

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4610331号
(P4610331)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F 1

B 3 2 B 27/20 (2006. 01)

B 3 2 B 27/20 A

B 3 2 B 7/02 (2006. 01)

B 3 2 B 7/02 1 0 3

請求項の数 17 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2004-501163 (P2004-501163)	(73) 特許権者	504403002
(86) (22) 出願日	平成15年4月9日 (2003. 4. 9)		アベリー・デニソン・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2005-528249 (P2005-528249A)		アメリカ合衆国オハイオ州44060, メ
(43) 公表日	平成17年9月22日 (2005. 9. 22)		ンター, ノートン・パークウェイ 808
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/010842		O
(87) 国際公開番号	W02003/093007	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成15年11月13日 (2003. 11. 13)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成18年1月27日 (2006. 1. 27)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	10/135, 537		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成14年4月30日 (2002. 4. 30)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	10/354, 515	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成15年1月30日 (2003. 1. 30)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096013
前置審査			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多重フィルム層を有する蛍光物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光着色を有するシート物品であって、
該物品が、

下層ポリマー内に少なくとも1種の第一蛍光染料を含む下層着色蛍光フィルム、ここで
該下層ポリマーがアクリル樹脂であり、そして該第一蛍光染料がペリレンイミド染料であ
る、

上層ポリマー内に少なくとも1種の第二蛍光染料を有する上層着色蛍光フィルム、ここ
で該上層ポリマーがポリカーボネートであり、該第二蛍光染料がベンゾチアジン染料であ
り、そして該上層着色蛍光フィルムが該下層着色フィルムに比べてより良好な蛍光色安定
性を有する、及び

再帰反射性要素

を含み、

該下層が該上層と該再帰反射性要素との間に存在するか、または該再帰反射性要素は該
下層中に形成されており、そして、

該物品が、該下層着色蛍光フィルム及び該上層着色蛍光フィルムの両方と異なる選択さ
れた蛍光着色を有する、前記物品。

【請求項 2】

該物品の該選択された蛍光着色が、蛍光黄色、蛍光黄緑色、蛍光オレンジ色、蛍光赤色
、蛍光青色及び蛍光緑色から成る群より選択される、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

該選択された蛍光着色が：($x = 0.479$, $y = 0.520$) , ($x = 0.446$, $y = 0.483$) , ($x = 0.512$, $y = 0.421$) 及び ($x = 0.557$, $y = 0.442$) によって規定される “ x ” 及び “ y ” 色度座標を有する蛍光黄色である、請求項 1 又は 2 に記載の物品。

【請求項 4】

該上層着色蛍光フィルムが、UV 光を遮断する特性； $250\text{ nm} \sim 520\text{ nm}$ の波長を有する光を実質的に遮断する特性；該下層フィルムに比べて脆弱ではなく、該物品が該下層に比べてより大きな耐衝撃性を有する特性；及びそれらの組合せから成る群より選択される特性を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の物品。

10

【請求項 5】

該上層着色蛍光フィルムが $280\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ の波長を有する光を実質的に遮断する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 6】

該第二蛍光染料が、該第一染料に比べて、より大きな昼間輝度率 “ $Y\%$ ” を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 7】

該再帰反射性要素がマイクロプリズム要素である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 8】

該再帰反射性要素を配置して、封入レンズ型再帰反射性構造又は密閉レンズ型構造を提供する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の物品。

20

【請求項 9】

該物品が、屋外条件に対する長期曝露後に、該下層又は該上層のいずれかの E^* 値に比べて実質的により低い E^* 値を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 10】

UV 吸収体、HALS 成分及びそれらの組合せから成る群より選択される光安定剤を更に含み、該光安定剤が該下層及び該上層のいずれか又は両方の中に存在する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の物品。

【請求項 11】

該物品が少なくとも 3 年間の屋外使用に適する標識であり、該下層着色蛍光フィルム及び該上層着色蛍光フィルムのそれぞれは、UV 光耐久性必要条件と、該選択された蛍光着色を有する屋外標識に関する着色法遵守とを満たすには単独では不適であるが、該物品では該必要条件及び標準を満たす、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の物品。

30

【請求項 12】

アクリル樹脂、ポリアリーレート樹脂、又はそれらの組合せ若しくはそれらのコポリマーから成っていて、UV 光遮断特性を提供し、該上層の上に配置されているキャップ層フィルムを更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の物品。

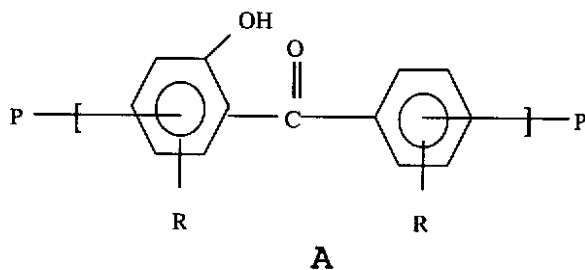
【請求項 13】

ポリマー樹脂と場合により少なくとも 1 種類の追加のポリマーとを含むキャップ層ポリマーフィルムを更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の物品であって、該ポリマー樹脂が、

40

(i) 下式：

【化 1】

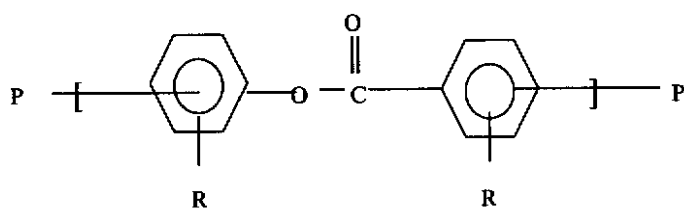


10

(式中、Rは非干渉置換基であり、及びPはポリマーの残部である)で表される繰り返し部分Aを含むポリマー主鎖を有していて、それにより紫外線を吸収できるポリマー；及び

(i i) 下式：

【化 2】



20

(式中、Rは非干渉置換基であり、及びPはポリマーの残部である)で表される繰り返し部分Bを含むポリマー主鎖を有していて、該部分Bが光転位により該部分Aへと変形可能であり、それにより、部分Aを含む紫外線吸収ポリマーへと変化させることができるポリマー

から成る群より選択される、少なくとも1種類のポリマー、又はそれらの混合物を含み、

該物品が、該下層着色蛍光フィルム上に該上層着色蛍光フィルムを有し、該キャップ層が該上層の上に配置されており、

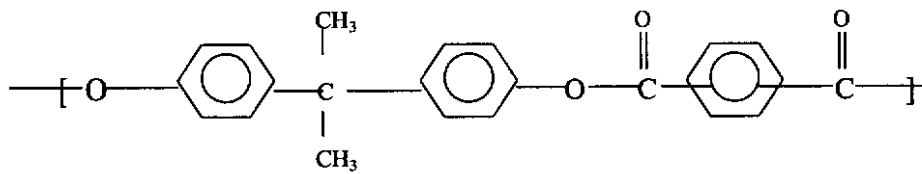
30

該物品が、該下層着色蛍光フィルム及び該上層着色蛍光フィルムの両方と異なる選択された蛍光着色を有する、前記物品。

【請求項 1 4】

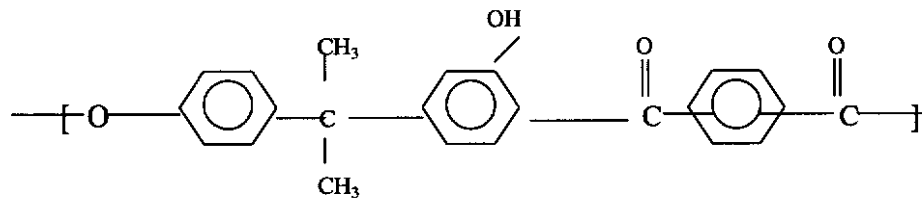
該キャップ層が、下式：

【化 3】



I

10



II

20

で表される繰り返し構造 I 及び II の一つ又は両方を含むポリアリーレートポリマーから成る群より選択されるポリマー、又は該アリーレートポリマーと少なくとも 1 種の追加のポリマーとの配合物を含む、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の物品。

【請求項 1 5】

該追加のポリマーを、ポリカーボネート、ポリ(シクロヘキサジメタノールテレフタレート)、ポリ(シクロヘキサジメタノール-コ-エチレンテレフタレート)、及びそれらの配合物から成る群より選択する、請求項 1 4 記載の物品。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のシート物品を製造する方法であって：

30

下層ポリマーと少なくとも 1 種類の第一蛍光染料とを組合せて、下層配合物とし、ここで該下層ポリマーがアクリル樹脂であり、そして該第一蛍光染料がペリレンイミド染料である；

上層ポリマーと少なくとも 1 種類の第二蛍光染料とを配合して、上層配合物とし、ここで該上層ポリマーがポリカーボネートであり、該第二蛍光染料がベンゾチアジン染料であり、

該下層配合物を成形して下層着色蛍光フィルムシートとし、該上層配合物を成形して上層着色蛍光フィルムシートとし、該上層着色フィルムシートは、該下層着色フィルムシートに比べてより大きな蛍光色安定性を有し；

該上層着色フィルムシートを該下層着色蛍光フィルムシート上に配置して、選択された蛍光着色を有する多重層蛍光シートを提供し；そして

40

該下層が該上層と該再帰反射性要素との間に存在するように、該再帰反射性要素を含めるか、または該再帰反射性要素を該下層中に形成することを含む、前記方法。

【請求項 1 7】

該上層着色蛍光フィルムシートが、ポリマーキャップ層と該下層着色蛍光フィルムシートとの間に存在するように、該ポリマーキャップ層を該上層着色蛍光フィルムシート上に配置することを更に含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

50

【 0 0 0 1 】

説明

発明の背景

発明の分野

本発明は、一般的に、蛍光着色剤を有するポリマーに関する。更に詳しくは、本発明は、蛍光特性を有し、一緒になって重要な特性を提供する多重層から構成されている物品に関する。前記特性は、所望の明るさ及び色度を提供し、優れた耐候性及び／又は全体的な色耐久性を示す。

【 0 0 0 2 】

関連技術の説明

ポリマー基材中に蛍光染料が混和されている物品は、標識、乗り物のマーキング、車道のマーキングを含む様々な用途、及び多くの理由から高い視認性が所望される有益な安全、情報の伝達、視認性、視覚的信号、及び迅速な感知を含む他の用途のために当業において公知である。蛍光材料の著しい明るさは、視認性の向上を提供する。それは特に明け方及び夕闇において顕著である。いくつかの用途では、一定の色標準及び／又は一定の耐久性を満たし維持することが重要である。

【 0 0 0 3 】

蛍光着色剤を含むこれらのポリマーシステムは、しばしば、シートの形態で組み立てられ、蛍光特性を示す。蛍光着色剤と共に充填されるこれらのタイプのフィルムに特に適する用途は、物品の主要な機能が信号伝達にあるような用途である。典型的には、それらのフィルムは、標識の形態をとり、その蛍光作用を発揮することによって役立つことができる。交通安全及び情報の標識では、標識視認性を向上させる蛍光着色剤を有するフィルムを組み込んでいることが知られている。標識のある種のタイプは、屋外での長期の耐久性を有することが必要であるが、殆どの蛍光着色剤は紫外線に対する安定性が悪いので、大きな課題になっている。これらの物品のいくつかは、再帰反射特性を取り入れている。

【 0 0 0 4 】

何年にもわたって、当業者は、再帰反射性物品分野で開発してきた。一般的に、交通関連産業では、3つの主なタイプの再帰反射性シート、すなわち密閉レンズ型シート (enclosed lens sheeting)、封入レンズ型シート (encapsulated lens sheeting)、及びプリズム型シートが存在している。Palmquistに与えられた米国特許第2,407,680号は、いわゆる密閉レンズ型再帰反射性シート物品を説明している。このタイプのアセンブリは、エンジニアリンググレード、ユーティリティグレード又はスーパーエンジニアリンググレードの物品としても公知であり、それらは、白色シートでは、特定の物品に依存して、 -4° 入射角において典型的な再帰反射係数を有し、 0.2° の観測角では $50 \sim 160 \text{ cd/lx/m}^2$ の再帰反射係数を有する。

【 0 0 0 5 】

McKenzieに与えられた米国特許第3,190,178号は、一般的に、いわゆる封入レンズ型再帰反射性物品を説明している。この物品は、時には、高密度物品とも呼ばれるポリマー中に封入されたビーズのシートを含む。白色シートでは、これらの物品は、約 300 cd/lx/m^2 の典型的な再帰反射係数を有する。

【 0 0 0 6 】

再帰反射性シートの第三の一般的なカテゴリーには、例外的な反射率、典型的には、特定の物品構造と、キューブコーナー要素のジオメトリーとに依存して約 $400 \sim 1600 \text{ cd/lx/m}^2$ の反射率を提供するマイクロプリズム光学要素が含まれる。キューブコーナー型再帰反射性シートは、Rowlandに与えられた米国特許第3,684,348号、Hoopmanに与えられた米国特許第4,588,258号、Burnsに与えられた米国特許第5,605,761号、及びWhiteに与えられた米国特許第6,110,566号で説明されている。Rowlandに与えられた米国特許第3,684,348号及びPriconeに与えられた米国特許第4,601,861号及び第4,486,363号のような公報は、このタイプの物品の製造について説明している。当技術分野における技術は、熱可塑性樹脂がブ

10

20

30

40

50

リズムシート中に型押される再帰反射性シートを含むことが注目される。本発明は、再帰反射性構造のこれらの主要なタイプを有する物品においてその用途が見出される。

【 0 0 0 7 】

蛍光着色剤を混和している再帰反射性シートのUV光耐久性を向上させる方法を教示する技術も存在する。この技術のいくつかは、蛍光層の上又は前で、紫外（UV）光スクリーニング層の使用を教えている。この技術は、Koshijiに与えられた日本国特許公報第2 - 1 6 0 4 2号（出願番号第6 3 - 1 6 5 9 1 4号）、PhillipsのPCT公報第WO 9 9 / 4 8 9 6 1号及び第WO 0 0 / 4 7 4 0 7号、及びPavelkaに与えられた米国特許第5 , 3 8 7 , 4 5 8号を含む。日本国公報は、UV添加物が蛍光シートを保護するのに有用であることを示している。PCT公報は、UV添加物を有するUV光スクリーニング層を有する蛍光ポリビニルクロリド（PCT）フィルムに関する。前記UVスクリーニングは、4 2 5ナノメートル（nm）以下を遮断する。この米国特許第5 , 3 8 7 , 4 5 8号は、選択された蛍光染料を含む選択されたポリマーから成るフィルムのためのUVスクリーニング層を組み込んでいる。

10

【 0 0 0 8 】

また、当業は、ヒンダードアミン光安定剤タイプ（HALSタイプ）によって蛍光着色剤の耐久性を向上させる他の方法も認めている。この分野の技術は、Burnsに与えられた米国特許第5 , 6 0 5 , 7 6 1号及びWhiteに与えられた米国特許第6 , 1 1 0 , 5 6 6号を含む。前者は、ポリカーボネート基材における特有な蛍光染料とHALSとの組合せを提案している。後者は、無溶剤PVC樹脂内での低分子量HALSとチオキサントン染料を提案している。

20

【 0 0 0 9 】

これらの特許の全て、他の技術及び特許公報、及び本願明細書で認められる他の全てのものは、その内容を本願明細書に引用したものとする。

ある程度まで、このタイプの技術は、再帰反射性標識を蛍光にすると、殆どの照明条件下で、視認性を向上させることが認められている。特有な明るい色及び/又は蛍光材料の蛍光特性は、人の目を、蛍光標識又は他の物品へと引き付ける。例えば、蛍光着色剤で着色されている屋外標識物品は、視覚的なコントラストが強調され、蛍光着色剤を有していないものに比べて、人目を引く。そのような標識を屋外で使用しようとする場合、主に2つの問題に遭遇する。一つは、屋外条件下での耐久性であり、もう一つは、特定の色の利用可能性である。

30

【 0 0 1 0 】

不都合なことに、殆どの蛍光着色剤はUV光に対する安定性が悪い。太陽光又は他のUV光源に曝露されると、蛍光着色剤は極めて迅速に退色することがある。蛍光色が迅速に退色すると標識の寿命が劇的に短くなることがあるので、交通及び車道の標識用途では問題である。いくつかの蛍光着色剤は、他のものに比べて、UV光に対してより良好な安定性を有するが、市販されている最良な蛍光着色剤でも、ポリマー基材層において蛍光再帰反射性フィルムを創出する場合、交通標識用途での屋外耐久性を延長する必要条件に適合していない。前記フィルムの耐久性を延ばすためには、追加の工程を行って、蛍光着色剤を保護しなければならない。

40

【 0 0 1 1 】

屋外耐久性を向上させるために通常行われていることは、ベース蛍光ポリマー基材層を保護する試みにおいて、上記技術によって教示されているように、UVスクリーニング層を用いる方法である。従来、前記UVスクリーニング層は、透明なポリマー基材中に、UV光吸収化合物を溶かすことによって、作られる。その技術では、蛍光色層の前に堆積されたUVスクリーニング層から成る蛍光物品が開示されている。UVスクリーニング層は、規定された範囲のUV光を吸収するように意図されている。UV光は、2 9 0 nm ~ 3 8 0 nmの波長範囲を有する。ある種の技術は、可視光範囲の光のいくつかの部分、例えば約4 0 0 nm又は約4 1 0 nmの光をスクリーニングすることも提案している。しばしば、前記のようなアプローチは、スクリーニング層中に存在するUV吸収体と、下にある

50

着色層内に存在する蛍光染料との間の潜在的相互作用を考慮しておらず及び／又は取り組んでいない。

【 0 0 1 2 】

UVスクリーニングは、屋外耐久性の問題に取り組もうとしているが、いくつかの問題が生じることがある。その一つの問題としては、これらのスクリーニング層のUV光吸収化合物が、時間の経過と共に浸出することがあるか、又は下にある蛍光層中に拡散若しくは移行することがある点である。この拡散は、ある種の場合には、蛍光着色剤の退色を実際に促進することがある。

【 0 0 1 3 】

Burnsに与えられた米国特許第5,605,761号及びWhiteに与えられた米国特許第6,110,566号のような技術では、分離したUVスクリーニング層を必ずしも組み込んでいない、これらの特許の蛍光シート物品が提案されている。典型的には、前記特許は、同じフィルムにおいて、ポリマーと蛍光染料との特有な組合せ、しばしば、それにHALS材料を加える組合せを教えている。特に、Burnsの特許は、ポリカーボネート基材内に蛍光染料とHALSを含む蛍光物品を開示している。Whiteの特許は、無溶剤PVC基材中蛍光チオキサンテン染料とHALS材料との組合せにより、PVCシステムにおける蛍光色の耐光性が向上することを教示することを意図している。

【 0 0 1 4 】

ある種のポリマー混合物は、得られる物品のUV光に対する耐久性に関する蛍光染料のためのホストとしてより適することも当業において公知である。しかしながら、ポリメチルメタクリレート(PMMA)のようなアクリルポリマーが、屋外耐光性が必要とされる蛍光色のための適当なポリマー基材であることは一般的に知られていない。例えば、PaveIkaに与えられた米国特許第5,387,458号では、様々なポリマー基材中に分散された蛍光染料を含む蛍光物品が開示されている。前記特許は、PMMA中蛍光染料の蛍光耐久性は、UVスクリーニング上層を有していても、不良であることを教えている。Burnsに与えられた米国特許第5,605,761号では、ポリカーボネート及びPMMAの双方において、特定の蛍光染料とHALS化合物を含む蛍光物品が開示されている。この特許は、ポリカーボネート基材中にHALS化合物を混和させると、得られる物品の蛍光耐久性が有意に向上するが、PMMAを用いた場合と同じ効果は有していないことを教えている。これらの技術的な参考文献により、アクリルベースの物品は、長期に屋外曝露されると、良好な蛍光耐久性を示さないもので、PMMAは、蛍光染料のための適当なポリマー基材ではないと結論付けられる。

【 0 0 1 5 】

アクリルポリマーはポリカーボネートのようなポリマーを超える利点を有しているので、アクリルが蛍光色のための適当なホストではないという結論は、残念である。ポリカーボネートのような他のポリマーに比べて、前記アクリルは、安価であり、比較的ガラス転移温度が低いので加工がより容易であり、典型的には、より良好なUV光耐久性を示す。例えば、数年間の屋外曝露の後、ポリカーボネートは、チョーキング及びクラッキングを示すことがあり、また、不明瞭な及び／又は黄色の外観となることがある。しかしながら、アクリルは、前記欠点が発生する前に有意により長い時間、前記屋外曝露に耐えることができる。しかしながら、アクリルポリマーを用いる場合の主たる欠点は、アクリルが、ポリカーボネートのような他のポリマーに比べて、より脆弱な傾向を有する点である。

【 0 0 1 6 】

現在の技術状態では、蛍光アクリル物品は、いくつか有望な点を保持していると考えられるが、紫外線放射及び可視光放射に対する色安定化及び／又は蛍光安定化に関する問題点は、実質的なバランスの問題である。理想的には、解決法を見出すことができた場合、アクリルポリマーを用いることによって、加工上の利益及びコスト節約の利益を実現できる。更に、アクリル材料は、他のポリマーに比べて自然に風雨に耐えるので、前記の解決法は、追加のUV光保護キャップを必要としないと考えられ、潜在的にいっそう重要で価値がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

着色標準、必要条件、又はニーズにしたがって物品を提供する場合の問題点を考える。着色上の考慮事項は、蛍光物品の供給者、特に、非常に耐久的でもなければならぬ蛍光物品の供給者には、難しい挑戦を提示する。それは、公的な着色規制又は他の工業標準に取り組むか否かの場合である。

【 0 0 1 8 】

この点において、利用可能な蛍光染料の所定の充填が目標とする蛍光着色を達成しない典型的な場合、所望の蛍光色を得るための3つの基本的なアプローチがあることが提案される。第一のアプローチは、蛍光着色剤の充填量を調整することである。しばしば、この解決法は、得られる物品の色相が実質的に変化しないので、簡便であるが充分ではない。

10

【 0 0 1 9 】

第二のアプローチは、複数種の蛍光染料と一緒に配合することである。このアプローチでは、蛍光染料それら自体の間の相溶性、及び蛍光染料の一つ又は両方と、蛍光染料が充填されるポリマー基材との間の相溶性に関して深刻な問題が生じることがある。異なる染料は、それらの化学構造の違いによって、異なるポリマーと異なる相溶性を有する。したがって、所定の蛍光着色剤のUV光耐久性は、ポリマー基材が違えば、異なる。複数種の蛍光染料と一緒に単一のポリマー基材中に配合することによって、所望の蛍光色が得られるとしても、所望の耐光性は、ポリマー基材中において、蛍光染料の一つが、他の蛍光染料に比べてより迅速に退色する場合、達成されない。同様に、一つの蛍光染料は、ポリマー基材内において、別の染料と好ましくない相互作用を有する場合がある。たとえUV光耐久性が、蛍光染料を単独で用いるときに、所定のポリマー基材中で達成できるとしても、これらの同じ染料が同じポリマー基材中に一緒に配合されるとき、蛍光染料間の相溶性の問題によって、得られる物品において、UV光耐久性が不良となることがある。

20

【 0 0 2 0 】

Burnsに与えられた米国特許第5,672,643号、第5,674,622号、第5,754,337号及び第5,920,429号のような技術は、オレンジ色調又は赤色調のペリレンイミド染料を黄緑色の蛍光染料と配合することによって、蛍光黄色物品を作することを提案している。しかしながら、前記物品の耐久性は考察されていない。

【 0 0 2 1 】

第三の可能なアプローチは、ポリマー基材が、非蛍光染料と蛍光染料との配合物を含むアプローチである。同じポリマー基材中に複数種の蛍光染料が存在する場合の上記問題は、このオプションでも起こる。その問題は、蛍光染料と非蛍光染料との間の化学的相違が典型的により大きいので、はるかに困難なものになり得ると考えられる。更に、非蛍光染料は、蛍光染料の蛍光特性を妨げる場合があり、その結果として、シートの明るさが劇的に低減する場合がある。非蛍光染料は、蛍光染料の全体的な蛍光を消すことができる。

30

【 0 0 2 2 】

したがって、現在の技術状態では、この着色法の問題に関する解決法も必要とされている。典型的には、前記物品の供給者は、蛍光物品の最終使用者に着色法標準を指図することによってこの着色法の問題を解決できない。その代わりに、最終使用者は、典型的には、蛍光物品の製造者に着色法を指図し、その結果として、染料供給者は染料の色の利用可能性を限定する。例えば、蛍光公道標識の究極の最終使用者であると考えられる公的機関が、しばしば、前記標識に関する色及び/又は耐久性の標準を規定する。

40

【 0 0 2 3 】

同じ物品内において耐光性及び着色法遵守 (coloration compliance) という2つの基本的な問題に対処しようとする、それらの問題はますます困難なものになることが理解される。しかしながら、それらの問題に対する実行可能な解決法は、同じ物品において両方のタイプの問題をうまく処理しようとする場合、より有益である。

【 0 0 2 4 】

発明の要旨

本発明にしたがって、目標とする着色法のニーズを実現するために操作できる蛍光着色

50

法を達成し、それと同時に、向上した蛍光色耐光性及び長期の屋外曝露後に起きるチョーキング及び曇りに対する抵抗性を有する物品が提供される。本発明は、多重層アプローチを用いる。例えばフィルムのような少なくとも2つの層が、順々に重ねて提供される。各層は染料又は顔料を含む。多くの用途では、多重層は、それぞれ、蛍光染料を含む。層の一つは、優れた蛍光色安定性を示す。好ましくは、その層は、別の層上を被覆している層である。環境的観点から考えると、組合された染色層によって示される着色法は、所定の標準によって規定される目標着色法に合うように必要とされる着色法パラメーターを提供する。

【0025】

本発明の一般的な目的は、色が安定していて、所望の着色を達成している物品又は物品、及び前記物品又は物品を調製する方法を提供することにある。

10

本発明の面では、所望の着色値 (coloration value) を達成し、様々な気象条件下を含む外部又は屋外での使用に極めて良く適合する耐久属性を示す改良蛍光着色物品が提供される。

【0026】

本発明の別の面では、交通安全及び情報伝達のための標識を製造する場合に使用するのに適している改良蛍光着色再帰反射性シートが提供される。

本発明の別の面では、警告矢印及び踏切標識などのような交通警告信号のための、前記タイプの標識に望ましい着色を提供する光に安定な蛍光黄色再帰反射性シートが提供できる。

20

【0027】

本発明の別の面では、光に安定で、屋外使用の標識が遭遇するような過酷な環境条件下で長期に使用するのに十分に丈夫である蛍光システムにおけるアクリルポリマー基材のような耐候性ポリマーを用いるためのアプローチを提供する。

【0028】

本発明の別の面では、提供される物品は、単独では不適當であるが、一緒にすると、耐光性で適当に着色された物品を創出するのに適する多重層から構成されている。

本発明の別の面では、積層フィルムシートが単独で用いられるときではなく、積層フィルムシートが組合されるときに適当な耐久性及び着色を有する再帰反射性シートのために蛍光着色を示す積層フィルムシートを提供する。

30

【0029】

本発明の別の面では、シートを単独で用いるときではなく、シートを組合せたときに、適当な耐久性及び着色を有する再帰反射性シートのための蛍光黄色着色を提供する積層フィルムシートを提供する。

【0030】

本発明の別の面は、単一層を選択することによっては達成されない、組合されたフィルムシートの強化された蛍光及び色の安定である。

本発明の別の面は、染料を配合せずに、利用可能な蛍光色の範囲を広くする能力である。

【0031】

本発明の別の面は、物品構造中に蛍光アクリル層を組み込んでいる。

40

本発明の他の面、目的及び利点は、本発明の好ましい態様に関する以下の説明から理解される。本発明に関連情報は添付の図面に示してある。

【0032】

以下の説明の過程で、添付の図面を参照する。

好ましい態様の説明

本発明は、優れた耐光性及び目標蛍光着色パラメーターを提供する、多重フィルム層を有する蛍光シートに関する。本発明の様々な態様は図面で示してある。各場合において、蛍光染料を有する上層ポリマーは、前記上層と組合せる着色属性を有するポリマー基材の下層と組合せて、目標着色及び長期屋外曝露後の優れた蛍光色安定性を提供する。

50

【 0 0 3 3 】

図 1 は、21 で示してある多重層フィルムシートを図示している。このシート材料は、再帰反射性形態で具体化される。上層 22 及び下層 23 が認められる。各層は、染料、好ましくは蛍光染料を含む。この態様では、染色された下層 23 それ自体は再帰反射性要素を有する。

【 0 0 3 4 】

他の態様では、この態様で示されているような再帰反射性要素は、未染色又は透明であることができる。例えば、図 1 A では、コーナーキューブを型押し又は形成するのに適する透明なポリマーから作製される再帰反射性層 23 a が提供してある。この配置では、染色されたポリマーの多重層は、分離した上層 22 a 及び下層 22 b であり、そのどちらも反射要素を有していない。

10

【 0 0 3 5 】

下層 23 又は層 23 a は、この層の背面上に配置されたマイクロプリズム再帰反射性要素を多数有する。これらの再帰反射性要素は、当業において公知であり、Hoopman に与えられた米国特許第 4, 588, 258 号及び Appledorn に与えられた米国特許第 4, 775, 219 号のような上記引例で説明されている。このプリズム構造は、例えば、Rowland に与えられた米国特許第 3, 810, 804 号及び Pricone に与えられた米国特許第 4, 486, 363 号及び第 4, 601, 861 号にしたがって製造できる。任意の適当な方法及び装置を用いて、下層 23 又は層 23 a 上にマイクロプリズム再帰反射性要素 24 を形成でき、又は前記の層上に前記のマイクロプリズム再帰反射性要素 24 を提供できる。

20

【 0 0 3 6 】

マイクロプリズム要素 24 によって提供される再帰反射特性は、図 1 及び図 1 A において矢印で示されている光のパターンで図示してある。図を単純化するために、3 次元反射の 2 つの次元のみを図示してある。この単純化された光パターンは、物品によって二度反射された入射ビームが平行な反射ビームを提供することを示している。

【 0 0 3 7 】

図 2 は、同様な再帰反射性多重層フィルムを示している。この態様は、キャップ層又はカバー層 25 が加えられている。それは、ポリマー上層の劣化、例えばポリマーそれ自体のチョーキング、曇り、クラッキング又は黄変を防止するために、UV スクリーニングを高める必要があるときに加えられる。適当なキャップ層又はカバー層 25 は、蛍光着色剤の耐久性を高め、また、耐引っかき性及び落書き防御性 (graffiti protection) も高めることができる。そのようなキャップ層又はカバー層は、標識などの前面にとって望ましい他の特性、例えば露抵抗性 (dew resistance) 及び / 又は印刷容易性を有するように選択できる。

30

【 0 0 3 8 】

典型的には、例えば従来の装置により熱及び / 又は圧力を施用することによって、層と一緒に貼合せる。本発明による多重層フィルムシートの特有なニーズ又は要求にしたがって、任意の結束層を、層間に施用できると考えられる。貼合せ用接着剤は、特有な構造又は最終使用のニーズにとって必要と考えられる程度まで含有させることができると考えられる。含有させるときは常に、任意の前記結束層 (単数又は複数) は、本発明による多重層蛍光物品が指向される特性が有意に損なわれないように、選択すべきである。

40

【 0 0 3 9 】

完成した薄層状又は多重層状の構造が、内部表面上で所望の表示を有するように、層の 1 つ以上の表面を、所望の表示で事前印刷できる。前記のことは米国特許第 5, 213, 872 号及び第 5, 310, 436 号で開示されている。これらの系列物品の他のバリエーションは、本発明による物品に関して注目される再帰反射性シート又は他の別の構造配置の技術に精通している当業者には明らかである。

【 0 0 4 0 】

そのような他の構造配置の一つが図 3 に示してある。この図は、密閉レンズ型再帰反射性シート物品中に本発明をどのように組み込むことができるかを図示している。密閉レン

50

ズ型再帰反射性シートは、当業において公知であり、この点に関しては、Palmquistに与えられた米国特許第2,407,680号が既に教示している。この技術は、平坦で透明なカバーフィルムを有するシート構造中に埋め込まれたガラス微小球のようなレンズを組み込むことができる。図3の態様では、ガラス微小球26は下層23中に埋め込まれる。公知の技術にしたがって、鏡面状反射性層27が提供される；例えば、それは真空蒸着されたアルミニウムであることができる。この密閉レンズ型構造の再帰反射性は、上層22、下層23を通して、微小球の中及び微小球を通過し、媒体28中及び媒体28を通過し、そしてまた戻って行くという単純化された二次元の矢印で表された光ビーム経路によって示される。

【0041】

一緒に貼合されたこの上層22及び下層23と、ビーズ26及び下層を結合させるための透明な接着剤層とを有することもできる。この場合、図3では、ビーズは、下層23がビーズの頂部に埋め込まれるように接着剤中に埋め込まれる。

【0042】

図4は、本発明を、封入レンズ型再帰反射性物品中にどのように組み込むことができるかを示している。封入レンズ型シート再帰反射特性及び封入レンズ型シート再帰反射性構造は当業において公知である。ガラス微小球のようなレンズの単一層は、結合層中に部分的に埋め込まれ、前記レンズが密閉されたセル内に封入されるように、フィルムで結合層をシールする。図示された態様では、ガラス微小球31は結合層32中に埋め込まれる。下層23は、レンズを密閉するように、結合層をシールする。図示してあるレンズ31は、それら自体が反射面33を有していて、図4に示してある矢印の光路によって示されているパターンにしたがう反射を提供する。

【0043】

本発明による蛍光物品は複数のポリマー基材を含む。蛍光染料は、上層及び下層の一つ又は両方の中に含まれる。好ましくは、蛍光染料は、上層22のポリマー基材中及び下層23のポリマー基材中に含まれる。典型的な物品では、各分離層中に存在する染料は異なる。それにより、染料を同じポリマー基材中に物理的に配置する必要も無く、特有な用途のために必要とされる蛍光色を示す多重層フィルムを提供するという本発明の特徴を助長される。

【0044】

基材ポリマーは変えることができる。その例としては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチロール、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂から形成されたポリマー、ポリアリレート、及びそれらのコポリマー及びそれらの組合せが挙げられる。上層、下層及び任意のキャップ層は異なるポリマーであることができる。

【0045】

上層は、ポリカーボネート、アクリルポリマー、ポリアリレート、及びそれらのコポリマー及びそれらの組合せを含むポリマーである。本発明の好ましい面では、上層ポリマーは、優れた蛍光色安定性を提供することが認められているポリカーボネートから形成される。アクリル樹脂も好適であって、特定のアクリル樹脂及び蛍光染料を適当に選択すれば、極めて良好な耐候性が提供される。下層は、ラミネートに対して優れた蛍光色安定性を付与する必要は無く、苛酷な環境下での屋外曝露からラミネートを保護するタイプであることができる。好ましい下層ポリマーとしては、アクリルポリマー、ポリスチレン及びポリ塩化ビニルが挙げられる。アクリルポリマーは、図1に示してあるような下層中にマイクロプリズム要素が形成されるときに、下層として特に好ましい。

【0046】

ポリアリレートと他の基材タイプを含むポリマー及び含まれる成分は、それぞれ、2000年11月9日に出願された我々の係属中の米国特許出願第09/710,510号及び第09/710,560号で更に詳細に考察している。これらの開示は、その内容を本願明細書に引用したものとする。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

他の一般的に公知の成分を、上層及び下層のいずれか又は双方に含有させることができる。これらの成分は、UV吸収体及びHALS成分である。いずれか又は双方の一つ以上を、任意の所定のポリマー基材中に含有させることができる。

【 0 0 4 8 】

ポリマー基材は、層の重量を基準として実質的な%を占める。ポリマー成分は、各ポリマー基材を構成している配合物の約90重量%～約99.99重量%であり、好ましくは約95重量%～約99重量%である。各染料は、各基材配合物の総重量を基準として約0.001重量%～約1.5重量%、好ましくは約0.02重量%～約1.0重量%のレベルで存在する。存在する場合、UV吸収体は、ポリマー基材配合物の総重量を基準として、約0.1重量%～約5重量%、好ましくは約0.3重量%～約3重量%のレベルで提供する。HALS成分が存在する場合は、各ポリマー基材を構成している配合物の総重量を基準として、約0.1重量%～約2重量%、好ましくは約0.3重量%～約1.5重量%である。

10

【 0 0 4 9 】

アクリル基材が提供される場合、一般的に好ましくは、アクリル樹脂を配合して、耐衝撃性改良剤又は内部滑剤などのような性能向上剤の量を最少にする。前記添加剤が存在する場合、蛍光染料を選択するとき、起こり得る悪い相互作用に注意を払わなければならない。また、存在するアクリルモノマーの量が最少化されると、有用であるとも考えられる。いかなる特定の理論からも束縛されずに、現時点では、前記の性能向上剤又は残留モノマーは、アクリル基材における蛍光着色剤に悪い影響を及ぼすことがあり、それにより、光、主としてUV光に曝露されたときに、蛍光の劣化が潜在的に促進されることが考えられる。この効果は、湿気、熱サイクル及び紫外線と組合されたときに高まると現在考えられている。ポリメチルメタクリレートは好ましいアクリル樹脂である。これらの目的に応答する特有なアクリル樹脂は、Cyro Industriesから“ZKV-001E”という商標で市販されている。他の樹脂としては、Atofinaから市販されているAtoglass PSR-9がある。

20

【 0 0 5 0 】

好ましくは、着色は、蛍光染料によって、上層及び下層のそれぞれで提供される。この場合、染料としては、ベンゾキサンテン、ベンゾチアジン、ペリレンイミド、チオキサンテン、チオインジゴイド、ナフタルイミド及びクマリンが挙げられる。蛍光色の物品を創出するために本発明にしたがって、フィルムと、異なる着色特性を有する染料とを組合せると、有用であることを見出した。前記の組合せは、確かな現実の又は認識される工業的ニーズを満たすように個別に考えて行うことができる。

30

【 0 0 5 1 】

蛍光黄色ラミネートを創出するためには、ベンゾチアジンタイプ及びベンゾキサンテンタイプの染料が、本発明による上層成分内に含有させるのに特に適することを見出した。上層のための特に好ましい染料は、蛍光黄緑色染料である。Day Glo Color Corporationから“Huron Yellow”及び“Lumofast Yellow”という商標で市販されている染料が含まれる。詳しくは、“Huron Yellow D-417”及び“Lumofast Yellow D-150”が含まれる。複数のバージョンが存在し得る。本発明にしたがって上層のポリマー基材内に含有させる場合、前記染料は昼間でも優れた輝度を示す。染料は、基材配合物の総重量を基準として、約0.02重量%～約1.5重量%、好ましくは約0.03%～約1.3重量%用いることができる。蛍光染料の充填重量は、シートの厚さ、及び特有な最終使用にとって望ましい色密度によって決まる。例えば、再帰反射性物品では、この蛍光染料が、物品の再帰反射機能を有意に損なわないように十分に明澄であるべきであることが、一般的に要求される。

40

【 0 0 5 2 】

本発明の物品で特有な用途が見出される染料の別の組は、ペリレンイミド染料である。極めて有用な蛍光着色及び色度は、BASFから“Lumogen”という商標で市販されているペリレンイミド染料を用いるときに、多重層物品の文脈内で提供される。例えば、“Lumoge

50

n F Orange 240 ” 及び “ Lumogen F Red 300 ” が挙げられる。下層に前記染料と、上層にベンゾチアジン又はベンゾキサンテン黄緑色染料とを組合せると、蛍光黄色シートに関する工業標準を十分に満たす着色及び色度が得られる。

【 0 0 5 3 】

下層用の染料の他の例としては、他の蛍光オレンジ色及び / 又は蛍光赤色が挙げられる。オレンジ色チオキサンテン染料は、Day Glo Color Corporationから市販されているMarigold Orange D-315である。蛍光黄色以外の他の色は、様々な着色調節によって達成できる。例えば、黄緑色は、上層にDay Gloから市販されているベンゾキサンテン “ Lumofast Yellow D-150 ” 及び下層にDay Gloから市販されているベンゾチアジン染料である “ Huron Yellow D-417 ” を用いて達成できる。別の染料は、BASFから市販されている “ Lumogen F Yellow 170 ” である。蛍光青色染料及び蛍光緑色染料も用いることができる。

10

【 0 0 5 4 】

層中にUV吸収体を含有させると、蛍光染料成分の劣化を遅延又は防止できると考えられる。特に、適当なベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、及びオキサリアニリドは、蛍光染料の退色を遅延させ、蛍光耐久性を向上させることができるUV吸収体であると考えられる。

【 0 0 5 5 】

ベンゾトリアゾールUV吸収体は、蛍光着色されたポリカーボネート基材システム内で、特に、本発明の多重層物品の上層において有用である。ベンゾチアジン染料と良好な相溶性を示すUV吸収体は、前記染料がポリマー基材層内に混和される場合には有用である。市販のベンゾトリアゾールUV吸収体としては、例えば、Ciba-Geigyから “ Tinuvin 234 ” という商標で市販されている2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 - メチル - 1 - ヘニルエチル) フェノール ; 及びCiba-Geigyから “ Tinuvin 1577 ” という商標で市販されている2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 (ヘキシル) オキシフェノールが挙げられる。

20

【 0 0 5 6 】

市販のベンゾフェノンUV吸収体としては、Great Lakes Chemical Corporationから “ Lowilite 22 ” という商標で市販されている2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、BASFから “ Uvinul 3049 ” という商標で市販されている2 , 2 - ジヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシベンゾフェノン ; 及びBASFから “ Uvinul 3050 ” という商標で市販されている2 , 2 ' , 2 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノンが挙げられる。これらのベンゾフェノンタイプのUV吸収体は、蛍光着色アクリル基材には特に有用である。

30

【 0 0 5 7 】

オキサリアニリドUV吸収体としては、例えば、Clariantから “ Sanduvor VSU ” という商標で市販されている2 - エチル , 2 ' - エトキシ - オキサリアニリドである。他のオキサリアニリドUV吸収体も市販されている。当業者は、多くの他のUV吸収体が存在していて、本発明で用いるのに好適であり得ることを認めている。

【 0 0 5 8 】

一般的に、ヒンダードアミン光安定剤 (HALS) は、蛍光染料の退色を遅延させるのに有用であることを見出した。約1500以上の分子量を有するオリゴマー又はポリマーHALS化合物は、向上した蛍光耐久性を提供する。UV吸収体とHALS化合物とを組合せると、一般的に、更に、退色を防止し、色耐久性を向上させるのに役立つ。特に好適なHALS化合物は、Great Lakes Chemicalから “ Lowilite 62 ” という商標で又はCiba-Geigyから “ Tinuvin 622 ” という商標で市販されているオリゴマーヒンダードアミン化合物である。

40

【 0 0 5 9 】

HALS化合物としては : コハク酸ジメチルポリマーが挙げられ、更に、Ciba Specialty Additivesから “ Tinuvin 622 ” として市販されている4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノール ; Ciba Specialty AdditivesからChimassorb 944という商標で市販されているポリ [[6 - [(1 , 1 , 3 , 3 , - テトラメチルブ

50

チル)アミノ]-s-トリアジン-2,4-ジイル][[(2,2,6,6,-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]] ; Ciba Specialty Additivesから市販されていて、ポリ[[6-1,1,3,3,-テトラメチルブチル]アミノ]-s-トリアジン-2,4-ジイル][[(2,2,6,6,-テトラメチル-4-ピペリジイル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジイル)]イミノ]]と、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケートとの配合物である“Tinuvin 791” ; Clariantから市販されている“Hostavin N30”が挙げられる。当業者は、多くの他のヒンダードアミン光安定剤が存在していて、本発明で用いるのに好適であり得ることを認めている。

10

【0060】

提供される場合、カバー層又はキャップ層は、UVスクリーニングを提供し、上層を含むポリカーボネートのポリマー劣化を防止する。ポリマー劣化の防止とは、ポリカーボネートそれ自体のチョーキング、クラッキング又は黄変による色のくすみを遅延させることを含む。カバー層又はキャップ層は、層中に混和されている紫外線吸収化合物(一種又は複数種)を有する紫外線スクリーニング層を提供することによって、物品の蛍光耐久性を更に高めることもできる。別法として、キャップ層又はカバー層は、それ自体が紫外線の吸収体であるポリマーを含むことができる。ポリアリレート基材は、この点において、上記したように好適である。

【0061】

20

本発明は、所望の色を有する耐久的な蛍光物品を提供する。好ましい配置では、2つの異なる着色された蛍光フィルムは、一つの耐久的な蛍光物品を創出する。各前記フィルムは、蛍光染料を含み、ポリマー基材内に任意のUV添加剤を含むことができる。上層は、優れた蛍光色安定性を有する着色された蛍光フィルムであり、下層は、任意の満足の行くタイプの着色された蛍光フィルムである。それらの層を一緒に結合させると、所望の蛍光色を得る。各色単独で、必要とされる蛍光着色を提供する必要は無い。下層の蛍光安定性が、上層のそれと同じある必要が無い理由の一つは、上層の蛍光カラーフィルムそれ自体が、図7及び図17に示してあるように有害なUV光及び有意量の可視光を遮断するように機能するからである。

【0062】

30

分離したポリマー基材内で各染料を用いることによって、2つの染料の配合に起因すると予期される任意の悪い相互作用が排除される。本発明にしたがって上層と下層とを組合せることにより、染料製造者から市販されている蛍光色とは異なるように調整できる蛍光黄色のような色を有し優れた耐光性の蛍光物品が提供される。単一フィルムそれぞれ単独ではこれらの特性を達成できない。

【0063】

蛍光黄色再帰反射性シートが、特有の用途で、例えば極めて目立つ公道用又は警告用の標識で必要とされる場合、好ましい態様では、そのいずれの層も単独ではこのタイプの標識を提供するには適していないと考えられる2つの層を組合せる。この好ましい配置では、上層は、ベンゾチアジン染料又はベンゾキサンテン染料を有するポリカーボネート基材又はアクリル基材であり、下層は、ペリレンイミド染料を有するアクリル基材である。単一の物品として組み立てられる場合、必要とされる色度を有する高度に耐久的で適当に着色された標識物品が提供される。

40

【0064】

蛍光黄色ラミネート用の上層としてポリカーボネートを用いることの利点の一つは、アクリル樹脂を下層として用いるときの物品の全体的な耐衝撃性を向上させることである。アクリルポリマーは、典型的には、耐衝撃性を殆ど有していない脆弱なポリマーである。一方、ポリカーボネートポリマーは、高度な耐衝撃性を有する非常に強いポリマーである。上層としてポリカーボネートを用いることによって、より高度の強度及び耐衝撃性が、得られる蛍光ラミネートに対して付与される。

50

【 0 0 6 5 】

更に、本発明を用いて、図 1 に記載してある蛍光マイクロプリズムシートを創出する場合、下層としてアクリルポリマーを用いることの一つの利点は、ポリカーボネートのような他のポリマーに比べて、より低いガラス転移温度を有する点である。したがって、マイクロプリズム要素は、アクリル下層中により容易に形成できる。

【 0 0 6 6 】

上層 2 2、下層 2 3、及びキャップ層 2 5（提供された場合）の厚さは、作製される特有な物品にしたがっていくぶん変えることができる。典型的には、上層は、約 2 ミル～約 2 0 ミル（0 . 0 5 mm～0 . 5 mm）、更に典型的には約 3 ミル～約 1 0 ミル（0 . 0 7 5 mm～0 . 2 5 mm）の厚さを有する。典型的な下層は、約 2 ミル～約 2 0 ミル（0 . 0 5 mm～0 . 5 mm）、更に典型的には約 3 ミル～約 1 0 ミル（0 . 0 7 5 mm～0 . 2 5 mm）の厚さを有する。キャップ層が含まれる場合、その厚さは、約 1 ミル～約 1 0 ミル（0 . 0 2 5 mm～0 . 2 5 mm）、及び典型的には約 2 ミル～約 4 ミル（0 . 0 5 mm～0 . 1 0 0 mm）である。

【 0 0 6 7 】

以下、実施例を掲げて本発明を図示及び説明する。これらの実施例で用いたフィルムは、3つの加熱ゾーンを有する実験室用Killion一軸スクリュウ押出機、又はBrabenderミキサーを用いて作製した。一軸スクリュウ押出機のセットアップでは、指定されたポリマー樹脂と、指定された染料と、及びUV光安定剤及び/又はHALSのような他の添加剤との混合物を押出して、厚さ約 6 ミル（0 . 1 5 mm）のフィルムにした。例えば、アクリル基材フィルムでは、温度ゾーンは、典型的には 4 9 0 ° F、4 6 0 ° F 及び 4 4 0 ° F に設定した。ポリカーボネートフィルムでは、温度ゾーンは、典型的には 5 3 0 ° F、5 4 0 ° F 及び 5 5 0 ° F に設定した。押出機のスクリュウ速度は 2 7 r p m であった。ミキサーを用いた場合、その装置は、C. W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer であった。材料は、ポリマー樹脂と他の成分とを熔融混合することによって配合し、次に、加熱された平圧印刷機を用いて約 6 ミル（0 . 1 5 0 mm）のフィルムに変えた。混合温度は特有のポリマー樹脂にしたがって約 2 2 0 ～約 2 7 0 であり、混合速度は約 3 ～6 分の混合時間中 1 0 0 r p m であった。このようにして調製された異なるフィルムを、Cheminstruments から市販されている Hot Roll Laminator M を用いて約 1 8 5 で、一緒に積層した。

【 0 0 6 8 】

実施例

実施例 1

アクリル樹脂（Acrylite Plus ZK-V-001E、Cyroの商標）と、ベンゾキサンテン蛍光染料（Lumofast Yellow D-150、Day Gloの商標）0 . 8 重量%と、UV吸収体（Lowilite 2、Great Lakes Chemicalの商標）1 . 0 重量%と、及びHALS（Lowilite 62、Great Lakes Chemicalの商標）0 . 5 重量%とを配合することによって、ポリメチルメタクリレートの上層フィルムを調製した。この単一層P M M Aをサンプル 1 - 1 とした。

【 0 0 6 9 】

ポリカーボネート樹脂（Calibre 303EP、Dow Chemicalの商標）と、ベンゾチアジン蛍光染料（Huron Yellow D-417、Day Gloの商標）0 . 0 6 重量%とを配合することによって、ポリカーボネート基材下層フィルムを作製した。この単一ポリカーボネート（P C）フィルムをサンプル 1 - 2 - 1 とした。サンプル 1 - 2 - 2 は、サンプル 1 - 2 - 1 上サンプル 1 - 1 の多重フィルムラミネートであった。

【 0 0 7 0 】

サンプル 1 - 2 - 1 と同じポリカーボネート樹脂から、Huron Yellow D-417蛍光染料0 . 0 5 重量%及びUV吸収体（Tinuvin 1577、Ciba-Geigyの商標）1 . 5 重量%を用いて、別のP C下層フィルムを調製した。このサンプルはサンプル 1 - 3 - 1 とした。サンプル 1 - 3 - 2 は、サンプル 1 - 3 - 1 上に積層されたサンプル 1 - 1 の多重層フィルムであった。

【 0 0 7 1 】

同じポリカーボネート樹脂を用いて、今度は、Huron Yellow D-417蛍光染料 0 . 0 5 重量%、Tinuvin 1577 U V 吸収体 1 重量% 及び H A L S 成分 (Tinuvin 6227、Ciba-Geigyの商標) 0 . 3 重量%と組合せて、更なる P C 下層フィルムを調製した。このサンプルをサンプル 1 - 4 - 1 とした。サンプル 1 - 4 - 2 は、このサンプル 1 - 4 - 1 フィルム上に積層されたサンプル 1 - 1 P M M A フィルムであった。

【 0 0 7 2 】

別の P C 下層フィルムを調製した。それは、ポリカーボネート樹脂 (Calibre-302、Dow Chemicalの商標)、Huron Yellow D-417 0 . 0 8 重量%、及び H A L S 成分 (Tinuvin 622) 0 . 3 重量% から構成されていた。このサンプルはサンプル 1 - 5 - 1 とした。サンプル 1 - 5 - 2 は、フィルムサンプル 1 - 5 - 1 上フィルムサンプル 1 - 1 の積層であった。

【 0 0 7 3 】

上記のように命名した 5 つの単一層のそれぞれ及び 4 つの二層のそれぞれを積層したフィルムのそれぞれに関して促進耐候性試験を実施した。各サンプルは、キセノンアークで促進される「ウェザロメーター」中に配置し、HunterLab LS-6000 比色計を用いて、定期的に色を測定することによって退色量をモニターした。その機器では、D 6 5 光源、観察角 2 ° 及び 0 / 4 5 幾何学的形態を用い、全ての色測定値を、C I E 1 9 3 1 標準表色系に基づいて記録した。退色及び色ずれの程度を決めるために、色ずれ度 E^* 対人工屋外曝露時間を測定した。小さな色ずれ E^* 値、例えば約 2 又は 3 E^* 単位の色ずれは、ヒトの眼がかるうじて検出できる色ずれである。キセノンアーク耐候性試験に用いられる試験法は、A S T M G 2 6 - 9 0 , S e c t i o n 1 . 3 . 1 に概説してある。硼珪酸ガラス内フィルター及び外フィルターを用い、放射照度レベルは、3 4 0 n m において 0 . 3 5 W / m² に設定した。

【 0 0 7 4 】

C I E L A B 色差 E^* に関する結果を記録した。ある種の単層及び二層のフィルムに関する、3 つの異なる促進屋外曝露時間における、すなわち 5 0 0 時間、1 0 0 0 時間及び 1 5 0 0 時間における E^* 値を測定した。それらのデータは表 1 に示してある。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

表 I

サンプル	フィルム構造	所定の時間 (時) 暴露された サンプルの ΔE^*		
		500	1000	1500
1 - 1	単一PMMAフィルム	23.04	21.45	21.63
1 - 2 - 1	単一PCフィルム	9.89	12.26	11.96
1 - 2 - 2	PMMA/PC 2層	3.36	2.48	4.89
1 - 3 - 1	単一PCフィルム	8.04	10.74	12.64
1 - 3 - 2	PMMA/PC 2層	4.51	3.90	6.89
1 - 4 - 1	単一PCフィルム	5.27	8.76	5.62
1 - 4 - 2	PMMA/PC 2層	5.03	4.05	7.84
1 - 5 - 1	単一PCフィルム	4.54	11.48	11.47
1 - 5 - 2	PMMA/PC 2層	2.77	3.00	3.99

【 0 0 7 6 】

表 1 のデータは、単一フィルム成分に関して大きな色ずれが認められたことを示している。二層フィルムは、独立した単一層フィルムと比較した場合、蛍光特性に関して改良された耐久性を示した。それは、単一 P C フィルム 1 - 2 - 1 及び P M M A / P C 二層フィルム 1 - 2 - 2 に関して、促進屋外曝露時間に対して E^* をプロットしている図 8 で認

めることができる。同じタイプのプロットは、フィルム 1 - 3 - 1 及び二層 PMMA / PC フィルム 1 - 3 - 2 に関して図 9 に示してある。図 10 には、単一 PC フィルム 1 - 4 - 1 及び二層 PMMA / PC フィルム 1 - 4 - 2 に関する表 1 のデータをプロットしてある。図 11 には、単一 PC フィルム 1 - 5 - 1 及び二層 PMMA / PC フィルム 1 - 5 - 2 に関する屋外曝露データをプロットしてあり、屋外曝露による影響は、この二層フィルムでは特に最小である。これらのデータは、多重フィルム層構造の E^* 値を単一層フィルム成分と比較すると、多重フィルム層アプローチを用いる場合、蛍光及び色の耐久性が実質的に向上することを証明している。

【0077】

実施例 2

アクリル樹脂 (Acrylite Plus ZK-V-001E、Cyroの商標) に対して、Day Gloから市販されているLumofast Yellow 3G蛍光染料 0.8 重量%を混和し組合せることによって、単一層ポリメチルメタクリレートフィルム基材を調製した。それをサンプル 2 - 1 とした。また、Huron Yellow D-417 蛍光染料 0.05 重量%及びTinuvin 1577 UV 吸収体 1.5 重量%を用いてDow ChemicalのCalibre 303EPペレットから、単一ポリカーボネート基材フィルムを調製した。これをサンプル 2 - 2 とした。サンプル 2 - 3 は、サンプル 2 - 2 上に積層されたサンプル 2 - 1 の二層 PMMA / PC フィルムであった。

【0078】

試験を行って、これらの 3 つのフィルムサンプルの色度及び“Y%”を測定した。その結果は表 2 に示してある。

【0079】

【表 2】

表II

サンプル	フィルム構造	X	Y	Z %
2 - 1	単一PMMAフィルム	0.3706	0.5034	94.15
2 - 2	単一PCフィルム	0.4220	0.5050	82.53
2 - 3	PMMA/PC 2層	0.4152	0.5254	89.62

【0080】

CIE “x” 及び “y” の色度座標は、当技術分野において用いられる認識されている色標準によって、これらのフィルムを比較するのに有用である。前記座標は、工業の色度必要条件を満たす目標蛍光黄緑色の座標と比較することができる。蛍光黄緑色に関するこれらの色座標は：(0.387, 0.610), (0.460, 0.540), (0.421, 0.486) 及び (0.368, 0.539) である。

【0081】

図 5 は、工業で要求される蛍光黄緑色の上記 “x” 及び “y” の色座標によって規定されたカラーボックスのプロットを示している。この規定されたカラーボックス内の色度座標 (“x” 及び “y”) を示すフィルムは、一般的に許容可能であると考えることができる。

【0082】

“Y%” 座標は、三次元であり、図 5 の二次元ボックスの 2 つの寸法の上に投影するように視覚化できる。一般的に、“Y%” が大きければ大きいほど、蛍光度が大きいことを示しており、したがって、本発明の文脈ではより好ましい。“y” 値は総輝度因子である。“y” 値は、光を発光感覚へと転換する眼の効率によって重みが付けられる表面から放射している光の量 (普通のヒトの観察者によって視覚的に感知可能である電磁放射力) に関する標準的な尺度である。“Y%” は、標本の総輝度の、同じ条件下で発光され観察された完全拡散体の総輝度に対する割合であると規定される。

【0083】

図 5 から、単一 PMMA フィルムは、蛍光黄緑色カラーボックスの “x” 及び “y” 座

10

20

30

40

50

標内に入らず、単一PCフィルムは前記カラーボックス内の境界線近くであることが分かる。驚くべきことに、許容不可能な又はかるうじて許容可能な“x”及び“y”座標を有するこれら2つのフィルムから作製された二層フィルムは、目標とする“x”及び“y”座標内にはるかに容易に入る二層フィルムを提供する。x値は、二層フィルムを構成している2つのフィルムの“x”値の単なる平均ではないことが興味深い。更に驚くべきことに、“y”値は、それぞれ一つの層のそれよりも高く、それは、屋外曝露中に、必要とされるカラーボックス内側の色を維持するために重要である。例えば、単一PCフィルムの場合、屋外曝露時の小さな色ずれによって、このフィルムの色は、必要なカラーボックスの外側の色になってしまう。

【0084】

“Y%”パラメーターに関して、二層フィルムは、好ましい値を有したままの蛍光黄緑色の退色を提供する。二層フィルムの“Y%”は、個々のフィルムの2つの“Y%”値の平均に比べて大きい。

【0085】

実施例3

公知の型押し技術を用いて図1に一般的に図示してある構造を提供することによって、実施例2のフィルムを、再帰反射性道路標識シートに変えた。この型押し技術では、複数のマイクロプリズムコーナークューブ要素を、蛍光フィルムの背面中に直接形成した。次に、繰り返しセルパターンで型押しされたフィルムに対して白色バックングフィルムを結合させることによって完成再帰反射性シートを作製した。完成再帰反射性シートの色座標(“x”, “y”)及び発光因子(“Y%”)の値は、表3に示してある。比較するために、市販されている蛍光黄緑色物品の“x”、“y”及び“Y%”も示してある。この場合特に興味深いのは、二色層PMMA/PC物品に関する“Y%”値である。その“Y%”は、前記物品が含有しているいずれかのカラーフィルムに比べて、より高く、また、個々のフィルムに比べて、市販の物品により近い。

【0086】

【表3】

表III

再帰反射性シートの種類	X	Y	Z%
Avery Dennison T-7513 蛍光黄緑色	0.4076	0.5641	92.94
3M 3983 蛍光黄緑色	0.4069	0.5704	95.28
PMMA単一色フィルム	0.3404	0.5260	85.95
PC単一色フィルム	0.4302	0.5417	83.9
PMMA/PC 2色層	0.4067	0.5433	89.75

【0087】

表3の“x”及び“y”の値は、図6にプロットしてあり、図5の同じ工業標準蛍光黄緑色カラーボックスも一緒に図示してある。無比較物品の座標は、図5における同じフィルムの座標に比べて、図6ではいくぶん異なっている。これは、生フィルムによって示された座標と再帰反射性道路標識へと変えられたフィルムによって示された座標との間の予期される色ずれを示している。表3及び図6から分かるように、本発明による二色層物品は、このタイプの物品で達成しようとしている標準と考えることができる現在市販されている物品に近い色度及び“Y%”値を有する。二層物品を構成している単一層物品のいずれの層も、それ単独では、所望の色及び“Y%”の座標を有する蛍光黄緑色再帰反射性シートを達成するには不適當であると考えられる。こりらの単一蛍光黄緑色PMMA層又はPC層のいずれかから作製された再帰反射性シートの色度は、この物品に所望の目標を提供する現存の物品の色度からはかなりかけ離れている。

【0088】

実施例4

同じ蛍光染料を用いて、すなわちHuron Yellow D-417を0.06重量%用いて、2つの単一層フィルムを調製した。ポリマー基材の1つはポリカーボネートCalibre 303-EPであり、他のポリマーは、Cyro Acrylite Plus ZK-V-001Eから作られたアクリル基材であった。着色されたポリメチルメタクリレートは、ほんの200時間の促進屋外曝露の後に過剰な退色を示した。 E^* は36.70であり、ホストであるアクリル基材における蛍光染料の耐光性が極めて不良であったことを示している。この結果に反して、同じベンゾチアジン染料は、ポリカーボネート樹脂においてはるかに良好な耐光性を示し、ポリカーボネート樹脂は、この蛍光染料用の好適なホストであることが分かった。ポリカーボネートフィルムに関して、促進エージング200時間では、 E^* はわずか2.55であり、500時間では、9.89であり、1000時間では12.26であった。

10

【0089】

実施例5

厚さ6ミルのポリメチルメタクリレートフィルムを調製した。前記フィルムは、Lumofast Yellow D150染料を0.8重量%、Lowlite 22 UV吸収体を1.0重量%、及びLowlite 62 HALS成分を0.5重量%含有していた。光透過率データを記録した。そのデータは光透過曲線として図7にプロットしてある。460nm未満の光の殆ど全てが、染料及びUV吸収体が存在していたが故に前記フィルムによって遮断されたことが注目される。本実施例は、蛍光黄緑色PMMMAフィルムが、他の蛍光着色されたフィルムのための強力な光遮断物であることを示しており、本発明による上層としてのその有効性を示している。

20

【0090】

実施例6

蛍光黄緑色上層フィルムは、実施例1のサンプル1-1と同じ配合物を用いて調製した。このポリメチルメタクリレートフィルムをサンプル4-1とした。アクリル樹脂ペレット(Atohaas V0-45, Atohaasの商標)を、オレンジ色の蛍光チオキサンテン染料、すなわちMarigold Orange D-315(Day Gloの商標)0.25重量%、Tinuvin 234 UV吸収体1重量%及びTinuvin T-144 UV吸収体と配合することによって、蛍光オレンジ色PMMMA下層フィルムを作った。このサンプルをサンプル4-2-1とした。二層物品は、サンプル4-2-1フィルム上にサンプル4-1フィルムを積層することによって調製した。このサンプルはサンプル4-2-2とした。

30

【0091】

別のオレンジ色下層フィルムをPMMMA基材で調製した。アクリル樹脂はPlexiglas PS R-9(Atofinaの商標)であり、それと一緒に、BASFから市販されているペリレンイミド蛍光染料、すなわちLumogen F Orange 240を0.2重量%及びLumogen F Red 300を0.025重量%用いた。これをサンプル4-3-1とした。サンプル4-3-1下層上にサンプル4-1上層を積層することによって二層フィルムを調製した。これをサンプル4-3-2とした。

【0092】

これらの単一層フィルムのそれぞれ、及び二層物品の両方の層を、一般的に実施例1にしたがう促進エージングに曝露した。その結果は表4に記録してある。

40

【0093】

【表 4】

表IV

サンプル	フィルム構造	所定の時間（時）暴露された サンプルの ΔE^*		
		500	1000	1500
4-1	単一PMMA FYG フィルム	23.04	21.45	21.63
4-2-1	単一 VO-45 FO フィルム	25.4	31.32	36.94
4-2-2	PMMA FYG/VO-45 FO 2層	10.06	22.33	24.38
4-3-1	単一 PSR-9 FO フィルム	5.79	11.82	25.75
4-3-2	PMMA FYG/PSR-9 FO 2層	3.23	2.51	6.71

10

【0094】

単一層PMMA FYG フィルムに関するキセノンアーク耐候性試験から得られた E^* は、実質的に常に悪かった。単一層サンプル4-2-1は常に不良であり、単一層サンプル4-3-1は、長時間の耐候性試験に耐えられなかった。しかしながら、二層物品では、より良好な結果が得られ、サンプル4-3-2は特に有効であった。図12は、VO-45 FOフィルムを含む2つのサンプルに関する表4の結果をプロットしている。図13は、PSR-9 FOフィルム含有物品に関する結果をプロットしている。

【0095】

実施例7

20

QUV促進耐候性試験を、2つの異なる二層フィルム構造に関して行った。QUVとは、ポリマーサンプルがUV光下に曝露される促進耐候性試験機である。試験で用いた光ランプは、340nmの光を放射した。用いた条件はASTM G 53-88に基づいていた。

【0096】

フィルム構造の一つは、PMMA/PC二層物品、すなわち実施例1のサンプル1-3-2であった。他のサンプルは、実施例6のサンプル4-3-2、すなわちMMA FYG/PSR-9 FO二層物品であった。耐候性試験の結果は非常に良好であった。サンプル1-3-2は、促進曝露時間200時間で E^* が0.83であり、1500時間では1.63であり、3000時間では3.23であった。サンプル4-3-2物品では、200時間における E^* は1.27であり、1500時間では3.8であり、3000時間では3.56であった。これら値の全てが、光曝露に対する優れた耐久性を示唆している。

30

【0097】

実施例8

多重フィルム層を有する蛍光黄色シートを調製する。上層は、Cyroから市販されているAcrylite Plus ZK-V-001Eと、Day Gloから市販されているLumofast Yellow D1501を0.8重量%と、UV吸収体を1重量%と、及びHALS成分を0.5重量%とから作られたアクリル基材である。下層は、Cyroから市販されているAcrylite Plus Exp-140と、Lumogen F Orange 240 (BASFから市販されているペリレン染料) 0.3重量%とから作られたアクリル基材である。所望ならば、Lowlite 22, Tinuvin 234, 及びTinuvinから選択されるPUV吸収体を加える。必要であれば、Lowlite 62及びTinuvin 770から選択されるHALS成分も加えることができる。

40

【0098】

実施例9

多重フィルム層を有する別の蛍光黄色シートを調製する。上層は、Cyroから市販されているAcrylite Plus EXP-140と、BASFから市販されているLumogen F Orange 240を0.16重量%とから作られたアクリル基材である。下層は、Acrylite Plus EXP-140と、BASFから市販されているLumogen F Yellowを0.3重量%とから作られたアクリル基材である。所望ならば、Tinuvin 234, Tinuvin P, Uvinul 3049, 及びLowlite 22から選択される

50

UV吸収体を加える。必要であれば、HALS成分、典型的にはLowlite 22, Tinuvin 770, 及びTinuvin 622も加えることができる。

【0099】

実施例10

多重フィルム層を有する蛍光黄緑色シートを調製する。上層は、日本国のUnitikaから市販されているU-Polymer U-6000と、Day Gloから市販されているLumofast Yellow 3Gを0.8重量%とから作られたポリアリレートを含むポリマーブレンド基材である。UV添加剤は必要無い。下層は、ポリカーボネートと、Huron Yellow D417を0.05%とから作られたポリカーボネート基材である。UV添加剤は必要無い。

【0100】

実施例11

ポリカーボネートペレット(Makrolon 3108, Bayerの商標)と、ベンゾチアジン蛍光染料(Huron Yellow D-417, Day Gloの商標)0.09重量%と、更に一緒に、ベンゾトリアゾールUV光吸収体(Tinuvin 1577, Ciba Geigyの商標)1.5重量%を配合することによって、ポリカーボネート基材の蛍光黄緑色上層フィルムを調製した。この単層PCをサンプル5-1とした。

【0101】

蛍光オレンジ色ポリメチルメタクリレート下層フィルムは、アクリル樹脂(PSR-9, Aut ofinaの商標)と、ペリレンイミド蛍光染料(Lumogen F Orange 240, BASFの商標)0.175重量%とを配合することによって、作った。この単層PMMAFilmをサンプル5-2-1とした。サンプル5-2-2は、サンプル5-2-1上サンプル5-1の多重フィルムラミネートであった。

【0102】

別のオレンジ色PMMAFilmを、サンプル5-2-1と同じアクリル樹脂と、Lumogen F Orange 240蛍光染料を0.136重量%と、及びLumogen F Red 300(ペリレンイミド染料、BASFの商標)0.0025重量%とから調製した。これはサンプル5-3-1とした。サンプル5-3-2は、サンプル5-3-1上に積層されたサンプル5-1の多重層フィルムであった。

【0103】

試験を実施して、これら5つのフィルムサンプルについて色度及び“Y%”を測定した。その結果を表5に示す。

【0104】

【表5】

表V

サンプル	フィルム構造	X	Y	Z%
5-1	単層FYG PCフィルム	0.4352	0.5205	87.17
5-2-1	単層F0アクリルフィルム	0.4806	0.4183	71.80
5-2-2	サンプル5-1と5-2-1の積層フィルム	0.5118	0.4685	64.35
5-3-1	単層F0アクリルフィルム	0.4822	0.4096	69.35
5-3-2	サンプル5-1と5-2-1の積層フィルム	0.5165	0.4689	63.73

【0105】

CIE “x” 及び “y” 色の色度座標は、工業において用いられ認識されている色標準とこれらのフィルムを比較するのに有用である。それらは、工業の色度必要条件を満たす目標蛍光黄色の色度座標と比較できる。蛍光黄色に関する色座標は：(0.479, 0.520), (0.446, 0.483), (0.512, 0.421) 及び (0.557, 0.442) である。色規格限界(Color specification limitations)は、官報Vol. 67, No. 147, 49569で公開されている2002年7月のFHW Aの最終規則制定において

10

20

30

40

50

規定されている。

【 0 1 0 6 】

図 1 4 は、上記したこれらの “ x ” 及び “ y ” 色座標によって規定される工業で要求される蛍光黄色カラーボックスのプロットが示してある。この規定されたカラーボックス内の色度座標 (“ x ” 及び “ y ”) を示すフィルムは、一般的に許容可能であると考えることができる。

【 0 1 0 7 】

“ Y % ” 座標は、三次元であり、図 1 4 の二次元カラーボックスの 2 つの寸法の上に投影するように視覚化できる。一般的に、“ Y % ” 値が大きければ大きいほど、蛍光度が大きいことを示しており、したがって、本発明の文脈ではより好ましい。“ Y % ” 値は、既に説明したように総輝度率である。

【 0 1 0 8 】

図 1 4 から、単一 P C フィルム及び単一アクリルフィルムは、蛍光黄緑色カラーボックスの “ x ” 及び “ y ” 座標内に入らなかったことは明らかである。また、このプロットは、所望の蛍光黄緑色が、蛍光黄緑色フィルムと蛍光オレンジ色又はオレンジ色 / 赤色フィルムの 2 つの組合せによって達成されたことも明確に示している。驚くべきことに、許容不可能な “ x ” 及び “ y ” 座標を有するこれら単一のフィルムから作製された二層フィルムの双方は、目標とする “ x ” 及び “ y ” 座標内に容易に入る二層フィルムを提供した。それぞれの x 値は、明確に、二層フィルムを構成している 2 つのフィルムの “ x ” 値の単なる平均ではないことが興味深い。

【 0 1 0 9 】

実施例 1 2

アクリル樹脂、すなわち、その中に、Day Gloから市販されているベンゾキサンテン蛍光染料であるLumofast Yellow D-150が 0 . 6 重量 % 混和されているPSR-9樹脂ペレットを組合せることによって、単一層黄緑色ポリメチルメタクリレートフィルム基材を調製した。これをサンプル 6 - 1 とした。次に、蛍光オレンジ色アクリルフィルムである別の P M M A 基材フィルムを、PSR-9と、Lumogen F Orange 240を 0 . 1 2 3 重量 % と、及びLumogen F Red 300ペリレンイミド染料を 0 . 0 0 5 重量 % とから調製した。これはサンプル 6 - 2 とした。サンプル 6 - 3 は、サンプル 6 - 2 上に積層されたサンプル 6 - 1 の二層 P M M A / P M M A フィルムであった。

【 0 1 1 0 】

試験を行って、これらの 3 つのフィルムサンプルに関して色度及び “ Y % ” を測定した。その結果は表 6 に示してあり、図 1 5 にはそのプロットが示してある。

【 0 1 1 1 】

【表 6】

表VI

サンプル	フィルム構造	色度座標		
		x	y	Y %
6 - 1	単一FYGアクリルフィルム	0.3625	0.4926	92.15
6 - 2	単一P0アクリルフィルム	0.4855	0.4044	66.53
6 - 3	サンプル2-1と2-2 の積層フィルム	0.4951	0.4557	65.55

【 0 1 1 2 】

C I E “ x ” 及び “ y ” 色度座標を用いて、実施例 1 2 に示した色標準とこれらのフィルムを比較した。2 つの単一 P M M A フィルムのそれぞれは、蛍光黄色カラーボックスの座標内に入っていなかったが、これらの P M M A フィルムから成る 2 つのフィルムの組合せたものは、蛍光黄色カラーボックスの座標内にはっきりと入っていたことはこれらのデータから明らかである。驚くべきことに、P M M A / P M M A フィルムの “ x ” 値は、その各フィルムの “ x ” 値の単なる平均ではない。

【 0 1 1 3 】

実施例 1 3

公知の型押し技術を用いて図 1 に一般的に示してあるような構造を提供することによって、実施例 1 1 及び実施例 1 2 の二層フィルムを、再帰反射性道路標識シートにした。この型押しプロセスでは、複数のマイクロプリズムコーナークューブ要素を、下層フィルムの背面中に直接形成した。次に、白色のバックングフィルムを、繰り返しセルパターンを有する型押しフィルムに結合させることによって完成再帰反射性シートを作製した。

【 0 1 1 4 】

完成再帰反射性シートの色座標（“ x ”，“ y ”）及び輝度率（“ Y % ”）の値は、図 7 に示してあり、それをプロットしたグラフが図 1 6 である。サンプル 7 - 1 は、サンプル 5 - 2 - 2 P C / P M M A フィルムから作られた再帰反射性シートである。サンプル 7 - 2 は、サンプル 5 - 3 - 2 P C / P M M A フィルムから作られる。サンプル 7 - 3 は、サンプル P M M A / P M M A フィルムから作られる。

【 0 1 1 5 】

【表 7】

表VII

サンプル	再帰反射性シートタイプ	x	y	Y %
7 - 1	サンプル5-2-2フィルムをベースとする完成再帰反射性シート	0.5206	0.4718	76.28
7 - 2	サンプル5-3-2フィルムをベースとする完成再帰反射性シート	0.5280	0.4644	76.29
7 - 3	サンプル5-3フィルムをベースとする完成再帰反射性シート	0.5205	0.4454	73.00

【 0 1 1 6 】

図 1 6 は表 7 の “ x ” 及び “ y ” の値をプロットしたものであり、図 1 4 及び 1 5 の同じ工業標準の蛍光黄色カラーボックスと関連している。その座標は、所望の蛍光黄色を有する再帰反射性シートが、本実施例の二層化された再帰反射性フィルムのそれぞれによって、達成されたことを明確に示している。

【 0 1 1 7 】

実施例 1 4

本実施例は、上層が蛍光黄緑色ポリカーボネートである実施例 1 3 にしたがって作られた蛍光黄色再帰反射性シートの耐久性を示している。下層は、蛍光オレンジ色アクリルフィルムであった。サンプル 8 - 1 は、蛍光黄緑色ポリカーボネートの上に加えられたキャップ層を有する再帰反射性シートサンプル 7 - 2 である。本実施例で用いられたキャップ層は、“ HBL-002 ” の商標で Mitsubishi Rayon Corp. から市販されているアクリル 3 ミルフィルムであった。

【 0 1 1 8 】

サンプル 8 - 1 に関して促進耐候性試験を実施した。前記サンプルを、キセノンアークで促進された「ウェザロメーター」中に配置し、0 / 4 5 形態の Hunter Lab LS-6000 比色計による通常の色測定によって退色量をモニターした。C I E L A B 色差 E^* に関する結果を記録し、促進耐候性試験前に取られた初期の色の示度と、一定の耐候性試験時間における色の示度とを比較した。記録された E^* は、従来からの変色の測定法である。

E^* が小さければ小さいほど、変色は小さく、耐久性が大きい。この促進エージング試験の結果は、表 8 に記録してある。表 8 の耐候性試験の結果は、得られる蛍光再帰反射性シートが極めて良好な耐久性を有していることを示している。

【 0 1 1 9 】

【表 8】

表VIII

サンプル	フィルム構造	所定の時間（時）暴露された サンプルの ΔE^*		
		500	1000	1500
8-1	HBL 002/PC/PMMA	4.26	4.07	6.94

【0120】

実施例 15

ポリカーボネートフィルムを調製した。前記フィルムは蛍光黄緑色染料を含有していた。光透過データを記録した。それらをプロットして光透過曲線として図 17 に示してある。蛍光黄緑色染料は 510 nm 以下の光を吸収することが注目される。したがって、蛍光黄緑色染料は、UV 光（280 nm ~ 380 nm と既定される）及び多くの可視光（380 nm ~ 780 nm と既定される）を遮断する。本実施例では、蛍光黄緑色上層フィルムが、下層内の蛍光着色フィルムを含む他の蛍光着色フィルムのための強力な光遮断物であることが示されており、また本発明にしたがう上層としてのその有効性が示されている。また、本実施例では、このタイプの上層の有利な追加のスクリーニング特性により、下層中へと、色耐久性の観点からは比較的不安定であると考えられる多くの蛍光染料を混和することも示されている。

【0121】

説明してきた本発明の態様は、本発明原理のいくつかの用途の例示であることが理解される。本発明の精神及び範囲から逸脱せずに、当業者は、多くの改良を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0122】

【図 1】蛍光染料を含む上層、及び着色剤と、その中に形成された再帰反射性要素とを有する下層を示している多重着色フィルム層を有する蛍光シートの横断面図である。

【図 1A】透明なマイクロプリズム再帰反射性要素上にある、多重着色フィルム層を有する蛍光シートの横断面図である。

【図 2】多重フィルム層を有し外部補助保護層を含む蛍光シートの横断面図である。

【図 3】多重フィルム層を有する蛍光シートが密閉レンズ型構造上に配置されている本発明の密閉レンズ型再帰反射性シート材料態様の横断面図である。

【図 4】多重フィルム層を有する蛍光シートが封入レンズ型構造上に配置されている本発明の封入レンズ型再帰反射性シート材料態様の横断面図である。

【図 5】目標蛍光黄緑色値に関する、フィルム構造用の CIE 1931 標準表色系に基づく「x」及び「y」色度値のプロットである。

【図 6】目標蛍光黄緑色値の上層に関する、再帰反射性シートタイプ用の CIE 1931 標準表色系に基づく「x」及び「y」色度値のプロットである。

【図 7】本発明によるフィルム成分の遮光性を図示している蛍光黄緑色アクリルの光透過曲線である。

【図 8】特有なフィルムと、蛍光ポリマー基材上層を有する特有なフィルムとに関する様々な曝露効果を図示している、促進屋外曝露時間又は人工屋外曝露時間に対する色ずれ度のプロットである。

【図 9】特有なフィルムと、UV 吸収体を含む下層フィルムを有する蛍光ポリマー基材上層を有する特有なフィルムとに関する様々な曝露効果を図示している、促進屋外曝露時間又は人工屋外曝露時間に対する色ずれ度のプロットである。

【図 10】特有なフィルムと、下層が UV 吸収体及び HALS 成分を含む蛍光ポリマー基材上層を有する特有なフィルムとに関する様々な曝露効果を図示している、促進老化時間又は人工老化時間に対する色ずれ度のプロットである。

【図 11】特有なフィルムと、下層が HALS 成分を含む蛍光ポリマー基材上層を有する

特有なフィルムとに関する様々な曝露効果を図示している、促進老化時間又は人工老化時間に対する色ずれ度のプロットである。

【図 1 2】単一層黄緑色蛍光アクリルフィルムに関する、ならびにオレンジ染料を含むポリマー基材上に前記フィルムを上層として有するシートに関する、促進老化時間又は人工老化時間に対する色ずれ度のプロットである。

【図 1 3】単一層黄緑色蛍光アクリルフィルムに関する、ならびに図 1 2 とは異なるオレンジ染料を含むポリマー基材上に前記フィルムを上層として有するシートに関する、促進老化時間又は人工老化時間に対する色ずれ度のプロットである。

【図 1 4】目標蛍光黄色値に関する、フィルムの「x」及び「y」色度値のプロットである。

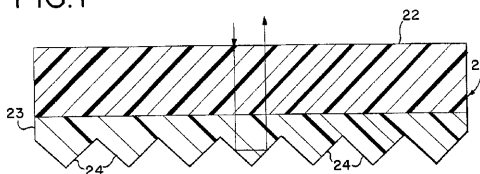
10

【図 1 5】目標蛍光黄色値に関する、フィルムの「x」及び「y」色度値のプロットである。

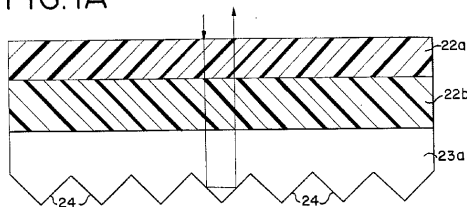
【図 1 6】目標蛍光黄色値に関する、再帰反射性フィルムの「x」及び「y」色度値のプロットである。

【図 1 7】本発明によるフィルム成分の遮光性を図示している蛍光黄緑色ポリカーボネートの光透過曲線である。

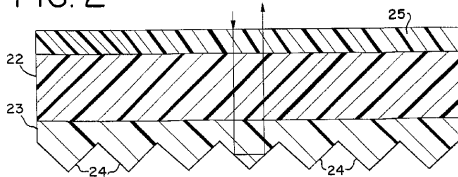
【図 1】
FIG.1



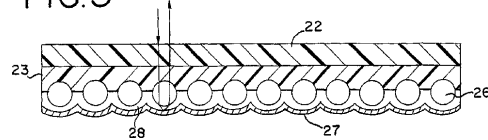
【図 1 A】
FIG.1A



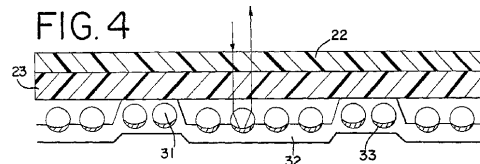
【図 2】
FIG. 2



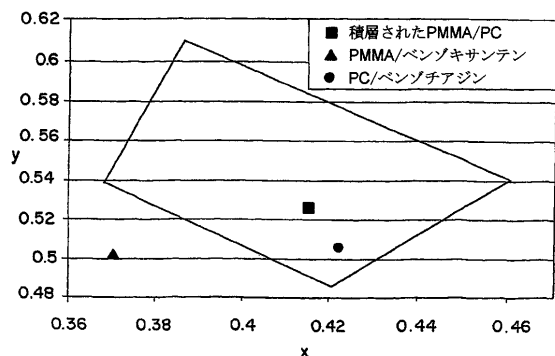
【図 3】
FIG.3



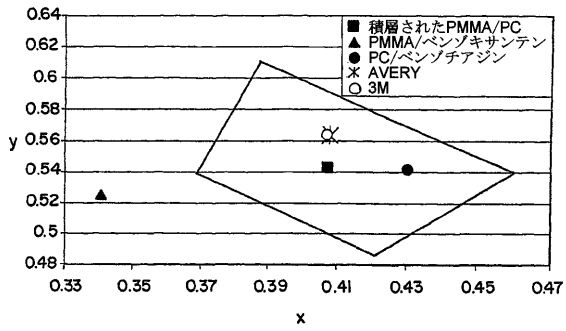
【図 4】
FIG.4



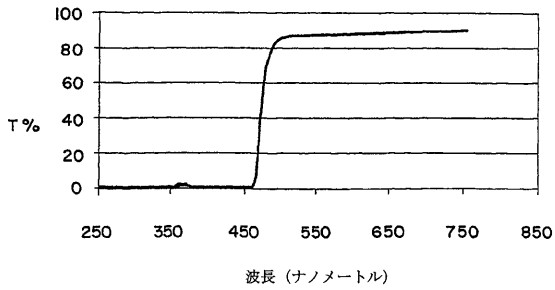
【図 5】



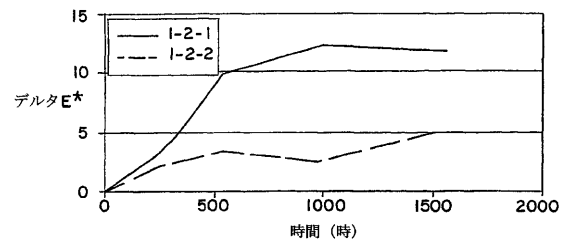
【図 6】



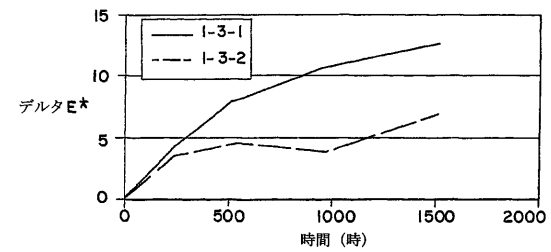
【図 7】



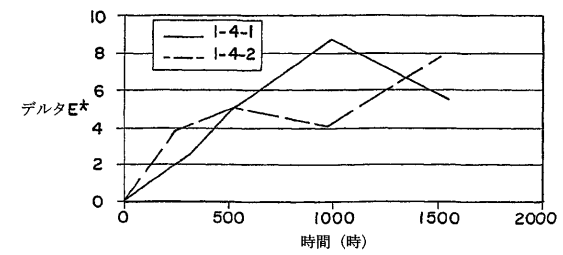
【図 8】



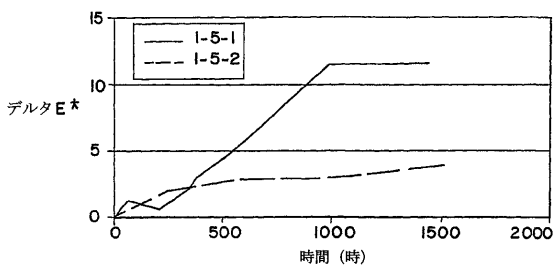
【図 9】



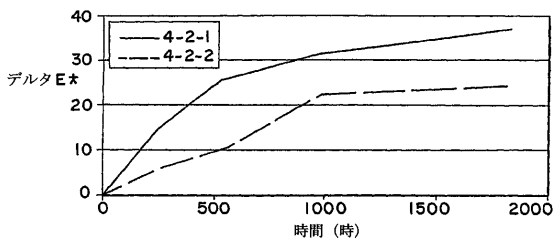
【図 10】



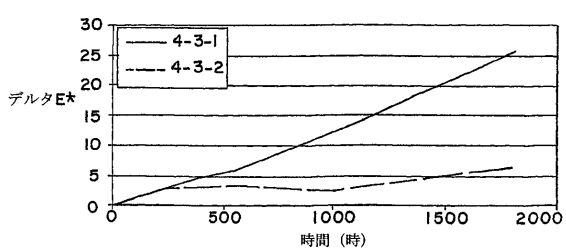
【図 11】



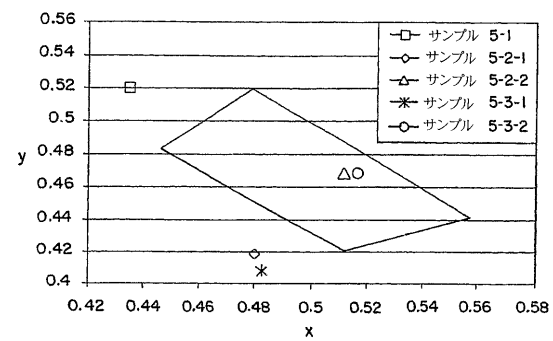
【図 12】



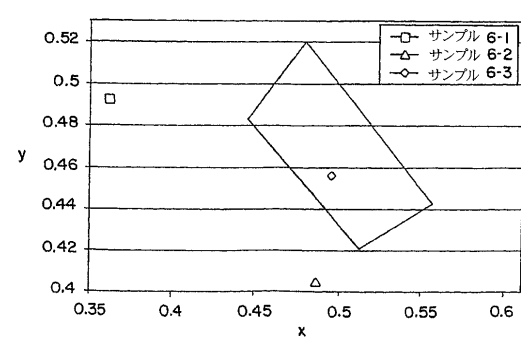
【図 13】



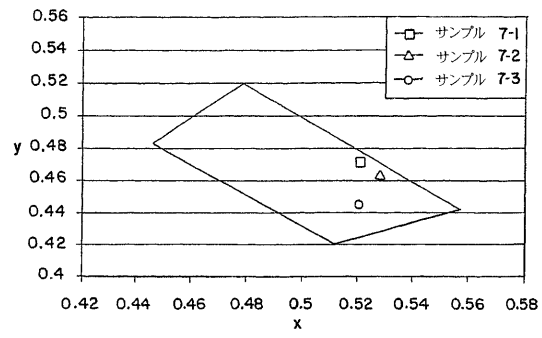
【図 14】



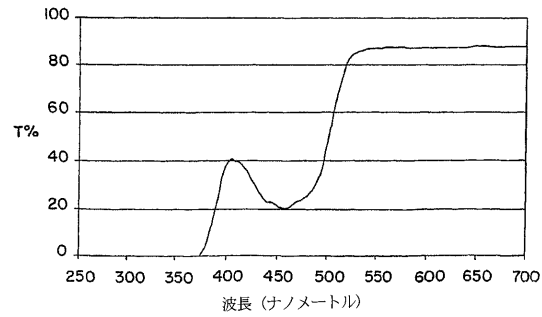
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ウェイ, グァン - ジュエ

アメリカ合衆国イリノイ州 60015, ディアフィールド, スワロー・ストリート 838

(72)発明者 ブォーニ, ドリュー・ジェイ

アメリカ合衆国イリノイ州 60622, シカゴ, ウェスト・チェスナット・ストリート 1503

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開平02-016042(JP, A)

特開平09-031369(JP, A)

特開平04-055474(JP, A)

特開2001-174809(JP, A)

特開2001-092393(JP, A)

特表2006-528249(JP, A)

英国特許出願公開第02300596(GB, A)

特表2006-528248(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00