nucrel™ 699 EMAA	11	78%

[a] 酸性単位の重量%は不明

表IIのデータは、本発明の再帰反射性アップリケが繰返し洗濯された後においても非常に高い再帰反射輝度を保持することを示している。

例15～23

例15～23は、再帰反射性アップリケの性能に及ぼす添加剤の効果を評価するものである。例15及び18は実質的に純粋なEAA及びEMAA樹脂をからなり、そして例16～17及び19～23は、それぞれ同様な原樹脂に基づくものであるが、種々の改質剤を含む。例２～６の工程及び方法を使用して例15～23を作製し、そして一連の25回の洗濯サイクル及び５回の乾燥サイクルにもかけた。同様な測定装置を使用し、再帰反射輝度の初期値及び25回の洗濯サイクルと５回の乾燥サイクルの後に残った再帰反射輝度を測定した。表IIIは、試料15～23の各々に関するバインダー層の組成及び25回の家庭用洗濯サイクルと乾燥サイクルの後に残ったそれらの再帰反射輝度（%R.B.）を最初の値の百分率を表す。表IIIには、対照例15及び18に対する保持された再帰反射輝度の百分率（Rel %）も表示してある。

表Ⅲ

例	樹脂，改質剤	% R.B.	Rel %
15*	100% Nucrel ™ 1214	75	100
16	80% Nucrel™1214, 20% Elvax ™ 450 EVA	65	87
17	80% Nucrel™ 1214, 20% Elvax ™ 40w EVA	56	75
18*	100% Primacor ™ 3460	82	100
19	95% Primacor™ 3460, 5% ジーイソデシルフタレート	91	111
20	80% Primacor™ 3460, 20% Estane™ 58271	89	109
21	80% Primacor™ 3460, 20% 1072 NBRゴム	87	106
22	80% Primacor™ 3460, 20% Bostik 4117ポリエステル	85	104
23	80% Primacor™ 3460, 20% Hypalon ™ 20	84	102
24*	100% Primacor ™ 3460	91	100
25	50% Hypalon ™ 20S 50% Primacor™3460	88	97
26	50% Polysar ™ EPM 306P, 50% Primacor™3460	73	80
27	50% Nipol ™ VT 4555, 50% Primacor™3460	84	92

*対照試料

表IIに示されるデータは、バインダー層中のある添加剤がある濃度で洗濯耐久性を高め、それに対して他の添加剤は性能に悪影響を及ぼすことを示している。

本発明は、その真意及び範囲から離れることなく種々の改良及び変更がなされてよい。従って、本発明は、上記記載に限定されるべきでなく、以下の請求の範囲に記載の限定により解釈されるものと理解されるべきである。

【図１】

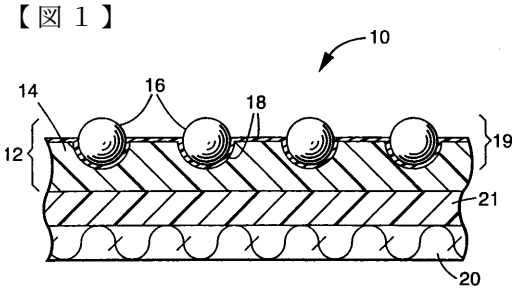

Fig. 1

【図２】

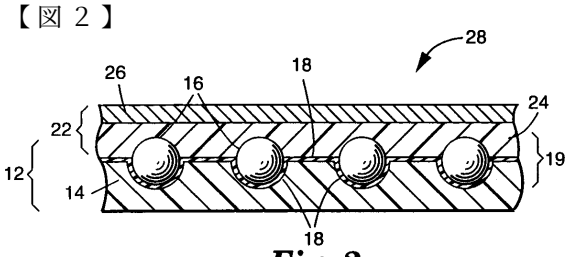

Fig. 2

【図３】

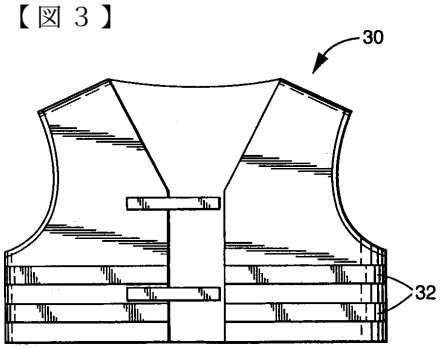

Fig. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ０９Ｊ 133/02 (2006.01) Ｃ０９Ｊ 133/02

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

審査官 内山 隆史

(56)参考文献 特開平０５－１１１４０６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９３／０２２５０８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A41D 1/00,27/08
G02B 5/12
B32B 1/00 - 35/00