

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7010567号

(P7010567)

(45)発行日 令和4年1月26日(2022.1.26)

(24)登録日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類

F I

G 0 2 B 5/124(2006.01)

G 0 2 B 5/124

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 A

C 0 8 L 29/14 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 1 0 2

C 0 8 L 33/04 (2006.01)

C 0 8 L 29/14

G 0 2 B 1/04 (2006.01)

C 0 8 L 33/04

請求項の数 8 (全27頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-564299(P2018-564299)

(86)(22)出願日 平成29年6月5日(2017.6.5)

(65)公表番号 特表2019-520607(P2019-520607
A)

(43)公表日 令和1年7月18日(2019.7.18)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/035882

(87)国際公開番号 WO2017/214007

(87)国際公開日 平成29年12月14日(2017.12.14)

審査請求日 令和2年6月4日(2020.6.4)

(31)優先権主張番号 62/346,788

(32)優先日 平成28年6月7日(2016.6.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 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 5 5 1 3

3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト

オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー
エム センター

(74)代理人 100110803

弁理士 赤澤 太朗

(74)代理人 100135909

弁理士 野村 和歌子

(74)代理人 100133042

弁理士 佃 誠玄

(74)代理人 100171701

弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

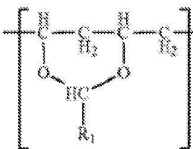
(54)【発明の名称】 導光物品用のアクリルポリビニルアセタールフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3.0 ~ 6.0 の範囲の単一の T g を有し、(メタ)アクリルポリマー及び以下の式を有する重合単位を含むポリビニルアセタールポリマーを含む本体層と、

【化 1】



[式中、R₁ は水素又は C₁ ~ C₇ のアルキル基である]

前記本体層に近接し、かつコーナーキューブ要素を含む、第 2 の層とを含む、再帰反射物品。

【請求項 2】

前記本体層が、2.5 及び 1 ヘルツで少なくとも 1 M P a の引張弾性率を有する、請求項 1 に記載の再帰反射物品。

【請求項 3】

前記本体層が、0 未満の T g を有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、8.5 重量%以下含む、請求項 1 又は 2 に記載の再帰反射物品。

【請求項 4】

前記単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位が、 -10 、 -20 、 -30 、 -40 、又は -50 未満の T_g を有する、請求項3に記載の再帰反射物品。

【請求項5】

前記本体層が、前記第2の層と一体に連結されている、請求項1～4のいずれか一項に記載の再帰反射物品。

【請求項6】

前記コーナーキューブ要素に隣接する又はその上の鏡面反射性コーティングを更に含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の再帰反射物品。

【請求項7】

前記コーナーキューブ要素の一部に結合されたシールフィルムを更に含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の再帰反射物品。

【請求項8】

再帰反射性シート材である、請求項1～7のいずれか一項に記載の再帰反射物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、導光物品用のアクリルポリビニルアセタールフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

導光物品は、入射光を操作する能力を有する。導光性フィルム及びシート材は、典型的には、微細構造化プリズム又はビーズであり得る光学活性部を含む。

【0003】

導光窓用フィルムなどの導光物品は、光の一部が制御された方法で基材を透過するのを可能にし得る。これらのタイプの導光物品では、光学活性部は、典型的には、微細構造化プリズムである。

【0004】

導光物品は、入射光をその光源に向け直すことができ、再帰反射物品と呼ばれる。光を再帰反射する機能は、再帰反射性シート材が様々な物品に幅広く使用されることに繋がった。再帰反射物品では、光学活性部は、典型的には、ビーズ又はコーナーキューブである微細構造化プリズムのいずれかである。ビーズ型シート材は、多数のガラス又はセラミック製マイクロスフェアを使用して入射光を再帰反射するものである。一方、コーナーキューブシート材は、典型的には、多数の剛性コーナーキューブ要素を用い、入射光を再帰反射する。米国特許第2,407,680号では、ビーズ型再帰反射性シート材の例が示され、米国特許第5,450,235号では、コーナーキューブ型再帰反射性シート材の例が示されている。

【0005】

金属コーティングなどの鏡面反射性コーティングをコーナーキューブ要素の裏面に配することで、再帰反射を促すことができる。金属コーティングに加えて又はその代わりに、コーナーキューブ要素の裏面にシールフィルムを適用することができる。シールフィルムは、キューブの裏面に空気界面を維持し、再帰反射性を高める。可撓性再帰反射性シート材での使用に適した様々なシールフィルムが記載されている。例えば、米国特許第5,784,197号、同第5,691,846号、及び同第6,318,867号を参照されたい。

【0006】

導光物品は、標識、ナンバープレート、及び安全服に使用される。再帰反射性シート材などの可撓性導光物品は、不規則面への使用又は可撓性の若しくは不規則形状の基材への接着によく適している。例としては、バレル及びコーンのような一時交通規制材料、エンボス加工のナンバープレート、及び個人の衣服（安全ベスト）がある。そのような用途では、導光性物品は、機械的変形に対して耐久性とするべきである。光学活性領域の下層の損

10

20

30

40

50

傷は、光学機能を低減又は消滅することがあるため、導光物品の外側の露出面を保護することが重要である。

【 0 0 0 7 】

従来、導光性フィルムの光学活性部分を保護するために使用するフィルムは、ごくわずかの選択肢、典型的には、ポリ塩化ビニル（PVC、又はビニル）又はポリ（エチレンアクリル酸）コポリマー、又はEAAに限定されてきた。通常界面活性があり、したがって材料を介して拡散する傾向がある可塑剤を広範囲に使用することによって、PVCはその可撓特性に達する。結果的に、その特性は、環境曝露に対して不安定となる場合がある。

【 0 0 0 8 】

EAAは印刷が困難な場合があり、その結晶融点によって高温安定性が低い。これらの特性は、プリズム形再帰反射物品の製造及び使用条件における課題であり得る。

【発明の概要】

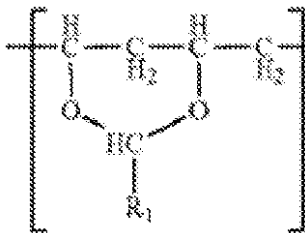
【 0 0 0 9 】

開示されるアクリルポリビニルアセタールフィルムは、共重合することができる広範囲の（メタ）アクリルモノマー、並びにこれらと反応するために利用可能な範囲のポリビニルアセタールモノマーをベースとすることができる。このような可撓性は、導光物品に適用するためのアクリルポリビニルアセタールフィルムにおける特性を変化させるために与えられる。導光物品は、光学活性部分を含む。光学活性部分を保護するために、開示されるアクリルポリビニルアセタールフィルムが導光物品に含まれ、この導光物品は可撓性であり、かつ機械的変形に対して耐久性がある。

【 0 0 1 0 】

1つの実施形態において、30 ～ 60 の範囲のTgを有する本体層を含む導光性フィルムを記載する。本体層は、（メタ）アクリルポリマー及び以下の式を有する重合単位を含むポリビニルアセタールポリマーを含む

【化1】



〔式中、R₁は水素又はC₁～C₇のアルキル基である〕。導光物品は、本体層に近接し、かつ光学要素を含む、第2の層を更に含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図1】コーナーキューブ型シート材の一実施形態の側断面図である。

【図2】コーナーキューブ型シート材の別の実施形態の側断面図である。

【図3】コーナーキューブ型シート材の別の実施形態の側断面図である。

【図4】ビーズ型シート材の一実施形態の側断面図である。

【図5】コーナーキューブ型シート材の別の実施形態の側断面図である。

【図6】コーナーキューブ型シート材の別の実施形態の側断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

開示される導光物品10は、本体層18、及び光学要素12を有する第2の層を含み、本体層18は光学要素12に近接している。いくつかの実施形態において、光学要素12は、複数のビーズである。いくつかの実施形態において、光学要素12は、複数の微細構造体である。微細構造体は、プリズムを含むことができる。1つの実施形態において、微細構造体は、コーナーキューブを含むことができる。いくつかの実施形態において、導光物品は、光学要素12若しくは本体層18に隣接した又は光学要素12と本体層18との間

に、印刷、保護、プライマー又は接着層などの追加の層を含む。

【0013】

本明細書で使用される「微細構造体」は、その開示内容が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,576,850号に定義され説明されている。微細構造体は、例えば中心線の上の表面輪郭により包囲された面積の合計が線の下の面積の合計と等しくなるように、微細構造を通して引かれた平均中心線から輪郭がずれている物品表面内の突起及びくぼみのように、一般に不連続であり、線は物品の名目表面（微細構造を有する）に本質的に平行である。例えば、1~30cmの表面の代表的な特性長を通して、光学又は電子顕微鏡により測定したとき、そのずれの高さは典型的には、約 $\pm 0.005 \sim \pm 750$ ミクロンである。その平均中心線は、平面、凹面、凸面、非球面又はこれらの組み合わせであってよい。ずれが低位、例えば、 $\pm 0.005 \sim \pm 0.1$ 又は好ましくは ± 0.05 ミクロンであり、かつ、ずれがめったに起こらないか又は最小限に抑えられている、即ち、表面が任意の著しい不連続を含まない物品は、本質的に「平坦な」又は「滑らかな」表面を有すると見なすことができる。他の物品は、例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 750$ ミクロンの高位であり、及び同じ又は異なり、かつランダム若しくは規則正しい方式により相隔たる又は連続する複数個の実利的不連続を含む微細構造に起因するずれを有する。

10

【0014】

本体層18は、以下に詳述するアクリルポリビニルアセタール層を含む。いくつかの実施形態において、導光物品10に含まれる1つ以上の追加の層は、開示されるアクリルポリビニルアセタール層を含む。

20

【0015】

開示されるアクリルポリビニルアセタール層を含む導光物品の構造体の例を、以下に記載する。記述は、再帰反射性シート材と関連し得るが、概ねの記述は他の導光物品に適用されることを理解されたい。

【0016】

図1は、多数のプリズム要素12及び本体層18を含む微細構造化導光シート材10の1つの実施形態を示す。本体層18は、重層フィルム、保護層とも呼ばれる場合がある。本体層18は、典型的には、少なくとも20マイクロメートル、より典型的には少なくとも50マイクロメートルの厚さを有する。本体層18は、通常、1000マイクロメートル未満、典型的には250マイクロメートル以下の厚さを有する。プリズム要素12は、本体層18の第1の面、典型的には裏面から突出する。

30

【0017】

プリズム要素12及び本体層18は、典型的には、そこに入射する光の強度の少なくとも70パーセントを所与の波長で透過させることができる光透過性ポリマー材料から形成される。いくつかの実施形態において、光透過率は、80パーセント超、より好ましくは90パーセント超である。1つの実施形態において、本体層18は透明である。導光シート材10が、看板などの交通安全以外の用途に用いられるとき、光透過率は、5~10パーセントと同等に低い場合がある。

【0018】

1つの実施形態において、本体層18は、シート材10の前面の最外層である。図1に示すように、再帰反射性シート材では、プリズム要素12はコーナーキューブであり、光が前面21を通して導光シート材10に入る。次いで、光は、本体部分18を通り抜け、コーナーキューブ要素12の平面にぶつかり、矢印23で示すように、来た方向に戻る。本体層18は、屋外の環境要素からシート材を保護する機能を有し、かつ/又はシート材に機械的な一体性を与える。

40

【0019】

微細構造化導光シート材は、米国特許第5,450,235号及び図5に示すようなランド層16を任意に含んでもよい。いくつかの実施形態において、ランド層は、微細構造化要素と一体であり、ランド部及びキューブが、後に一体になる2つの異なるポリマー層ではなく、単一のポリマー材料から形成されていることを意味する。特に、シート材が

50

可撓性である実施形態では、ランド層 16 は、典型的には、約 0 ~ 150 マイクロメートルの範囲、好ましくはおおよそ約 1 ~ 100 マイクロメートルの範囲の厚さを有する。ランド部の厚さは、好ましくはプリズム要素の高さの 10 パーセント以下であり、より好ましくはその約 1 ~ 5 パーセントである。より厚いランド部を有するシート材では、個々のプリズム要素の分離を実現することは、典型的には、より困難である。

【0020】

プリズム要素 12 は、典型的には、約 20 ~ 500 マイクロメートルの範囲、より典型的には約 35 ~ 100 マイクロメートルの範囲の高さを有する。図 1 に示す本発明の実施形態は、単一の本体層 18 を有するが、2 つ以上の本体層 18 があってもよい。

【0021】

図 2 は、典型的には、再帰反射物品の裏面であるコーナーキューブ要素面の 1 つの実施形態の斜視図を例示する。図示されるように、コーナーキューブ要素 12 は、シート材の片面上の配列中に、対応した対として配置されている。それぞれのコーナーキューブ要素 12 は、3 つの露出した平坦面 22 を有する 3 面体プリズムの形状を有している。平坦面 22 は、互いに実質的に垂直であってよく（部屋のコーナーのように）、プリズムの頂点 24 が底面の中心と垂直方向に整列されている。面 22 同士の間角度は、通常、その配列内の各コーナーキューブ要素について同じであり、約 90 度となる。しかし、角度は、既知の通り、90 度から外れる場合もある。例えば、その開示内容が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 4,775,219 号 Appledorn を参照されたい。各コーナーキューブ要素 12 の頂点 24 は、コーナーキューブ要素の底面の中心と垂直方向に整列されていてもよく、例えば、米国特許第 3,684,348 号を参照されたい。頂点はまた、米国特許第 4,588,258 号に開示されるように底面の中心に対して斜めに位置していてもよい。本発明の導光物品は、任意の特定のコーナーキューブの形状に限定されるものではない。様々なコーナーキューブ配置が、その開示内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 7,188,960 号、同第 4,938,563 号、同第 4,775,219 号、同第 4,588,258 号、同第 4,243,618 号、同第 4,202,600 号、及び同第 3,712,706 号に記載のように既知である。

【0022】

図 3 及び 4 は、光学要素 12 及び鏡面反射層 14 を有する微細構造化物品 10 の実施形態を示す。図 3 において、光学要素 12 は、微細構造化コーナーキューブ要素である。図 4 において、光学要素 12 はビーズである。金属コーティングなどの鏡面反射性コーティング 14 を光学要素 12 の裏面に配することで、再帰反射を促すことができる。金属コーティングは、アルミニウム、銀、又はニッケルなどの金属を蒸着する又は化学的に堆積するなどの既知の技術によって適用することができる。プライマー層を、コーナーキューブ要素の裏面に適用し、金属コーティングの接着性を促進してもよい。本体層 18 は、最外面にあり、光学要素 12 を保護する。

【0023】

図 5 は、シールフィルム 19 を有する微細構造化物品 10 の実施形態を示す。鏡面反射層に加えて又はその代わりに、シールフィルム 19 を、コーナーキューブ要素 12 の裏面に適用してもよく、例えば、その開示内容が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第 5,691,846 号、同第 5,784,197 号、及び同第 6,318,867 号を参照されたい。特定の適用では、この任意のシール層 19 は、微細構造化要素を環境効果から顕著に保護することができ、並びに全ての内部反射に必要な屈折率差をもたらすために必須である、微細構造化要素周囲の空気層の密閉を維持する。図 5 に示すようなシールフィルムを有する実施形態では、シールフィルムは、熱可塑性材料を含んでいてもよい。このような材料は、比較的容易なかつ一般的に利用可能な熱的手法による溶融によく適する。

【0024】

図 1 ~ 5 に示す実施形態では、場合により取り外し可能な剥離ライナーで覆われた接着層 20（図 6 参照）を含むことで、微細構造化物品 10 を標識、ナンバープレート、窓、又

10

20

30

40

50

はその他のディスプレイなどの基材に固定することができる。

【 0 0 2 5 】

図 6 は、感圧性接着剤 2 0 上にバリア層 1 7 を有する微細構造化物品 1 0 の実施形態を示す。感圧性接着剤 2 0 は、バリア層 1 7 を囲む領域内のプリズム要素 1 2 に組み込み、同時に障壁層 1 7 は下層の接着剤がプリズム要素 1 2 と接触することを防止し、隣接するプリズム要素 1 2 の裏面の空気界面を維持して屈折率差をもたらず。感圧性接着剤 2 0 は、物品 1 0 を標識、ナンバープレート、窓、又はその他のディスプレイなどの基材に固定することができる。バリア層構造体の更なる開示が、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 3 4 6 8 2 号及び同第 2 0 1 3 / 0 1 3 5 7 3 1 号で見出すことができる。

10

【 0 0 2 6 】

微細構造化要素は、硬質かつ剛性な傾向がある。微細構造化要素を作製するために使用されるポリマー組成物は、熱可塑性であってよいが、好ましくは、架橋をもたらず多官能性を有する重合性樹脂の反応生成物である。1 つの実施形態における微細構造化要素の組成物の弾性率は、 1.6×10^8 パスカル超であり、1 つの実施形態において、 1.8×10^8 パスカル超であり、1 つの実施形態において、 2.5×10^8 パスカル超である。

【 0 0 2 7 】

微細構造化要素の樹脂組成物（及び処理条件）は、好ましくは、樹脂を本体層又は重層フィルムに貫入させ、次いで *in situ* で硬化できるように、そうでなければ固化できるように選択されるため、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 5 , 6 9 1 , 8 5 6 号に記載されるように、硬化後、微細構造化要素の材料と本体層との間に相互貫入ネットワークが形成される。

20

【 0 0 2 8 】

微細構造化要素組成物が硬化又は固化する間、コーナーキューブ材料の組成に応じて、個々の微細構造化要素は一定の大きさの収縮を起こし得る。本体層の弾性率が高すぎる場合、硬化中に微細構造化要素が収縮すると、ねじり応力が微細構造化要素に作用することがある。この応力が十分に高い場合、微細構造化要素が歪み、光学性能の低下につながり得る。本体層の弾性率が微細構造化要素材料の弾性率よりも十分に低い場合には、本体層は、微細構造化要素の収縮に伴って変形することができ、光学特性の望ましくない低下につながるこのような変形応力がコーナーキューブ要素に与えられることはない。

30

【 0 0 2 9 】

微細構造化要素を形成するために使用される熱可塑性組成物は、典型的には、低い、すなわち 1 パーセント未満の線形成形収縮率を有する。米国特許第 5 , 6 9 1 , 8 4 5 号に記載の通り、コーナーキューブ重合性樹脂組成物は、典型的には、硬化すると収縮する。典型的には、樹脂は、硬化時に少なくとも 5 体積パーセント、より好ましくは硬化時に 5 ~ 2 0 体積パーセント収縮する。収縮する樹脂組成物の使用は、最小厚さのランド部 1 6 を得るのに適している。

【 0 0 3 0 】

いくつかの実施形態において、微細構造化要素（例えば、コーナーキューブ）は、好ましくは、化学線、例えば電子ビーム、紫外線、又は可視光に曝露することによるフリーラジカル重合機構によって架橋することができる重合性樹脂から形成される。あるいは又はフリーラジカル重合に加えて、重合性樹脂は、過酸化ベンゾイルなどの熱反応開始剤の追加を伴う熱的手段によって重合してもよい。放射線開始カチオン重合性樹脂もまた、使用することができる。

40

【 0 0 3 1 】

重合性樹脂組成物は、重合性エチレン性不飽和モノマー、オリゴマー、プレポリマー、又はこれらの組み合わせのうちの 1 つ以上を含む。硬化後、エチレン性不飽和構成成分は反応してポリマーになる。好ましい重合性組成物は、1 0 0 % 固体であり、実質的に溶媒を含まない。

【 0 0 3 2 】

50

微細構造化要素組成物は、１種以上の反応性（例えば、エチレン性不飽和）成分及び／又は１種以上の非反応性成分を任意に含んでもよい。参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第５，４５０，２３５号に記載されるような、溶媒、連鎖移動剤、着色剤（例えば、染料）、酸化防止剤、光安定剤、ＵＶ吸収剤、ブロッキング防止剤などの加工助剤、離型剤、潤滑剤、及び他の添加剤などの様々な添加剤を、本体部分又は微細構造化要素に添加することができる。

【００３３】

熱可塑性ポリマーを微細構造体（例えば、キューブ）中で使用するとき、ガラス転移温度は概ね８０℃超であり、軟化温度は典型的には１５０℃超である。概ね、微細構造化層中で使用される熱可塑性ポリマーは、非晶質又は半晶質である。

10

【００３４】

微細構造化要素中で使用され得る熱可塑性ポリマーの例としては、ポリ（メタクリル酸メチル）などのアクリルポリマー；ポリカーボネート；酢酸セルロース、セルロース（アセテート-*c o*-ブチレート）、硝酸セルロースなどのセルロース系；エポキシ；ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）などのポリエステル；ポリ（クロロフルオロエチレン）、ポリ（フッ化ビニリデン）などのフルオロポリマー；ポリ（カプロラクタム）、ポリ（アミノカプロン酸）、ポリ（ヘキサメチレンジアミン-*c o*-アジピン酸）、ポリ（アミド-*c o*-イミド）及びポリ（エステル-*c o*-イミド）などのポリアミド；ポリエーテルケトン；ポリ（エーテルイミド）；ポリ（メチルペンテン）などのポリオレフィン；ポリ（フェニレンエーテル）；ポリ（フェニレンスルフィド）；ポリ（スチレン-*c o*-アクリロニトリル）、ポリ（スチレン-*c o*-アクリロニトリル-*c o*-ブタジエン）などのポリ（スチレン）及びポリ（スチレン）コポリマー；ポリスルホン；例えば、シリコーンポリアミド及びシリコーンポリカーボネートなどの、シリコーン変性ポリマー（すなわち、僅かな重量パーセント（１０重量パーセント未満）のシリコーンを含むポリマー）；ペルフルオロポリ（エチレンテレフタレート）などのフッ素変性ポリマー；並びに上記ポリマーの混合物、例えば、ポリ（エステル）及びポリ（カーボネート）ブレンド、並びにフルオロポリマー及びアクリル系ポリマーブレンドが挙げられる。

20

【００３５】

微細構造化シート材は、参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第３，６８９，３４６号、同第３，８１１，９８３号、同第４，３３２，８４７号、同第４，６０１，８６１号、同第５，４９１，５８６号、同第５，６４２，２２２号、及び同第５，６９１，８４６号に記載されるような、コーナーキューブ型シート材を作製するための様々な既知の方法にしたがって作製することができる。

30

【００３６】

微細構造化物品、特にコーナーキューブ型再帰反射性シート材は、一般的に、まず、構造化表面を有するマスター金型を製造することによって生成されるが、この構造化された表面は、完成したシート材がコーナーキューブ型角錐形を有するかコーナーキューブ型キャビティを有するか（又は両方）に応じて、完成したシート材中の所望のコーナーキューブ要素の形状、又はそのマイナス（逆）コピーのいずれかに対応する。次いで、従来のニッケル電鍍法などの任意の好適な技法を用いて金型を複製し、エンボス加工、押出加工、又はキャスト及び硬化などの方法によってコーナーキューブ型再帰反射性シート材を形成するためのツーリングを作製する。米国特許第５，１５６，８６３号（*Priconer*）では、コーナーキューブ形再帰反射性シート材の製造において使用されるツーリングの形成方法の例示的な概説が提供される。マスター金型を製造するための既知の方法としては、ピンバンドリング（*pin-bundling*）技術、直接機械加工技術、及び米国特許第７，１８８，９６０号に記載されるような積層を用いた技術が挙げられる。いくつかの実施形態において、要素は、台形、矩形、平行四辺形、五角形、及び六角形から選択される平面図中の形状を有する。

40

【００３７】

50

米国特許第 3, 684, 348 号及び同第 3, 811, 983 号では、再帰反射性材料と、コーナーキューブ型くぼみを有する成形面上に流体成形材料を堆積し、予め形成しておいた本体部材をそこに適用する、複合材料の製造方法とが記載されている。次いで、成形材料を硬化し、本体部材に結合させる。成形材料は、溶融樹脂であってよく、その固化は冷却によって少なくとも部分的に達成され、溶融樹脂の固有の性質が、その本体部材への結合をもたらす。あるいは、成形材料は、架橋基を有する液体樹脂であってもよく、その固化は、樹脂の架橋によって少なくとも部分的に達成してもよい。成形材料はまた、部分的に重合した樹脂配合物であってもよく、その固化は、樹脂配合物の重合によって少なくとも部分的に達成される。

【0038】

重合性樹脂は、スロットダイ装置に供給するディスペンサーに直接注入してもよく、又はポンプで入れてもよい。ポリマー樹脂が反応性樹脂である実施形態では、シート材の製造方法は、1つ以上の工程で樹脂を硬化することを更に含む。例えば、樹脂は、ツールから取り出す前に、樹脂を充分固化するように重合性樹脂の性質に応じて、化学線、紫外線、可視光などの好適な放射エネルギー源に曝露して硬化してもよい。冷却及び硬化の組み合わせを利用してもよい。

【0039】

本発明の可撓性コーナーキューブ型再帰反射性シート材は、(a) 光透過性材料から複数のコーナーキューブ要素を形成することと、(b) 本体層を複数のコーナーキューブ要素に固定することとによって作製することができる。1つの実施形態において、方法は、概ね、所望の微細構造要素を形成するのに適した複数のキャビティを含む成形面を有する(例えば、加熱した)電着ニッケルツール(例えば、再帰反射性物品のコーナーキューブ要素)を準備することと、少なくともキャビティへ充填するのに十分な量の流動性(例えば、硬化性)樹脂組成物を成形面に適用することとを含む。次いで、(露出した実質的に平坦な)樹脂組成物の面を本体層フィルムと接触させた後、樹脂を硬化し、本体層に結合した微細構造要素(例えば、コーナーキューブ要素)の配列を含む複合シート材を形成する。複合シート材をツールから取り外した後、それらがランド部によって連結されていた場合、シート材に機械的応力を適用して、周囲の微細構造要素から実質的に各個別の微細構造要素を引き剥がし分離させる。あるいは、複数のコーナーキューブセグメントが形成され、各セグメントが2つ以上のコーナーキューブ要素を含むように、シート材を引き剥がしてもよい。(例えば、米国特許第 6, 318, 867 号を参照のこと。)

【0040】

他の実施形態において、光学要素を含む第2の層を、最初に形成してもよく、次いで本体層を第2の層へ結合する。例えば、第2の層は、複数のビーズを含む基質であってもよく、次いで本体層を第2の層へ結合する。本体層がすでに形成された第2の層に対して個別に適用される場合には、本体層は、第2の層に対して接着結合又は熱的に結合のいずれかを行うことができる。

【0041】

本体層は、1~22個の炭素原子、一実施形態において、平均4~12個の炭素原子を含む(例えば非第三級)アルコールから誘導された、1つ以上の(メタ)アクリレートエステルモノマーの重合単位を含む。

【0042】

モノマーの例としては、アクリル酸又はメタクリル酸のいずれかと、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、イソオクチルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、2-プロピルヘプタノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノールなどの非第三級

10

20

30

40

50

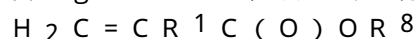
アルコールとのエステルが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本体層は、1つ以上の低 T_g （メタ）アクリレートモノマーの重合単位を含み、すなわち、反応してホモポリマーを形成したときの（メタ）アクリレートモノマーは、0 以下の T_g を有する。いくつかの実施形態において、低 T_g モノマーは、- 5 以下、又は - 10 以下の T_g を有する。これらのホモポリマーの T_g は、多くの場合は、- 80 以上、- 70 以上、- 60 以上、又は - 50 以上である。フィルムは、モノリシックフィルム、又は多層フィルムの（例えば外側）層であってもよい。

【 0 0 4 4 】

低 T_g モノマーは、次の式を有していてもよい



[式中、 R^1 はH又はメチルであり、 R^8 は1 ~ 22個の炭素を有するアルキル、又は2 ~ 20個の炭素及び酸素若しくは硫黄から選択される1 ~ 6個のヘテロ原子を有するヘテロアルキルである]。アルキル基又はヘテロアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状、又はこれらの組み合わせとすることができる。

【 0 0 4 5 】

例示的な低 T_g モノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、 n -ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-ペンチルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、2-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソトリデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、及びドデシルアクリレートが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

低 T_g ヘテロアルキルアクリレートモノマーとしては、2-メトキシエチルアクリレート及び2-エトキシエチルアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 7 】

いくつかの実施形態において、本体層は、6 ~ 20個の炭素原子を含むアルキル基を有する、少なくとも1つの低 T_g モノマーの重合単位を含む。いくつかの実施形態において、低 T_g モノマーは、7個又は8個の炭素原子を含むアルキル基を有する。例示的なモノマーとしては、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、 n -オクチル（メタ）アクリレート、2-オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、及びラウリル（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、モノマーは、（メタ）アクリル酸と、再生可能資源に由来するアルコールとのエステル、例えば2-オクチル（メタ）アクリレートである。

【 0 0 4 8 】

本体層は、典型的には、0 未満の T_g を有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、重合単位の総重量（すなわち、無機充填剤又は他の添加物を除く）に基づいて、少なくとも10、15、20、25、30、35、40、50重量%含む。本明細書で使用される、重合単位の重量%は、（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の総重量に基づく重量%を指す。本体層は、典型的には、0 未満の T_g を有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、重合単位の総重量に基づいて、85、60、55、50、45、又は40重量%以下含む。

【 0 0 4 9 】

他の実施形態において、本体層は、0 未満の T_g を有する単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて

10

20

30

40

50

、10重量%未満含む。例えば、0 未満のT_gを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位の最小濃度は、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8又は9重量%であってもよい。

【0050】

ポリビニルアセタール樹脂、及びフリーラジカル重合性溶媒モノマーの種類及び量は、硬化した組成物が25 及び1ヘルツで少なくとも1MPaの引張弾性率を有するように選択される。

【0051】

本体層が無機充填剤及び添加剤などの非重合構成成分を含まない場合、特定の重合単位の重量%は、本体層組成物全体中に存在するその重合単位の重量%とほぼ同じである。しかし、本体層組成物が無機充填剤又は他の非重合性添加剤などの非重合構成成分を含む場合、本体層組成物全体は実質的により少ない重合単位を含むことができる。概ね、非重合性添加剤の総量は最大25重量%の範囲であってもよい。したがって、そのような非重合性添加剤を含む本体層の場合、特定の重合単位の濃度は、そのような添加剤の総濃度に応じて、5、10、15、20、25、30、35重量%未満と同程度とすることができる。例えば、本体層が無機充填剤を20重量%含む場合、低T_g単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの濃度は20%少なくともよく、すなわち、少なくとも8重量%、12重量%などであってもよい。

【0052】

本体層は概ね、少なくとも1つの(例えば非極性)高T_gモノマーを含み、すなわち、反応してホモポリマーを形成したときの(メタ)アクリレートモノマーは、0 超のT_gを有する。高T_gモノマーは、より典型的には、5、10、15、20、25、30、35、40、50、75、100 超のT_gを有する。

【0053】

典型的な実施形態において、本体層は、少なくとも1つの高T_g単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーを含み、その高T_g単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、s-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、及びプロピルメタクリレート又は組み合わせが挙げられる。

【0054】

いくつかの実施形態において、本体層は、40、50、60、70、又は80 超のT_gを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、重合単位の総重量(すなわち無機充填剤又は他の添加剤を除く)に基づいて、少なくとも1、2、又は3重量%~35又は40重量%含む。いくつかの実施形態において、本体層は、高T_g単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、30、25、20、又は10重量%以下含む。更に、いくつかの実施形態において、本体層は、高T_g単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

【0055】

他の実施形態において、本体層は、40 超のT_gを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、(メタ)アクリルポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、40重量%超含む。例えば、40 超のT_gを有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位の最大濃度は、50、60、70、80又は90重量%であってもよい。

【0056】

10

20

30

40

50

様々なモノマーのホモポリマーのT_gは既知であり、様々なハンドブックに報告されている。いくつかの例示的なモノマーのT_gは、参照により本明細書に組み込まれる、2015年12月7日に出版された国際出願PCT/US2015/64215号にも報告されている。ポリビニルアセタールポリマーは、典型的には、ランダムコポリマーである。しかし、ブロック共重合体及びテーパー状ブロック共重合体は、ランダム共重合体と同様の利点をもたらす得る。

【0057】

1つの実施形態において、本体層は、極性モノマーの重合単位を、少なくとも10、15、又は20重量%、かつ65重量%以下更に含む。熱結合性フィルムなどの他の実施形態において、フィルム及び組成物は、より低い濃度の極性モノマーを、重合単位の約1、2、3、4、又は5重量%～約15又は20重量%の範囲で含んでもよい。そのような極性モノマーは、概ね、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）樹脂と高T_g及び低T_gアルキル（メタ）アクリレート溶媒モノマーとの相溶化に役立つ。極性モノマーは典型的には0 超のT_gを有するが、高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーが存在する場合、T_gは高T_g単官能性アルキル（メタ）アクリレートモノマーより低くてもよい。

【0058】

代表的な極性モノマーとしては、例えば、酸官能性モノマー、ヒドロキシル官能性モノマー、窒素含有モノマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0059】

いくつかの実施形態において、本体層は酸官能性モノマー（高T_gモノマーの一部）の重合単位を含み、ここで酸官能基は、カルボン酸など、酸それ自体であってもよく、又は一部分が、カルボン酸アルカリ金属などのその塩であってもよい。有用な酸官能性モノマーとしては、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和ホスホン酸、及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられるが、これらに限定されない。このような化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、 α -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸及びこれらの混合物から選択されるものが挙げられる。

【0060】

いくつかの実施形態において、本体層は、アクリル酸等の酸官能性モノマーの重合単位を、0.5～20又は25重量%含む。いくつかの実施形態において、本体層組成物は、酸官能性モノマーの重合単位を、少なくとも1、2、3、4、又は5重量%含む。他の実施形態において、本体層組成物は、酸官能性モノマーの重合単位を1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

【0061】

いくつかの実施形態において、本体層は非酸官能性極性モノマーを含む。

【0062】

非酸官能性極性モノマーの1つの分類としては、窒素含有モノマーが挙げられる。代表的な例としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルアミド、モノ-又はジ-N-アルキル置換アクリルアミド、 ϵ -ブチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、及びN-オクチルアクリルアミドが挙げられる。いくつかの実施形態において、本体層は、窒素含有モノマーの重合単位を、少なくとも0.5、1、2、3、4又は5重量%、かつ典型的には25又は30重量%以下含む。他の実施形態において、本体層は、1.0、0.5、0.1重量%未満の窒素含有モノマーの重合単位を含むか、又はそれを含まない。

【0063】

非酸官能性極性モノマーの別の分類としては、アルコキシ官能性（メタ）アクリレートモノマーが挙げられる。代表的な例としては、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ

10

20

30

40

50

）アクリレート、2 - エトキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - （メトキシエトキシ）エチル、2 - メトキシエチルメタクリレート、及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0064】

いくつかの実施形態において、本体層は、アルコキシ官能性（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも0.5、1、2、3、4又は5重量%、かつ典型的には30又は35重量%以下含む。他の実施形態において、本体層は、アルコキシ官能性（メタ）アクリレートモノマーの重合単位を1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

【0065】

好ましい極性モノマーとしては、アクリル酸、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N, N - ジメチルアクリルアミド及びN - ビニルピロリジノンが挙げられる。本体層は、概ね、極性モノマーの重合単位を少なくとも10、15又は20重量%、かつ典型的には65、60、55、50又は45重量%以下の量で含む。

【0066】

本体層は、任意に、ビニルモノマーを含んでいてもよく、そのビニルモノマーとしては、ビニルエステル（例えば、ビニルアセテート及びビニルプロピオネート）、スチレン、置換スチレン（例えば、 α -メチルスチレン）、ビニルハライド、及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書で使用されるビニルモノマーに極性モノマーは含まれない。いくつかの実施形態において、本体層は、ビニルモノマーの重合単位を、少なくとも0.5、1、2、3、4又は5重量%、かつ典型的には10重量%以下含む。他の実施形態において、本体層は、ビニルモノマーの重合単位を1.0、0.5、0.1重量%未満含むか、又はそれを含まない。

【0067】

いくつかの有利な実施形態において、（メタ）アクリルポリマーの重合単位は脂肪族基を含み、かつ芳香族部分を欠いている。

【0068】

典型的な実施形態において、溶媒モノマーが重合して、ランダム（メタ）アクリルポリマーコポリマーを形成する。

【0069】

ポリビニルアセタールポリマーは、例えば、当該技術分野で知られているように、ポリビニルアルコールをアルデヒドと反応させることによって得られ、かつ先に引用した2015年12月7日出願の国際出願PCT/US2015/64215号でより詳細に記載されている。

【0070】

ポリビニルアセタール（例えばブチラール）の含有量は、典型的には、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの65重量%～90重量%の範囲である。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）の含有量は、約70又は75～80又は85重量%の範囲である。ポリビニルアルコールの含有量は、典型的には、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの約10～30重量%の範囲である。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーのポリビニルアルコールの含有量は、約15～25重量%の範囲である。ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーのポリビニルアセテートの含有量は、0であるか、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーの1～8重量%の範囲とすることができ。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセテートの含有量は、約1～5重量%の範囲である。

【0071】

いくつかの実施形態において、アルデヒドのアルキル残基は1～7個の炭素原子を含む。他の実施形態において、アルデヒドのアルキル残基は、ブチルアルデヒド（ $R_1 = 3$ ）、ヘキシルアルデヒド（ $R_1 = 5$ ）、n - オクチルアルデヒド（ $R_1 = 7$ ）の場合のように

10

20

30

40

50

、に3～7個の炭素原子を含む。これらのうち、ブタナールとしても知られるブチルアルデヒドが、最も一般的に利用される。ポリビニルブチラール(「PVB」)ポリマーは、Kurarayから商品名「Mowital(商標)」及びSolutiaから商品名「Butvar(商標)」で市販されている。

【0072】

いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーのT_gは、約60～約75又は80の範囲である。いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマーのT_gは、少なくとも65又は70である。n-オクチルアルデヒドなどの他のアルデヒドをポリビニルアセタールポリマーの調製に使用する場合、T_gは、65又は60未満であってもよい。ポリビニルアセタールポリマーのT_gは、典型的には少なくとも35、40、又は45である。ポリビニルアセタールポリマーのT_gが60未満の場合、ポリビニルブチラールポリマーを用いたものと比較して、より高濃度の高T_gモノマーを本体層組成物に用いてもよい。アセトアルデヒドなどの他のアルデヒドをポリビニルアセタールポリマーの調製に使用する場合、T_gは75又は80より高くてもよい。ポリビニルアセタールポリマーのT_gが70より高い場合、ポリビニルブチラールポリマーを用いたものと比較して、より高濃度の低T_gモノマーを本体層組成物に用いてもよい。

10

【0073】

いくつかの実施形態において、ポリビニルアセタール(例えば、PVB)ポリマーは、典型的には、少なくとも10,000g/モル又は15,000g/モル、かつ150,000g/モル又は100,000g/モル以下の平均分子量(M_w)を有する。いくつかの有利な実施形態において、ポリアセタール(例えばPVB)ポリマーは、少なくとも20,000g/モル、25,000、30,000、35,000g/モル、かつ典型的には75,000g/モル以下の平均分子量(M_w)を有する。

20

【0074】

いくつかの実施形態において、本体層は、(メタ)アクリレートポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタールポリマーを5～30重量%含む。いくつかの実施形態において、本体層は、ポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーを、少なくとも10、11、12、13、14、又は15重量%含む。いくつかの実施形態において、本体層は、ポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーを25又は20重量%以下含む。本体層が、平均分子量(M_w)が50,000g/モル未満のポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーを含む場合、本体層は、ポリビニルアセタール(例えばPVB)ポリマーを35又は40重量%などのより高濃度で含んでもよい。したがって、フィルム及び組成物は、微量のポリビニルアセタール(例えばPVB)樹脂を、主要量の(メタ)アクリルポリマーとの組み合わせで含む。(メタ)アクリルポリマーの量は、典型的には、フィルムの少なくとも50、55、60、65、70、75、80、85、90、又は95重量%である。

30

【0075】

本熱結合性フィルム及び組成物は、低量の、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール樹脂を含んでもよい。いくつかの実施形態において、熱結合性フィルム及び組成物は、ポリビニルアセタール樹脂を、少なくとも5、6、7、8、9、又は10重量%含む。いくつかの実施形態において、熱結合性フィルム及び組成物は、ポリビニルアセタール樹脂を、20、19、18、17、16、又は15重量%以下含む。フィルム及び組成物が、50,000g/モル未満の平均分子量(M_w)を有するポリアセタール(例えばPVB)樹脂を含む場合、フィルム及び組成物は、ポリビニル(例えばPVB)アセタール樹脂を25又は30重量%などのより高濃度で含んでもよい。

40

【0076】

他の実施形態において、本体層は、(メタ)アクリルポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて

50

、5重量%未満のポリビニルアセタール（例えばブチラール）ポリマーを含む。例えば、ポリビニルアセタール（例えば、ブチラール）ポリマーの最小濃度は、0.5、1、1.5、2、1.5、3、3.5、4又は4.5重量%であってもよい。

【0077】

いくつかの実施形態において、本体層は重合架橋剤単位を含む。いくつかの実施形態において、架橋剤は、（メタ）アクリレート、ビニル、及びアルケニル（例えばC₃～C₂₀のオレフィン基）から選択される官能基を含む架橋剤、並びに塩素化トリアジン系架橋化合物の場合のように、（メタ）アクリルポリマーの重合単位を架橋することが可能な多官能性架橋剤である。

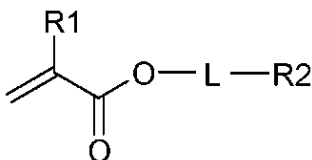
【0078】

有用な（例えば脂肪族）多官能性（メタ）アクリレートの例としては、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、及びプロポキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、及びこれらの混合物など、ジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、及びテトラ（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0079】

1つの実施形態において、架橋性モノマーは（メタ）アクリレート基及びオレフィン基を含む。オレフィン基は少なくとも1個の炭化水素不飽和を含む。架橋性モノマーは、以下の式を有していてもよい

【化2】



[式中、R₁はH又はCH₃であり、
Lは任意の結合基であり、
R₂はオレフィン基であり、これは任意に置換されている]。

【0080】

ジヒドロシクロペンタジエニルアクリレートは、この分類の架橋性モノマーの一例である。C₆～C₂₀のオレフィンを含むこのタイプの他の架橋性モノマーが、国際公開第2014/172185号に記載されている。

【0081】

他の実施形態において、架橋性モノマーは、アリル、メタリル、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも2つの末端基を含む。アリル基は構造式H₂C=CH-CH₂-を有する。これは、ビニル基（-CH=CH₂）に結合したメチレン架橋（-CH₂-）からなる。同様に、メタリル基は、構造式H₂C=C(CH₃)-CH₂-を有する置換基である。（メタ）アリルという用語には、アリル基とメタリル基の両方が含まれる。このタイプの架橋性モノマーは、国際公開第2015/157350号に記載されている。

【0082】

いくつかの実施形態において、本体層は、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンの場合のように、ビニル基を含む多官能性架橋剤を更に含んでいてもよい。

【0083】

トリアジン架橋化合物は、以下の式を有していてもよい

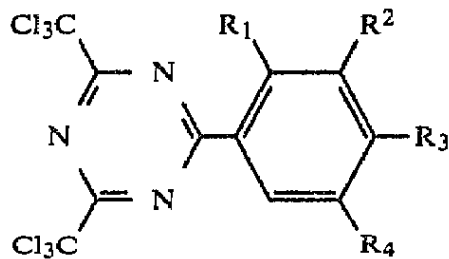
10

20

30

40

【化 3】



[式中、このトリアジン架橋剤の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して、水素又はアルコキシ基であり、かつ R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 のうちの 1 ～ 3 個は水素である]。アルコキシ基は、典型的には、12 個以下の炭素原子を有する。有利な実施形態において、アルコキシ基は独立してメトキシ又はエトキシである。1 つの代表的な種は、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(3,4-ビス(メトキシ)フェニル)-トリアジンである。このようなトリアジン架橋化合物は、米国特許第 4,330,590 号に更に記載されている。

【0084】

他の実施形態において、架橋剤は、(メタ)アクリルポリマー(例えば H E A)のアルコキシ基又はポリビニルアセタール(P V B)のポリビニルアルコール基を架橋することが可能な、イソシアネート基などのヒドロキシル反応性基を含む。有用な(例えば脂肪族)多官能性イソシアネート架橋剤の例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、並びにこれらの誘導体及びブレポリマーが挙げられる。

【0085】

架橋剤の 2 つ以上の様々な組み合わせが用いられてもよい。

【0086】

存在する場合、架橋剤は、典型的には、(メタ)アクリレートポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、少なくとも 0.5、1.0、1.5、又は 2 重量% ～ 5 又は 10 重量% の範囲の量で存在する。したがって、本体層は、そのような量の重合架橋剤単位を含む。

【0087】

他の実施形態において、本体層は、重合架橋剤単位を、(メタ)アクリルポリマー、ポリビニルアセタール(例えばブチラール)ポリマー、及び存在する場合に架橋剤の重合単位の総重量に基づいて、10 重量% 超含む。例えば、重合架橋剤単位の最大濃度は、最大 50、55、60、65、70、75、又は 80 重量% の範囲であってもよい。

【0088】

本体層は、様々な技法によって重合させることができるが、好ましくは、電子ビーム、ガンマ線、特に紫外線を使用したプロセスを含む、無溶媒放射線重合によって重合させる。この(例えば紫外線照射による)実施形態において、概ね、メタクリレートモノマーはほとんど又は全く用いられない。したがって、本体層は、メタクリレート基を有するモノマーの重合単位を、0 か、10、9、8、7、6、5、4、3、2、又は 1 重量% 以下含む。本明細書に記載される本体層の 1 つの調製方法は、ポリビニルアセタール(例えば P V B)ポリマーのポリマーを(メタ)アクリルポリマーの未重合溶媒モノマーに溶解し、十分な粘度のコーティング可能組成物を形成することを含む。

【0089】

別の方法には、溶媒モノマーを部分的に重合し、未重合の溶媒モノマーに溶解した溶質(メタ)アクリルポリマーを含むシロップ組成物を作製することが含まれる。

【0090】

ポリビニルアセタール(例えば P V B)ポリマーは、(メタ)アクリルポリマーのモノマーの部分重合の前及び/又はその後に添加することができる。この実施形態において、コーティング可能組成物は、部分的に重合した(例えばアルキル(メタ)アクリレート)溶

媒モノマー及びポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーのポリマーを含む。次いで、このコーティング可能組成物を好適な基材上にコーティングし、更に重合させる。

【0091】

コーティング可能組成物の粘度は、典型的には、25 で少なくとも1,000又は2,000 cpsであり、最大500,000 cpsの範囲である。いくつかの実施形態において、粘度は、200,000、100,000、75,000、50,000又は25,000 cps以下である。コーティング可能組成物は、剥離ライナーなどの好適な基材にコーティングし、放射線に曝露することによって重合させる。

【0092】

本方法は、予重合した（メタ）アクリルポリマーとポリビニルアセタール（例えばPVB）ポリマーとの溶媒ブレンドによって用いられ得るものと比べて、より高い分子量の（メタ）アクリルポリマーを形成することができる。より高い分子量の（メタ）アクリルポリマーによって鎖の絡み合い量が増加し、ひいては凝集力が増加し得る。また、架橋間の距離も高分子（メタ）アクリルポリマーでは大きくなり得るため、そのことが隣接する（例えばフィルム）層の表面上のウェットアウトを増加させる。

【0093】

本体層組成物の分子量は、架橋剤を含むことによって、更になお高めることができる。

【0094】

高分子量（メタ）アクリルポリマー並びに本体層は、典型的には、少なくとも20、25、30、35、又は40%のゲル含有量（テトラヒドロフラン（THF）を利用する実施例に記載されるゲル含有量試験方法に従い測定したときに）を有する。いくつかの実施形態において、ゲル含有量は、少なくとも45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、又は95%である。ゲル含有量は、典型的には、100%、99%、又は98%未満である。（メタ）アクリルポリマーは、ゲル含有量が高い場合、典型的には熱可塑性ではない。

【0095】

重合は、好ましくは、溶媒モノマー及びポリビニル（例えばPVB）アセタールの官能基と非反応性である、酢酸エチル、トルエン及びテトラヒドロフランなどの非重合性有機溶媒の非存在下で実施される。溶媒は、ポリマー鎖への様々なモノマーの組み込み速度に影響を及ぼし、ポリマーが溶液からゲル化又は沈殿するため、概ね低分子量をもたらす。したがって、本体層組成物は、非重合性有機溶媒を含まないとすることができる。

【0096】

有用な光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル；商品名IRGACURE 651又はESACURE KB-1光開始剤（Sartomer Co., West Chester, PA）で入手可能な2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン光開始剤及びジメチルヒドロキシアセトフェノンなどの置換アセトフェノン；2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノンなどの置換-ケトール；2-ナフタレン-スルホニルクロライドなどの芳香族スルホニルクロライド；1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（O-エトキシ-カルボニル）オキシムなどの光活性オキシム；IRGANOX 819又はLUCIRIN TPOなどのモノ-又はビス-アクリルホスフィンオキサイドが挙げられる。

【0097】

好ましい光開始剤は、ノリッシュI開裂を起こしてアクリル二重結合への付加により開始可能なフリーラジカルを生成する、光活性化化合物である。ポリマー（例えばシロップ）を形成した後に、光開始剤をコーティング用の混合物に添加することができ、すなわち、光開始剤を添加することができる。そのような重合性光開始剤は、例えば米国特許第5,902,836号及び同第5,506,279号（Gaddamら）に記載されている。

【0098】

そのような光開始剤は、典型的には0.1～1.0重量%の量で存在する。光開始剤の吸光係数が低いときに、比較的厚いコーティングを達成することができる。

10

20

30

40

50

【0099】

本体層組成物を、従来のコーティング技法を用いて（例えば構造化されていない）剥離ライナー上に被覆することができる。例えば、これらのフィルム組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングなどの方法により適用することができる。コーティングの厚さは、変更してもよい。フィルム組成物は、続く被覆に望ましい任意の濃度であってよいが、典型的には、（メタ）アクリル溶媒モノマー中、ポリビニルアセタールポリマー固形分5～30、35、又は40重量%である。所望の濃度を、コーティング可能組成物を更に希釈することによって達成してもよい。コーティングの厚さは、（例えば放射線）硬化した本体層の所望の厚さに応じて変更してもよい。

10

【0100】

コーティングされた剥離ライナーを光学要素層と接触させた後、硬化させてもよい。あるいは、本体層を硬化させた後、光学要素層が本体層に近接して配置されていてもよい。

【0101】

本体層組成物及び光開始剤に、280～425ナノメートルの範囲にUVA最大値を有する活性化UV放射線で照射し、モノマー構成成分を重合させてもよい。UV光源は、様々な種類とすることができる。ブラックライトなどの低強度光源により、概して、0.1又は0.5mW/cm²（ミリワット/平方センチメートル）から、10mW/cm²の範囲の強度が得られる（米国国立標準技術研究所（United States National Institute of Standards and Technology）により承認された、例えば、UVIMAP UM 365 L-S線量計（Electronic Instrumentation & Technology, Inc., Sterling, VA製）により測定）。高光度光源は、概ね、10、15又は20mW/cm²超の強度を、最大450mW/cm²以上の範囲の強度をもたらす。いくつかの実施形態において、高強度光源は、最大500、600、700、800、900又は1000mW/cm²の強度をもたらす。モノマー構成成分を重合させるUV光は、発光ダイオード（LED）、ブラックライト、中圧水銀ランプなど、又はこれらの組み合わせなどの、様々な光源によって得ることができる。モノマー構成成分はまた、Fusion UV System Inc. から入手可能なより高強度の光源を用いて重合することもできる。重合及び硬化のためのUV曝露時間は、使用される光源の強度に応じて変更することができる。例えば、低強度光源を用いた完全硬化は、約30～300秒の範囲の曝露時間で達成することができるが、高強度光源による完全硬化は、約5～20秒の範囲のより短い曝露時間で達成することができる。高強度光源による部分硬化は、典型的には、約2秒～約5又は10秒の範囲の曝露時間で達成することができる。

20

30

【0102】

いくつかの実施形態において、本体層は透明であり、少なくとも90パーセントの可視光透過率を有する。いくつかの実施形態において、本体層並びに（メタ）アクリルポリマー、ポリビニルアセタール（例えばブチラール）、及び存在する場合に架橋剤の組成物は透明であり、実施例にて記載した試験方法にしたがって測定したときに、少なくとも90、91、92、93、94又は95%の可視光透過率を有する。いくつかの実施形態において、透明度は、少なくとも90、91、92、93、94又は95%である。透過率及び透明度は、典型的には100%未満である。いくつかの実施形態において、ヘイズは15%又は10%未満である。いくつかの実施形態において、ヘイズは9、8、7、6、5、4、3又は2%未満である。ヘイズは少なくとも0.5%であってもよい。

40

【0103】

本体層は、1種以上の従来の添加剤を任意に含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、潤滑剤、加工助剤、静電気防止剤、着色剤、耐衝撃助剤、充填剤、艶消剤、難燃剤（例えばホウ酸亜鉛）などが挙げられる。充填剤又は顔料のいくつかの例としては、酸化亜鉛、二酸化チタン、シリカ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、金属粉末、雲母、黒鉛、タルク、セラミック微小球、ガラスなどの無機酸化物、又はポリマービーズ若しくは気泡、繊維、デンプンなどが挙げら

50

れる。

【0104】

存在する場合、添加剤の量は、少なくとも0.1、0.2、0.3、0.4、又は0.5重量%とすることができる。いくつかの実施形態において、添加剤の量は、本体層組成物全体の25、20、15、10又は5重量%以下である。他の実施形態において、添加剤の濃度は、本体層組成物全体の最大40、45、50、55又は約65重量%の範囲とすることができる。

【0105】

いくつかの実施形態において、本体層は、可塑剤、粘着付与剤及びこれらの組み合わせを含まない。他の実施形態において、本体層組成物は、可塑剤、粘着付与剤及びこれらの組み合わせを、本体層組成物全体の5、4、3、2、又は1重量%以下の量で含む。引張強度の観点から、粘着付与剤又は可塑剤を多量に添加しないことが好ましい。

10

【0106】

いくつかの実施形態において、本体層組成物はヒュームドシリカを含む。(例えばヒュームド)シリカの濃度は変更することができる。いくつかの実施形態において、本体層組成物は、(例えばヒュームド)シリカを、少なくとも0.5又は1.0重量%含む。

【0107】

本体層は、様々な技法を使用して特徴付けすることができる。コポリマーのT_gは、構成モノマーのT_g及びその重量パーセントに基づきフォックス方程式を使用して推定してもよいが、フォックス方程式は、非相溶性などの効果の相互作用を考慮に入れないため、T_gが、計算したT_gから外れる場合がある。本体層のT_gは、先に引用した2015年12月7日出願の国際出願PCT/US2015/64215号に記載されている試験方法にしたがって、示差走査熱量測定(DSC)によって測定したときのT_g中点値を指す。フィルム及び(例えば放射線)硬化した組成物が、150を超えるT_gを有するモノマーを含む場合、DSC試験温度の上限は、最も高いT_gモノマーのものよりも高くなるように選択する。DSCによって測定したときのT_g中点値は、動的機械分析(DMA)によって10Hzの周波数及び3/分の速度で測定したときのピーク温度T_gよりも10~12低い。したがって、DSCによって測定したときの60のT_gは、この直前に記載した通りDMAによって測定したときの70~72と等価である。

20

【0108】

本体層のT_gは、概して、少なくとも20、25、又は30であり、最大55、56、57、58、59、又は60の範囲である。いくつかの実施形態において、本体層のT_gは、少なくとも31、32、33、34又は35である。他の実施形態において、本体層のT_gは、少なくとも36、37、38、39又は40である。更に他の実施形態において、本体層のT_gは、少なくとも41、42、43、44又は45である。いくつかの実施形態において、本体層は、DSCによって測定したときに単一のT_gを呈する。したがって、(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、単一のT_gを呈することができる。したがって、重合した(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物のみのもの、又は架橋剤との組み合わせは、単一のT_gを呈することができる。

30

40

【0109】

単一のT_gは、単一の(例えば連続的な)相形態の1つの指標である。したがって、フィルム、並びに重合した(メタ)アクリルポリマー及びポリビニルアセタールポリマー組成物は、単独で、又は架橋剤と組み合わせ、単一の連続相として特徴付けることができる。あるいは、フィルム又は(例えば放射線)硬化した組成物は、同時出願された代理人整理番号75577US004に記載されている試験方法にしたがって透過型電子顕微鏡(TEM)によって試験することができる。低ヘイズ及び高透過率を有するフィルムには、単一(例えば、連続)相形態が好ましい。

【0110】

他の実施形態において、フィルム、並びに重合した(メタ)アクリルポリマー及びポリビ

50

ニルアセタールポリマー組成物は、単独で、又は架橋剤と組み合わせて、(メタ)アクリルポリマーの連続相中にポリビニルアセタール(例えば、ブチラール)の分散相を有するものとして特徴付けることができる。平均分散体サイズは、TEMを用い、分散相のランダムに(randomly)選択された粒子(例えば100個の粒子)の直径を平均することにより計算することができる。平均分散体サイズは、0.1~10ミクロンの範囲とすることができる。いくつかの実施形態において、平均分散体サイズは、0.5、0.3、0.4、0.3、0.1ミクロン未満である。また、0.1ミクロン未満の平均分散体サイズにより、低いヘイズで高い透過率のフィルムを得ることもできる。

【0111】

本体層は、先に引用した2015年12月7日出願の国際出願PCT/US2015/64215号に記載されている試験方法にしたがって、引張及び伸長により特徴付けることができる。いくつかの実施形態において、引張強度は、少なくとも10、11、12、13、14又は15MPaであり、かつ典型的には50、45、40、又は35MPa以下である。破断点伸長は、2、3、4又は5%~約150%、200%、又は300%及びそれを超える範囲とすることができる。いくつかの実施形態において、伸長は、少なくとも50、100、150、又は175%であり、かつ最大225、250、275、又は300%の範囲であってもよい。

【0112】

本体層は、好ましくは、室温(25)、好ましくは最大(120°F)50 の範囲の(例えば貯蔵又は輸送)温度で接触するために、非粘着性である。いくつかの実施形態において、本体層は、ガラスに対して低レベルの接着性を呈していてもよい。例えば、180°剥離値は、12インチ/分の剥離速度で約2オンス/インチ以下とすることができる。

【0113】

いくつかの実施形態において、本体層は、熱結合性フィルム又は熱結合性フィルム層として使用するのに好適である。熱結合性フィルムは、概ね、約50、60又は70 の範囲から最大約140、145、又は150 の範囲までの温度で結合を形成することができる。いくつかの実施形態において、熱結合は、約5~20psiの圧力を約5、10、15、20、25、又は30秒の持続時間にわたり利用して達成される。

【0114】

熱結合性本体層は、様々な金属(例えばステンレス鋼)及びポリマー(例えばポリカーボネート)基材の結合(実施例の試験方法に記載される方法など)に好適である。1つの実施形態において、本体層は120 の温度でポリカーボネートに対して熱結合性であり、熱結合後、25 で少なくとも0.5、0.6、0.7、又は0.8kg/cmの剥離強度を、最大2、2.5、又は3kg/cmの範囲で呈する。別の実施形態において、本体層は120 の温度でポリカーボネートに対して熱結合性であり、熱結合後、70 で少なくとも1、1.5、又は2kg/cmの剥離強度を、最大3、3.5、4.0、4.5又は5kg/cmの範囲で呈する。

【0115】

本体層は、光学要素を含む第2の層に近接している。1つの実施形態において、本体層は、第2の層と一体に連結されている。例えば、本体層は、第2の層上へ直接形成してもよい。例えば、本体層は、第2の層へ熱的に結合されていてもよく、又は第2の層へ接着結合されていてもよい。1つの実施形態において、本体層が、第2の層に近接しているが、1つ以上の追加の層によって第2の層から離れて間隔があいている。例えば、追加の層は、第2の層と本体層との間に含まれていてもよい。典型的には、本体層は、導光物品の最外面を形成する。

【0116】

本体層は、第2の層と接触していてもよく、又はプライマー若しくは接着促進処理が、本体層上又は第2の層の間に配置されていてもよい。更に別の実施形態において、接着剤は、本体層と第2の層との間に配置されていてもよい。典型的な実施形態において、第2の層は連続的であり、構造化されていない。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

いくつかの実施形態において、導光性フィルムは適合可能 (conformable) である。「適合可能 (conformable)」とは、フィルム又はフィルム層が、フィルムを曲線若しくは突出部の周りに引き伸ばしできるように、又はフィルムを破ることも剥離させることもなく押し付けて凹部を作製できるように、基材表面上の曲線、凹部、又は突出部に適応するのに十分に、柔軟かつ可撓性であることを意味する。また、適用後にフィルムが基材表面から剥離又は遊離 (ポップアップとして知られている) しないことが望ましい。

【 0 1 1 8 】

いくつかの実施形態において、導光性フィルムは、延伸された後に十分な非弾性変形を有するため、延伸されるとフィルムは元の長さに戻らない。いくつかの実施形態において、導光性フィルム全体は、それらの元の長さの 115% まで一度延伸された後に少なくとも 5% の非弾性変形を有する。他の実施形態において、フィルム、本体層、又はバックキングの適合性は、2015 年 12 月 7 日出願の国際出願 PCT/US2015/64215 号に記載されているような % 引張永久歪みによって決定され、少なくとも 20、25、又は 30% である。

10

【 0 1 1 9 】

いくつかの実施形態において、接着剤組成物の層は、本体層、又は第 2 のバックキングに近接する。接着剤は、典型的には、本体又は第 2 のバックキング上に直接配置されてもよく、本体又はバックキングと、接着層との間にプライマー処理又は接着促進処理を含んでもよい。プライマーのタイプは、使用されるフィルム及び接着剤のタイプによって変化し、当業者であれば適切なプライマーを選択することができる。接着剤層は、任意の好適な接着剤であってよい。接着剤の非限定的な例としては、感圧性接着剤、感熱接着剤、放射線硬化性接着剤などが挙げられる。接着剤層は任意に、剥離ライナーで保護してもよい。

20

【 0 1 2 0 】

導光物品は、長手方向の両端部によって制限された幅を有する薄膜シート材であってもよい。1つの実施形態において、シート材は、ロールで提供されてもよい。

【 0 1 2 1 】

多くの用途において、導光物品は、材料上の全て又は一部に印刷を含む。印刷は、本体層若しくは第 2 の層、又は両方の表面上にあってよい。1つの実施形態において、印刷は第 2 の層の表面にあり、かつ本体層は第 2 の層フィルムの印刷表面に重ねて配することで、印刷を保護する。

30

【 0 1 2 2 】

再帰反射性シート材である導光物品に関しては、再帰反射性シート材は、その可撓性と再帰反射される明るさとの組み合わせを考慮すると、交通標識、路面の標示、車両の標示、ナンバープレート、及び個人用安全物品などの様々な用途に有用である。再帰反射係数 R_A を、米連邦試験方法標準規格 370 にしたがって、入射角 - 4°、方位角 0° で異なる観測角にて測定してもよい。再帰反射性シート材は、典型的には、入射角 - 4°、方位角 0°、及び少なくとも 50、100、150、200 又は 250 カンデラ/ルクス/ m^2 の観測角 0.2° の再帰反射係数 R_A を有する。

【 0 1 2 3 】

再帰反射性ではないが、導光性であり、したがってシート材を通過する光の方向制御する導光物品に関しては、シート材は、例えば、窓をカバーするために有用である。

40

【 0 1 2 4 】

シート材の可撓性のため、シート材は、カンバス及び他の織物などの可撓性基材、波状の又はリベット打ちされた表面、並びに単純又は複合的な湾曲を有する湾曲表面に対する適用に関して修正可能である。可撓性の再帰反射性シート材はまた、熱膨張及び熱収縮を起こしやすい装置 (例えば、バレル、コーンなどの交通装置) に対する適用に関して修正可能である。

【 0 1 2 5 】

本明細書において具体的な実施形態を示し、記載してきたが、これらの実施形態は、多数

50

の構成が可能な単なる例示であることを理解されたい。当業者であれば、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、多数のかつ多様な他の構成を考案することができる。したがって本発明の範囲は、本願で述べた構造に限定されるべきものではなく、特許請求の文言により述べられる構造及びそうした構造の等価物によってのみ限定されるものである。図面は、縮尺どおりに描かれていない場合がある。

【実施例】

【 0 1 2 6 】

【表 1】

材料

| 名称 | 説明 |
|-----------------------|--|
| EHA | 2-エチルヘキシルアクリレート、BASF, Florham Park, NJから入手可能 |
| IBOA | イソボルニルアクリレート、San Esters, New York, NYから入手可能 |
| AA | アクリル酸、BASF, Florham Park, NJから入手可能 |
| HEA | 2-ヒドロキシエチルアクリレート、BASF, Florham Park, NJから入手可能 |
| B60H | 70°Cのガラス転移温度(Tg)を有するポリ(ビニルブチラール)、Kuraray, Houston, TXから商品名MOWITAL B60Hで入手可能 |
| Irg 651 | 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名IRGACURE 651で入手可能 |
| Irganox 1035 | ポリエチレンワイヤー及びケーブル樹脂の加工安定化に用いる硫黄含有一次(フェノール系)酸化防止剤及び熱安定剤、BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名IRGANOX 1035で入手可能 |
| CN963B80 | 20% SR238、ヘキサンジオールジアクリレートとブレンドした脂肪族ポリエステル系ウレタンジアクリレートオリゴマー、Sartomer, Exton, PAから商品名「CN 963 B80」で入手可能 |
| CN965 | 脂肪族ポリエステル系ウレタンジアクリレートオリゴマー、Sartomer Americas, Exton, PAから商品名CN965で入手可能 |
| DESMODUR (商標) XP 2617 | ヘキサメチレンジイソシアネートベースのNCOプレポリマー、Bayer MaterialScience, Pittsburgh, PAから商品名「DESMODUR XP 2617」で入手可能 |
| TMPTA | トリメチロールプロパントリアクリレート、Allnex, Alpharetta, GAから入手可能 |
| Irg 651 | 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名IRGACURE 651で入手可能 |
| Irg 819 | ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名IRGACURE 819で入手可能 |
| Tin 479 | ヒドロキシフェニルトリアジン(HPT)UV吸収剤、BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名TINUVIN 479で入手可能 |
| Tin 928 | ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールクラスのUV吸収剤、BASF Corporation, Vandalia, ILから商品名TINUVIN 928で入手可能 |
| PET 1 | 51マイクロメートル(0.002インチ)の名目上の厚さを有するシリコーン剥離ライナー、Dupont Teijin, Dupont Chemical Company, Wilmington DEから入手 |

【 0 1 2 7 】

試験方法

再帰反射性輝度

再帰反射係数、 R_A 、を、標準試験 A S T M E 8 1 0 - 0 3 にしたがって測定し、ここで、 R_A はカンデラ毎ルクス毎平方メートル (c d / (l u x - 平方メートル)) で示される。A S T M E 8 1 0 - 0 3 で使用した入射角は 4 度であり、かつ観測角は 0 . 2 度であった。

【 0 1 2 8 】

【表 2 】

表 1 ベースシロップ配合 (重量部)

| ベース シロップ | EHA | IBOA | AA | HEA | CN965:IBOA/1:1 | Irg 819 | Tin 928 | Tin 479 |
|-------------|------|------|------|------|----------------|------------|------------|------------|
| 1 | 27.4 | 12.5 | 11.4 | 11.4 | 15.9 | 1 | 0.74 | 0.37 |

10

【 0 1 2 9 】

【表 3 】

表 2 ベースシロップ配合 (重量部)

| ベース シロップ | EHA | B60H | IBOA | AA | HEA | CN963B80 | 2617 | Irg 651 | Irg 1035 | Tin 928 | Tin 479 |
|-------------|------|------|------|------|------|----------|------|------------|-------------|------------|------------|
| 2 | 29.1 | 16.2 | 8.1 | 19.9 | 19.9 | 2.5 | 2.5 | 0.3 | 0.2 | 0.74 | 0.37 |

20

【 0 1 3 0 】

【表 4 】

表 3 接着剤シロップ配合 (重量部)

| 接着剤 シロップ | EHA | AA | Irg 651 | Irg 819 | TMPTA |
|-------------|------|----|------------|------------|-------|
| 1 | 92.5 | 7 | 0.04 | 0.2 | 0.2 |

30

【 0 1 3 1 】

接着剤シロップ 1

接着シロップ 1 は、1 ガロン (3 . 8 リットル) のジャーに、I O A、A A、及び I r g 6 5 1 を表 2 に示す量で充填し、光開始剤が溶解し、均一な混合物が得られるまで攪拌することによって調製した。ジャーの蓋にある開口部を介して挿入した管を通して、窒素ガスを導入することによって、混合物を脱気し、少なくとも 5 分間激しくバブリングした。攪拌しながら、混合物を、被覆に適していると思われる粘度を有するプレ接着剤シロップが形成されるまで、U V - A 光に曝露した。U V 曝露後、空気をジャー内に導入した。光源は、3 6 5 n m のピーク発光波長を有する L E D アレイであった。予備重合後、0 . 2 p p h の T M P T A を、終夜ローリングすることによってシロップ中に混合した。

40

【 0 1 3 2 】

実施例 1

ベースシロップ 1 を、ノッチバーコーターを使用して、0 . 0 0 2 インチ (5 1 マイクロメートル) の厚さで第 2 の試料 P E T 1 上にコーティングした。ベースシロップ 1 組成物を、3 5 0 ナノメートルのピーク発光波長を有する複数の蛍光ランプを使用して、3 6 0 0 ミリジュール / 平方センチメートルの総 U V - A エネルギーへ曝露し、P E T 1 上に非感圧性接着剤 (P S A) アクリルフィルムを得た。接着シロップ 1 を、ノッチバーコーターを使用して、0 . 0 0 2 インチ (5 1 マイクロメートル) の厚さで P E T 1 上にコーテ

50

イングした。照射された非 P S A アクリルフィルム / P E T 1 の組み合わせを、全ての間隙設定が 0 . 0 0 8 インチ (2 0 3 マイクロメートル) の 2 - ロールコーティングステーションを使用して、接着シロップ 1 がコーティングされた P E T 1 と密着させ、350 ナノメートルのピーク放出波長を有する複数の蛍光ランプを使用して、4263 ミリジュール / 平方センチメートルの総 UV - A エネルギーへ曝露した。順番に、P E T 1、P S A、非 P S A アクリルフィルム、及び P E T 1 を有する構造体を得た。次に、D L X 2 ラン由来のロット 9 番から P E T 1 ライナーを取り外し、接着層を露出させ、次いで、ハンドスクィーズロールラミネーターを用いて、3 M (商標) A d v a n c e d E n g i n e e r G r a d e P r i s m a t i c S h e e t i n g S e r i e s 7 9 3 0 の上部に積層した。

10

【 0 1 3 3 】

実施例 2

ベースシロップ 2 の構成成分へ M A X 1 0 0 W H I T E S P E E D M I X E R (F l e c k T e k , I n c . , L a n d r u m , S C から入手可能) を添加し、3500 R P M で 5 分間混合した。ベースシロップ 2 を、未処理の P E T ライナー間に 2 . 0 ミルの厚さでコーティングし、U V A 光へ曝露した。低強度検出ヘッド (E I T I n c . , S t e r l i n g , V A から入手可能) を備えた P o w e r m a p (商標) 放射計を使用して総エネルギーを測定すると、 $1824 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。

【 0 1 3 4 】

複数の光学活性要素、具体的には、その開示内容は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる米国特許第 5 , 6 9 1 , 8 4 6 号に概ね記載されているような微細複製コーナーキューブ構造体が層上に得られる。(構造体を個々のキューブに分離する前の) コーナーキューブ構造体は、ピッチ (すなわち、主な溝間隔) が 0 . 0 0 4 " で、コーナーキューブ要素の高さが 5 0 . 0 ミクロン (2 ミル) になる 5 8 / 5 8 / 6 4 度のベース三角形開口を伴うような、交差溝を 3 セット有していた。

20

【 0 1 3 5 】

商品名「E b e c r y l 3 7 2 0」で市販されている 2 5 重量 % のビスフェノール A エポキシジアクリレート、5 0 重量 % の T M P T A (トリメチロールプロパントリアクリレート)、及び 2 5 重量 % の 1 , 6 - H D D A (ヘキサンジオールジアクリレート) を組み合わせることによって調製した樹脂を用いて、コーナーキューブ構造体を形成した。配合物は、0 . 5 p p h の T P O (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド) 光開始剤及び 0 . 5 p p h の D a r o c u r e 1 1 7 3 (2 - ヒドロキシ - 2 , 2 , - ジメチルフェニルプロパン - 1 - オン) を有していた。

30

【 0 1 3 6 】

次いで、本体層及び P E T キャリアフィルムを、ツールのキャビティ上に適用される樹脂組成物の量が最小限になるように設定された間隙を有するゴムニップローラーによって、170 ° F に加熱された金属ツール上のコーナーキューブ構造体に接触させた。コーナーキューブ構造体の樹脂を、2 つのフュージョン D U V ランプ (F u s i o n S y s t e m s , R o c k v i l l e , M D から入手可能) を用いて、それぞれ 3 6 0 及び 6 0 0 W / i n に設定し、本体層及びキャリアフィルムを通して硬化した。U V ランプの前方にダイクロイックフィルターを使用し、赤外線による構造体の加熱を最小に抑えた。微細複製プロセス及びツールからの取り外しが完了した際に、7 5 % で作動された F u s i o n D U V ランプで、コーナーキューブ要素を有する複合材の重合性樹脂面を照射し、U V 照射後硬化を行った。構造体を 1 7 0 ° F に設定したオープンに通し、フィルム内の応力を緩和させた。

40

【 0 1 3 7 】

次いで、参照によりその全体の開示内容が本明細書に援用される、米国特許公開第 2 0 1 3 / 0 0 3 4 6 8 2 号に記載される通りに調製したシールフィルムを使用して導光物品を密封し、ただし、(1) フレキシ印刷機を使用し、接着層上に U V A 硬化性インクを印刷すること、(2) 印刷したパターンは、全被覆率 4 9 % に関しては、420 平方ミクロン

50

及び 180 ミクロンの間隙で構成されることを除いた。

【0138】

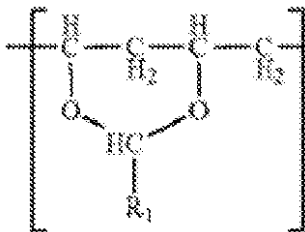
このようにして構築したシート材の 0.2 / - 4 輝度は、163 cd / lx / m² であった。

なお、以上の各実施形態に加えて以下の態様について付記する。

(付記 1)

少なくとも 30 の T_g を有し、(メタ)アクリルポリマー及び以下の式を有する重合単位を含むポリビニルアセタールポリマーを含む本体層と、

【化 1】



[式中、R₁ は水素又は C₁ ~ C₇ のアルキル基である]

前記本体層に近接し、かつ光学要素を含む、第 2 の層とを含む、導光物品。

(付記 2)

前記本体層が 60 以下の T_g を有する、付記 1 に記載の導光物品。

(付記 3)

前記本体層及び / 又は第 2 の層が、顔料、着色剤、装飾用添加剤、UV 吸収剤、又はこれらの組み合わせを含む、付記 1 又は 2 に記載の導光物品。

(付記 4)

前記本体層が、25 及び 1 ヘルツで少なくとも 1 MPa の引張弾性率を有する、付記 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 5)

前記本体層が、0 未満の T_g を有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、少なくとも、20、25、30、35、40、50 重量%含む、付記 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 6)

前記本体層が、0 未満の T_g を有する単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を、85 重量%以下含む、付記 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 7)

前記単官能性アルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位が、-10、-20、-30、-40、又は -50 未満の T_g を有する、付記 5 又は 6 に記載の導光物品。

(付記 8)

前記本体層が、8 個の炭素原子を含むアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートモノマーの重合単位を含む、付記 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 9)

前記本体層が、ポリビニルアセタールポリマーを、5 ~ 30 重量%含む、付記 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 10)

前記本体層が光開始剤を含む、付記 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 11)

前記本体層が、前記導光物品の最外面を形成する、付記 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 12)

10

20

30

40

50

前記光学要素が、ビーズ又は微細構造化要素を含む、付記 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 1 3)

前記微細構造化要素が、縦方向に延びるプリズム又はコーナーキューブ要素である、付記 1 2 に記載の導光物品。

(付記 1 4)

前記コーナーキューブ要素が、切頭型キューブ又はフルキューブを含む、付記 1 3 に記載の導光物品。

(付記 1 5)

前記微細構造化要素が、重合性樹脂の反応生成物を含む、付記 1 2 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 1 6)

前記微細構造化要素が、固化した熱可塑性樹脂を含む、付記 1 2 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 1 7)

前記本体層が、前記第 2 の層と一体に連結されている、付記 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 1 8)

前記本体層が、前記第 2 の層へ熱的に結合されている、付記 1 7 に記載の導光物品。

(付記 1 9)

前記本体層が、前記第 2 の層へ接着結合されている、付記 1 7 に記載の導光物品。

(付記 2 0)

前記本体層が、前記第 2 の層に近接しているが、1 つ以上の追加の層によって前記第 2 の層から離れて間隔があいている、付記 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 1)

前記追加の層が、接着促進層、インク、構造支持層である、付記 2 0 に記載の導光物品。

(付記 2 2)

前記第 2 の層又は本体層上に接着促進表面処理を含み、接着促進表面処理が、プライマー層、又はこれらの組み合わせから選択される、付記 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 3)

ロールの両端部によって制限された幅を有するシート材のロールである、付記 1 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 4)

前記光学要素に隣接する又はその上の鏡面反射性コーティングを更に含む、付記 1 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 5)

前記光学要素の一部に結合されたシールフィルムを更に含む、付記 1 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 6)

第 1 の領域及び第 2 の領域を含む接着層を更に含み、前記第 2 の領域が、前記第 1 の領域を囲み、かつ前記微細構造化要素に接触しており、前記第 1 の領域及び前記第 2 の領域が、前記接着層と前記微細構造化要素の間に低屈折率層を形成するのに十分異なる特性を有する、付記 1 ~ 2 5 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 7)

前記本体層とは反対側の、前記第 2 の層上に接着層を更に含む、付記 1 ~ 2 6 のいずれか一項に記載の導光物品。

(付記 2 8)

前記接着層が剥離ライナーで覆われ、前記剥離ライナーが、前記導光物品の最外面を形成している、付記 2 7 に記載の導光物品。

10

20

30

40

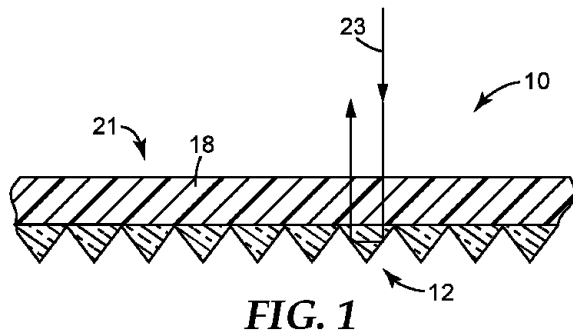
50

(付記 2 9)

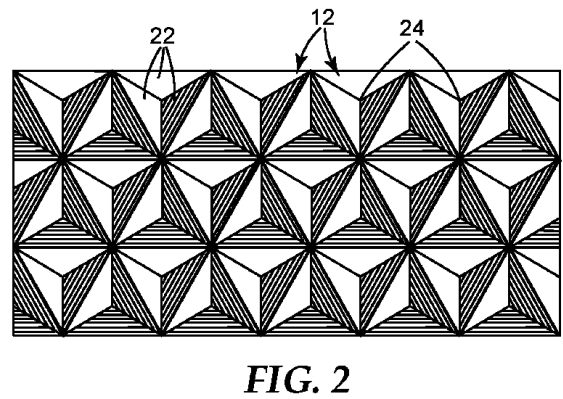
再帰反射性シート材である、付記 1 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の導光物品。

【 図面 】

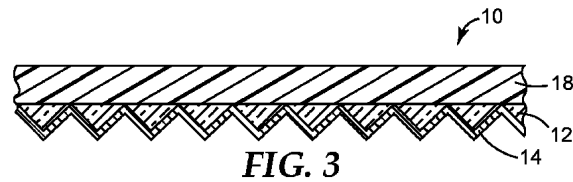
【 図 1 】



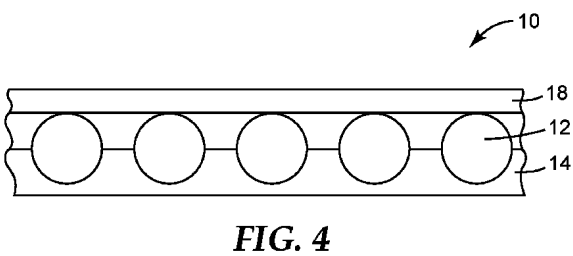
【 図 2 】



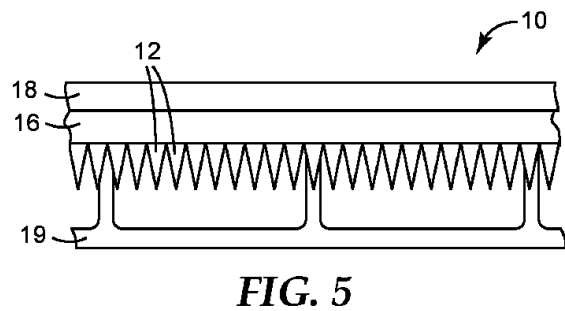
【 図 3 】



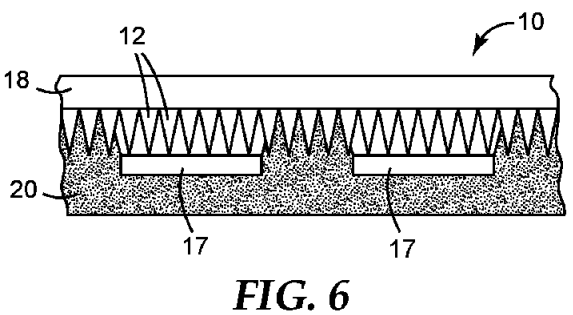
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
G 0 2 B 1/04

- (72)発明者 トッド ディー・ジョーンズ
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 バイマル ブイ・タッカー
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 デュエイン ディー・ファンスラー
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 アントニー エフ・シュルツ
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ジョナサン イー・ジャノスキー
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 デビッド シー・ルエンブルク
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 カーラ エス・トーマス
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ティエン ワイ・エイチ・ホワイティング
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ロバート エフ・ワトキンス
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 森内 正明

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 4 / 1 1 5 8 8 3 (W O , A 1)

特表 2 0 0 9 - 5 3 4 7 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 3 2 B 2 7 / 3 0
C 0 8 L 3 3 / 0 4 - 3 3 / 1 6
C 0 8 L 2 9 / 1 4
G 0 2 B 1 / 0 4
G 0 2 B 5 / 1 2 - 5 / 1 3 6