(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3623506号

(P3623506)

(45)発行日　平成17年2月23日(2005.2.23)　(24)登録日　平成16年12月3日(2004.12.3)

(51)Int.Cl.[7]　F I

G02B　5/124　G02B　5/124

B32B　3/30　B32B　3/30

請求項の数 11　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-512197

(86)(22)出願日　平成6年10月20日(1994.10.20)

(65)公表番号　特表平9-504622

(43)公表日　平成9年5月6日(1997.5.6)

(86)国際出願番号　PCT/US1994/011943

(87)国際公開番号　WO1995/011466

(87)国際公開日　平成7年4月27日(1995.4.27)

審査請求日　平成13年10月19日(2001.10.19)

(31)優先権主張番号　08/139,433

(32)優先日　平成5年10月20日(1993.10.20)

(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者

ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー

アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター（番地なし）

(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】再帰反射物品及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

弾性率が７×10^8パスカル未満である光透過性高分子材料を含有している本体層を含んでなる本体部と；

前記本体部の第一面から突出している複数のキューブコーナー要素であって、弾性率が16×10^8パスカルを超える光透過性高分子材料を含んでいるキューブコーナー要素とを含んでなる再帰反射物品。

【請求項２】

前記本体部が、厚さが０～150μｍの範囲であって、弾性率が16×10^8パスカルを超える光透過性高分子材料から構成されるランド層を含む請求の範囲第１項に記載の再帰反射物品。

【請求項３】

前記ランド層の厚さが１～100μｍの範囲である請求の範囲第２項に記載の再帰反射物品。

【請求項４】

前記キューブコーナー要素及び前記ランド層が、弾性率が18×10^8パスカルであるポリマーを含んでなる請求の範囲第２項又は第３項に記載の再帰反射物品。

【請求項５】

前記本体層の厚さが２０～1000μｍであり、そして前記キューブコーナー要素の高さが６０～180μｍの範囲である請求の範囲第１項～第４項のいずれか１項に記載の再帰反射物

品。
【請求項６】
前記キューブコーナー要素が弾性率が18×10^8パスカルを超える光透過性高分子材料を含んでなり、そして前記本体層が弾性率が5×10^8パスカル未満である光透過性高分子材料を含有している請求の範囲第１項に記載の再帰反射物品。
【請求項７】
前記キューブコーナー要素が弾性率が20×10^8パスカルを超える光透過性高分子材料を含んでなり、そして前記本体層が弾性率が3×10^8パスカル未満である光透過性高分子材料を含有している請求の範囲第１項～第６項のいずれか１項に記載の再帰反射物品。
【請求項８】
前記本体層が、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）、ポリ（エチレン－コ－ビニルアセテート）、アイオノマーエチレン共重合体及び脂肪族ウレタンからなる群から選択されるポリマーを含んでなり、そして前記キューブコーナー要素が、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート及び架橋アクリレートからなる群から選択されるポリマーを含有している請求の範囲第１項～第７項のいずれか１項に記載の再帰反射物品。
【請求項９】
前記本体層がポリ（エチレン－コ－アクリル酸）又はポリ（エチレン－コ－メタクリル酸）を含んでなり、そして前記キューブコーナー要素がポリカーボネートを含有する請求の範囲第１項～第８項のいずれか１項に記載の再帰反射物品。
【請求項１０】
（ａ）弾性率が16×10^8パスカルを超える光透過性材料から複数のキューブコーナー要素を形成する工程と、
（ｂ）弾性率が7×10^8パスカル未満である光透過性材料を含有する本体層を前記複数のキューブコーナー要素に固定する工程とを含んでなる再帰反射物品の製造方法。
【請求項１１】
弾性率が16×10^8パスカルを超える光透過性材料からランド層を形成する工程と、
前記ランド層を前記キューブコーナー要素に対して、前記ランド層が前記キューブコーナー要素と前記本体層との間に配置されるように固定する工程とをさらに含んでなる請求の範囲第10項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
技術分野
本発明は、可撓性キューブコーナー再帰反射シート材料に関し、さらに詳しく述べると、キューブコーナー要素で高弾性率ポリマーを使用し、本体部で低弾性率ポリマーを使用した可撓性キューブコーナー再帰反射シート材料に関する。
発明の背景
再帰反射シート材料は、入射光をその発生源の方向に再び導くことができる性質を有する。この独特の性質を有することから、再帰反射シート材料は種々の物品に広く用いられるようになった。再帰反射シート材料は、平らな非可撓性物品、例えば道路標識及びバリケードに頻繁に使用されるが、シート材料を凹凸面や可撓性面に使用することが必要となることがよくある。例えば、再帰反射シート材料をトラックトレーラーの側面に付着させることがあり、この場合にはシート材料を波形物や突起したリベット上を越えて設ける必要があり、またシート材料を道路作業者の安全ベスト等の可撓性基材に接着させることがある。シート材料の下地の表面が凹凸していたり可撓性であったりする場合には、再帰反射シート材料は、追従性と可撓性が良好であるが再帰反射性能の低下をきたさないことが望ましい。
再帰反射シート材料には、ビーズ添加シート材料とキューブコーナーシート材料の実質的に２種類ある。ビーズ添加シート材料では、複数のガラス又はセラミック微小球を用いて入射光を再帰反射する。微小球は互いに分離しており、したがってシート材料の屈曲能には大きな影響を及ぼさない。一方、キューブコーナーシート材料は、典型的には多数の硬

質相互接続キューブコーナー要素を用いて入射光を再帰反射する。屈曲中、キューブコーナー要素の形状は変形した状態となり、再帰反射能が損失することがある。したがって、キューブコーナーシート材料の構成により、シート材料が追従又は屈曲でき且つ十分な再帰反射能を維持できる度合いが制限される。これらの制限を減少させたり無くしたりするために、研究者は、屈曲又は追従させた後でも良好な再帰反射性を示すキューブコーナーシート材料を製造するために数多くの種々の手法を試みた。これらの種々の手法が、米国特許第3,684,348号、第3,924,929号、第3,992,080号、第4,555,161号、第4,576,850号、第4,668,558号、第4,582,885号、第5,177,304号及び第5,189,553号並びに英国特許GB2,245,219Aに開示されている。

米国特許第3,684,348号は、本体部から突出した多数のキューブコーナー構成物を備えた再帰反射シート材料を開示している。キューブコーナー構成物と本体部とは、実質的に透明な合成プラスチック樹脂から形成されるが、その際別個に形成され、複合構造体として互いに結合されている。種々の形状物の表面に取付け且つその表面に合わせて賦形するのを容易にするために、本体部が可撓性であることができると開示されている。

米国特許第3,924,929号は、相互接続隔壁によりセルに分離された多数の三面プリズム状再帰反射単位を含有するキューブコーナー再帰反射シート材料を開示している。多数の再帰反射シート材料単位は、ポリエステル又はポリ塩化ビニルウエブ等の可撓性裏地（バッキング）に結合させることができる。再帰反射シート材料単位は、裏地上に、可撓性物品が２つの隣接縁に沿ってどちらかの方向に巻いたり、折り曲げたりできるように配置する。

米国特許第3,992,080号は、延伸したときに良好な再帰反射が得られる再帰反射シート材料を開示している。このシート材料は、一方の面に多数の微細なキューブコーナー構成物を有する透明可撓性合成樹脂からなる第一ストリップを含んでなる。キューブコーナー構成物は、緩和状態にあるときに第一ストリップよりも長さが小さい可撓性裏地材料からなる第二ストリップに結合されている。この第一ストリップは、キューブコーナー構成物が第二ストリップに隣接して配置される状態で結合されている。この複合再帰反射シート材料は、緩和状態ではひだとなるが、支持体表面上で延伸してひだのついた状態を無くすことができる。この構成により、シート材料をキューブコーナー構成物の変形を回避しながら延伸できることが開示されている。

米国特許第4,555,161号は、シート材料を広範な用途にあわせることができる高度な可撓性を有する再帰反射シート材料を開示している。この再帰反射シート材料は、可撓性合成プラスチックシート材料を含んでなる基材シートと；同一の外延長さの可撓性透明合成プラスチックを含んでなるカバーシートと；前記基材シートとカバーシートとの間に配置されている多数の再帰反射フィルム片とを含んでなる。これらのフィルム片は所定のパターンでアレイとして配置されており、シートはフィルム片間及びそれらの周囲の領域で互いに結合されて、フィルム片を収容した多数の離散したセルを形成している。フィルム片の各々の一部分は、シート材料に再帰反射性を付与する小さな複数のキューブコーナー構成物を形成している。

米国特許第4,576,850号、第4,582,885号及び第4,668,558号は、良好な可撓性及び寸法安定性を有する再帰反射キューブコーナーシート材料を開示している。この再帰反射シート材料は、（１）１つもしくはそれ以上の炭素環及び／又は複素環基を含有する一価又は多価成分からなる複数のハードセグメントと、（２）一価又は多価成分からなる複数のソフトセグメントからなる架橋ポリマーから形成されている。ハードセグメントの成分は主転移温度が250°Kを超え、ソフトセグメントの成分はガラス転移温度が250°K未満であり、平均分子量が約500～5000である。

米国特許第5,117,304号は、光学的に透明な脂肪族ポリウレタンポリマー系の可撓性再帰反射シート材料を開示している。この再帰反射シート材料は、ランドと、ランド上に要素アレイを含んでなる。式－〔－Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｈ）－C_6H_{10}－Ｎ（Ｈ）Ｃ（Ｏ）－〕－で表される複数の硬質鎖状セグメントを有する再帰反射要素に脂肪族ポリウレタンポリマーを使用することにより、シート材料に可撓性を付与している。

米国特許第5,189,553号は、曲げ用途に適当である再帰反射キューブコーナーシートを開示している。このシートは、シートが曲げられている間に張力がかかるように設計されている外表面と、シートが曲げられている間に圧縮されるように設計されている内表面とを有している。シート中立曲げアクセス領域は、外表面及び内表面に対して、シートが曲げられている間に応力や変形が実質的にない中立曲げアクセスが存在するように位置される。また、このシートは、表面を意図的に中立曲げアクセスに隣接して位置させた複数の反射キューブコーナー要素を備えている。このシート材料では、一定の曲率半径に対する再帰反射性能が高められることが開示されている。

英国特許GB2,245,219Aは、透明合成樹脂からなる比較的可撓性の本体部材を含んでなる可撓性再帰反射シート材料を開示している。この可撓性本体部材は、第一面と第二面とを有しており、第一面が平面であり、第二面は接近して配置した再帰反射ミクロプリズムを上に位置させている。本体部材は、第一面から微小球のベースまでの厚さが5.08～25.4μmである。ミクロプリズムは、高さが25.4～254μmである。接着性塗膜が第二面のミクロプリズムの一部分の上に配置されており、そして可撓性裏地部材が第二面上に広がっており、接着性塗膜によりミクロプリズムに結合されている。

上記で説明した特許は、可撓性再帰反射キューブコーナーシート材料を提供するための多種多様な構成を開示しているが、開示されている構成の一部は、その構成が比較的複雑である。他のものは、典型的な再帰反射シート材料よりも複雑ではないが、比較的高価な高分子材料を使用していたり、高度に屈曲させたり追従させたりしたときの再帰反射率が限定されたりしており、即ち、シート材料を屈曲させたり追従させた後に良好な再帰反射性を得るにはどのようにしたらよいか十分に教示していない。

発明の概要

本発明は、可撓性キューブコーナー再帰反射シート材料を提供するための新規な手法を提供する。本発明のシート材料は、従来技術による可撓性キューブコーナー再帰反射シート材料の一部と比較して構成が比較的簡単であり、且つ高度の再帰反射率を維持しながら非常に大きく屈曲させたり追従させたりすることができる。また、このシート材料は、比較的安価なポリマーから製造できる。簡単に述べると、本発明のキューブコーナー再帰反射シート材料は、弾性率が７×10^8パスカル未満である光透過性高分子材料を含有している本体層を含んでなる本体部と；前記本体部の第一面から突出している複数のキューブコーナー要素であって、弾性率が16×10^8パスカルを超える光透過性高分子材料を含んでなるキューブコーナー要素とを含んでなる。

本発明は、公知のキューブコーナー再帰反射シート材料とは、キューブコーナー要素を高弾性率高分子材料から形成し且つ本体部を低弾性率高分子材料から形成している点で異なる。用語「弾性率」とは、ASTM D 882－75bのStatic Weighing Method Aを用いて、初期グリップ分離間隔５インチ、試料幅１インチ、グリップ分離速度１インチ／分で測定した弾性率を意味する。

上記したように、シート材料のキューブ及び本体部に異なるポリマーを用いる再帰反射シート材料は公知である（例えば、米国特許第5,117,304号及び同第3,684,348号参照）が、高弾性率キューブと低弾性率本体層との組み合わせを開示しているものはないと思われる。この組み合わせは、シート材料が再帰反射性を実質的に損失することなく高度に屈曲できるので非常に有利である。本発明のシート材料により示される可撓性が大きいので、通常の感圧接着剤を使用することにより、高度な追従性を要する表面に（例えば、突起したリベットに）十分に接着させることができる。また、キューブコーナー要素は、屈曲中の寸法安定性が非常によいので、追従させたときの再帰反射性能が良好である。寸法安定性と良好な再帰反射性能は、高温で維持できる。

本発明の上記及び他の利点は、本発明の図面及び詳細な説明においてさらに十分に示され且つ説明されている。ここで、同様な部分については、同様な参照番号を用いる。しかしながら、記載と図面は、説明の目的のみに提供されるものであり、本発明の範囲を不当に制限する方向で理解されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

第１図は、本発明のキューブコーナー再帰反射シート材料10の断面図である。
第２図は、第１図のキューブコーナー再帰反射シート材料10の裏面を示した図である。
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、明瞭化のために特定の用語を使用する。しかしながら、本発明は、このように選択された特定の用語には限定されず、選択された各用語は同様に作用する全ての技術的等価物を含むことが理解されるべきである。
本発明の実施において、高度の屈曲された状態で良好な寸法安定性と高度な再帰反射率を維持するキューブコーナー再帰反射シート材料が提供される。第１図において、本発明のキューブコーナー再帰反射シート材料10の一例が示されている。キューブコーナーシート材料10は、多数のキューブコーナー要素12と本体部14とを含んでなる。本体部14は、ランド層16と本体層18とを含むことができる。本体層は、典型的には、環境的要素からのシート材料の保護及び／又はシート材料に対する顕著な機械的一体性の付与の役割を果たす。好ましい実施態様では、本体層18は、シート材料10の前面に設けられた最外層である。ランド層16は、本体層18とは、キューブコーナー要素のベースにすぐに隣接して配置されている層であることにより区別され、用語「ランド層」は、ここではこのような層を意味するのに使用される。
キューブコーナー要素12は、本体部14の第一面、即ち、後面20から突出している。キューブコーナー要素12は弾性率が16×10^{8}パスカルを超える光透過性高分子材料を含んでなり、本体層18は弾性率が7×10^{8}パスカル未満である光透過性高分子材料を含んでなる。光は、前面21を通ってキューブコーナーシート材料10に入る。光は、次に本体部14を通過し、キューブコーナー要素12の平面22に当り、そこから矢印23に示すような方向に戻る。
１つの好ましい構成において、キューブコーナー要素12とランド層16は類似又は同種類のポリマーから形成され、ランド層16は最小の厚さにおさえる。ランド層16は、典型的には、厚さが約０～150μｍの範囲、好ましくは約１～100μｍの範囲である。本体層18は、典型的には、厚さが約20～1000μｍ、好ましくは約50～250μｍの範囲である。ランド層は最小の厚さにおさえることが好ましいが、シート材料10は多少のランド層16を有して、ランド層16と本体層18との間に平坦な界面を形成できるようにすることが望ましい。キューブコーナー要素12は、典型的には、高さが約20～500μｍの範囲であり、より典型的には約60～180μｍの範囲である。第１図に示した本発明の実施態様は単一の本体層18を有しているが、本体部14に複数の本体層18を設けることも本発明の範囲内である。
第２図は、キューブコーナー要素12の裏面を示す。図示されているように、キューブコーナー要素12は、シート材料の一方の面上にマッチドペアーとして整列配置されている。各キューブコーナー要素12は、３つの露出平面22を有する三方プリズムの形状をしている。平面22は、互いに（部屋のコーナーと同様に）実質的に垂直であってプリズムの頂点24がベースの中央と鉛直に一直線となっていてもよい。面22間の角度は、典型的には、アレイにおける各キューブコーナーに関しては同じであり、約90°である。しかしながら、この角度は、周知のように90°から離れてもよい（例えば、Applendorn等による米国特許第4,775,219号参照）。各キューブコーナー要素12の頂点24は、キューブコーナー要素のベースの中央と鉛直に一直線となっていてもよい（例えば、米国特許第3,684,348号参照）。また、頂点は、米国特許第4,588,258号に開示されているようにベースに対して傾斜していてもよい。したがって、本発明は、いずれのキューブコーナーの形状寸法にも限定されないが、数多くの公知のキューブコーナーの構成（例えば、米国特許第4,938,563号、第4,775,219号、第4,243,618号、第4,202,600号及び第3,712,706号参照）のうち、米国特許第4,588,258号に記載されているキューブコーナーシート材料は、複数の観察面間の再帰反射角度が広いので好ましいことがある。
例えば金属被膜（図示されていない）等の鏡面反射被膜をキューブコーナー要素12の裏面に配置して再帰反射を促進できる。金属被膜は、アルミニウム、銀又はニッケル等の金属を蒸着又は化学的堆積等の公知の方法により適用できる。プライマー層をキューブコーナー要素の裏面に適用して金属被膜の付着性を促進してもよい。金属被膜に加えてか金属被膜の代わりに、シールフィルムをキューブコーナー要素の裏面に適用できる（例えば、米

国特許第4,025,159号及び第5,117,304号参照）。シールフィルムは、キューブの裏面に空気界面を維持するして再帰反射能を確保する。また、裏地又は接着剤層を、キューブコーナー要素の背面に配置してキューブコーナー再帰反射シート材料10を基材に固定することもできる。

本発明の再帰反射シート材料を構成する高分子材料は、光透過性である。このことは、ポリマーが、それに対して一定の波長で入射した光の強度の少なくとも70％を透過できることを意味する。より好ましくは、本発明の再帰反射シート材料に使用されるポリマーは、光透過率が80％を超え、さらに好ましくは90％を超える。

キューブコーナー要素に用いられる高分子材料は、硬質且つ剛性である傾向がある。高分子材料は、熱可塑性又は架橋性樹脂でよい。これらのポリマーの弾性率は、好ましくは18×10^8パスカルを超え、より好ましくは20×10^8パスカルを超える。

熱可塑性ポリマーをキューブに使用するときには、ガラス転移温度が一般的には80℃を超え、軟化温度が典型的には150℃を超えるものである。一般的には、キューブコーナー層で使用される熱可塑性ポリマーは、非晶質又は半結晶質であり、ポリマーの線成形収縮は、一般的には１％未満である。

キューブコーナー要素に使用できる熱可塑性ポリマーとしては、例えば、ポリメチルメタクリレート等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－コ－ブチレート）、硝酸セルロース等のセルロース系材料；エポキシ樹脂；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等のポリステル；ポリクロロフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等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－コ－アジピン酸）、ポリ（アミド－コ－イミド）及びポリ（エステル－コ－イミド）等のポリアミド；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等のポリオレフィン；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；ポリスチレン及びポリ（スチレン－コ－アクリロニトリル）、ポリ（スチレン－コ－アクリロニトリル－コ－ブタジエン）等のポリスチレン共重合体；ポリスルフォン；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等のシリコーン変性ポリマー〔即ち、少重量％（10重量％未満）のシリコーンを含有するポリマー〕；パーフルオロポリエチレンテレフタレート等のフッ素変性ポリマー；並びにポリエステル／ポリカーボネートブレンド及びフルオロポリマー／アクリルポリマーブレンド等の上記ポリマーの混合物が挙げられる。

キューブコーナー要素を形成するのに適当な追加の材料は、化学線、例えば、電子線、紫外線又は可視光を照射することによりラジカル重合機構により架橋できる反応性樹脂系である。さらに、これらの材料は、過酸化ベンゾイル等の熱開始剤を添加して熱的手段により重合できる。放射線開始カチオン重合樹脂も使用できる。

キューブコーナー要素を形成するのに適当な反応性樹脂は、光開始剤と、アクリレート基を有する少なくとも一種の化合物との配合物でよい。好ましくは、樹脂配合物は、二官能又は多官能化合物を含有して照射により架橋高分子網状構造を確実に形成する。

フリーラジカル機構により重合できる樹脂としては、例えば、エポキシ化合物、ポリエステル、ポリエーテル及びウレタンから誘導したアクリル系樹脂、エチレン性不飽和化合物、少なくとも一個のペンダントアクリレート基を有するアミノプラスト誘導体、少なくとも一個のペンダントアクリレート基を有するイソシアネート誘導体、アクリレート化エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂並びにそれらの混合物及び組み合わせが挙げられる。用語「アクリレート」は、ここではアクリレートとメタクリレートの両方を包含する意味で使用される。米国特許第4,576,850号（Martens）（ここに開示されている内容は、引用することにより本明細書の開示の一部とされる）は、本発明のキューブコーナー要素で使用できる架橋樹脂の例を挙げている。

エチレン性不飽和樹脂としては、例えば、炭素原子、水素原子及び酸素原子並びに任意に窒素、イオウ及びハロゲンを含有するモノマー及びポリマー化合物の両方が挙げられる。酸素原子若しくは窒素原子又は両方の原子は、一般的に、エーテル、エステル、ウレタン、アミド及びウレア基に存在する。エチレン性不飽和化合物は、好ましくは、分子量が約

4000未満であり、そして好ましくは脂肪族モノヒドロキシ基又は脂肪族ポリヒドロキシ基含有化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸との反応から得られるエステルである。
アクリル基又はメタクリル基を有する化合物のいくつかの例を以下に示す。なお、以下に挙げる化合物は具体例であって、これらには限定されない。
（１）一官能化合物：
エチルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、ｎ－オクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、２－フェノキシエチルアクリレート及びN,N－ジメチルアクリルアミド；
（２）二官能化合物：
1,4－ブタンジオールジアクリレート、1,6－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート及びテトラエチレングリコールジアクリレート；
（３）多官能化合物：
トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセロールトリアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート及びトリス（２－アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート。
他のエチレン性不飽和化合物及び樹脂のいくつかの代表例を挙げると、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、ジアリルフタレート及びジアリルアジペート等のモノアリル、ポリアリル及びポリメタリルエステル並びにN,N－ジアリルアジパミド等のカルボン酸のアミドなどがある。
アクリル化合物と配合できる光重合開始剤としては、例えば、以下の具体的な開始剤が挙げられる：ベンジル、メチルｏ－ベンゾエート、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等、ベンゾフェノン／第三アミン、2,2－ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－N,N－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－１－ブタノン、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、２－メチル－１－４－（メチルチオ）フェニル－２－モルホリノ－１－プロパノン等。これらの化合物は、個々に単独でも組み合わせて使用してもよい。
カチオン重合性材料にはエポキシ及びビニルエーテル官能基を含有する材料などがあるが、これらには限定されない。これらの系は、トリアリールスルホニウム及びジアリールヨードニウム塩等のオニウム塩開始剤により光開始される。
キューブコーナー要素に好ましいポリマーには、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート及び多官能アクリレート又はエポキシ等の架橋アクリレート並びにアクリ化ウレタンと一官能及び多官能モノマーとの配合物などがある。これらのポリマーは、一つ以上の以下の理由により好ましい：熱安定性、環境安定性、透明性、成形用具又は金型からの離型性及び反射被膜の受容性。
上記したように、ランド層に用いられる高分子材料は、ランド層が最小の厚さに抑えられる限りは、キューブコーナー要素に用いられるポリマーと同じでもよい。ランド層は、好ましくは実質的に平坦で、キューブと本体層との間の界面をより良好とするようにする。キャビティー及び／又は界面は、キューブとランド層との間を粗くないようにして、再帰反射シート材料が、光がそこから再帰反射したときに最適明度が得られるようにするのがよい。界面が良好であると、再帰反射光が屈折して拡散するのが防止される。ほとんどの場合、ランド層は、キューブコーナー要素と一体である。「一体」とは、ランドとキューブが、単一高分子材料から形成されることを意味し、二種の異なる層を後で結合することを意味しない。キューブコーナー要素とランド層で用いられるポリマーは、屈折率が本体層とは異なっていてもよい。ランド層は、望ましくはキューブを構成しているポリマーと

同様なポリマーで形成するけれども、ランド層は、本体層に使用されるようなより柔軟性のポリマーから形成してもよい。
本体層は、曲げ、カーリング、屈曲、追従又は延伸が容易であるように低弾性率ポリマーを含んでなる。弾性率は、好ましくは5×10^8パスカル未満、より好ましくは3×10^8パスカル未満である。一般的に、本体層のポリマーは、ガラス転移温度が50℃未満である。ポリマーは、好ましくは、この高分子材料がキューブに適用する温度でその物理的一体性を保持するようなものである。ポリマーは、望ましくはビカー軟化温度が50℃を超える。ポリマーの線成形収縮は、望ましくは１％未満である。本体層に使用れる好ましい高分子材料は、再帰反射シート材料が長期屋外用途に使用できるように紫外光による劣化に対して耐性があるものである。本体層に用いることができるポリマーとしては、例えば以下のものが挙げられる：
ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、例えば、ミネソタ州セントポールにある3M社から入手できるKel－F800（商標）；ポリ（テトラフルオロエチレン－コ－ヘキサフルオロプロピレン）、例えば、マサチューセッツ州ブランプトンにあるNorton Performance社から入手できるExac FEP（商標）；ポリ（テトラフルオロエチレン－コ－パーフルオロ（アルキル）ビニルエーテル）、例えば、Norton Performance社から入手できるExac PEA（商標）；及びポリ（ビニリデンフロリド－コ－ヘキサフルオロプロピレン）、例えば、ペンシルバニア州フィラデルフィアにあるPennwalt社から入手できるKynar Flex－2800（商標）等のフッ素化ポリマー；
デラウェア州ウイルミントンにあるE.I.duPont Nemours社から入手できるSurlyn－8920（商標）及びSurlyn－9910（商標）等のナトリウム又は亜鉛イオン含有ポリ（エチレン－コ－メタクリル酸）等のアイオノマー性エチレン共重合体；
低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン及び超低密度ポリエチレン等の低密度ポリエチレン；
可塑化ポリビニルクロリド等の可塑化ハロゲン化ビニルポリマー；
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）、ポリ（エチレン－コ－マレイン酸）、及びポリ（エチレン－コ－フマル酸）等の酸官能ポリマー；ポリ（エチレン－コ－アキルアクリレート）〔但し、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル等又はCH_3（CH_2）ｎ－（式中、ｎは０～12である）〕及びポリ（エチレン－コ－ビニルアセテート）等のアクリレート官能ポリマーを含むポリエチレン共重合体；並びに
以下のモノマー（１）～（３）から誘導される脂肪族及び芳香族ポリウレタン：（１）ジシクロヘキシルメタン－4,4'－ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6－ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート及びこれらジイソシアネートの組み合わせ、（２）ポリペンチレンアジペートグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ－1,2－ブチレンオキシドグリコール等のポリジオール及びこれらポリジオールの組み合わせ並びに（３）ブタンジオール又はヘキサンジオール等の連鎖延長剤。市販のウレタンポリマーには、ニューハンプシャー州シーブルックにあるMorton International社製のPN－04若しくはPN－3429又はオハイオ州クリーブランドにあるB.F.Goodrich社製のＸ－4107などがある。
上記ポリマーの組み合わせを、本体部の本体層に用いてもよい。本体層に好ましいポリマーには、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）、ポリ（エチレン－コ－ビニルアセテート）等のカルボキシル基又はカルボン酸のエステルを含有する単位を有するエチレン共重合体；アイオノマーエチレン共重合体；可塑化ポリビニルクロリド；及び脂肪族ウレタンなどがある。これらのポリマーは、以下の一つ以上の理由で好ましい：適当な機械的特性、ランド層への良好な接着性、透明性及び環境安定性。
ポリカーボネートキューブコーナー要素及び／又はポリカーボネートランド層、及びポリ（エチレン－コ－（メタ）アクリル酸）、ポリ（エチレン－コ－ビニルアセテート）又は

ポリ（エチレン－コ－アクリレート）等のポリエチレン共重合体を含有する本体層を含有する実施態様では、本体層とランド層又はキューブコーナー要素との間の界面接着は、それらの間に薄結束層（図示されていない）を配置することにより向上できる。結束層は、本体層をランド層又はキューブコーナー要素に積層する前に本体層に適用できる。結束層は、例えば、脂肪族ポリウレタンの有機溶液、例えば、マサチューセッツ州ピーボディーにあるPermuthane社から入手できるPermuthane（商標）U26－248溶液；ニューハンプシャー州シーブルックにあるK.J.Quinn社から入手できるＱ－thane（商標）QC－4820;脂肪族ポリウレタン水分散液、例えば、マサチューセッツ州ウイルミントンにあるICI Resins US社から入手できるNeoRez（商標）Ｒ－940、Ｒ－9409、Ｒ－960、Ｒ－962、Ｒ－967及びＲ－972;アクリルポリマー水分散液、例えば、マサチューセッツ州ウイルミントンにあるICI Resins US社から入手できるNeoCryl（商標）Ａ－601、Ａ－612、Ａ－614、Ａ－621及びＡ－6092;又はアルキルアクリレート及び脂肪族ウレタン共重合体水分散体、例えば、マサチューセッツ州ウイルミングトンにあるICI Resins US社から入手できるNeoPac（商標）Ｒ－9000を用いた薄い被膜として適用できる。さらに、コロナ又はプラズマ処理等の電気放電法を使用して、結束層の本体層への接着又は結束層のランド層若しくはキューブコーナー要素への接着をさらに向上させることができる。

着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ラジカルスキャベンジャー又は酸化防止剤、粘着防止剤、離型剤、滑剤等の処理剤及び他の添加物を、本体部又はキューブコーナー要素へ添加してよい。選択される具体的な着色剤は、シート材料の所望の色に依存することは無論である。着色剤は、典型的には約0.01～0.5重量％で添加される。紫外線吸収剤は、典型的には0.5～2.0重量％で添加される。紫外線吸収剤としては、例えばニューヨーク州アーズレーにあるCiba－Geigy社から入手できるTinuvin（商標）327、328、900、1130、Tinuvin－Ｐ（商標）等のベンゾトリアゾールの誘導体；ニュージャージー州クリフトンにあるBASF社から入手できるUvinul（商標）－M40、408、Ｄ－50等のベンゾフェノンの化学的誘導体；ペンシルバニア州ピッツバーグにあるNeville－Synthese Organics社から入手できるSyntase（商標）230、800,1200;又はニュージャージー州クリフトンにあるBASF社から入手できるUvinul（商標）－N35,539等のジフェニルアクリレートの化学的誘導体が挙げられる。使用できる光安定剤には、典型的に約0.5～2.0重量％で使用されるヒンダードアミンなどがある。ヒンダードアミン光安定剤としては、例えば、ニューヨーク州アーズレーにあるCiba－Geigy社から入手できるTinuvin（商標）－144,292,622,770及びChimassorb（商標）－944などがある。ラジカルスキャベンジャー又は酸化防止剤は、典型的には約0.01～0.5重量％で使用できる。適当な酸化防止剤には、ニューヨーク州アーズレーにあるCiba－Geigy社から入手できるIrganox（商標）－1010,1076,1035,MD－1024又はIrgafos（商標）－168等のヒンダードフェノール樹脂などがある。少量の他の加工助剤、典型的には１重量％以下のポリマー樹脂を、樹脂の加工性を向上するために添加してもよい。有用な加工助剤には、コネチカット州ノアウオークにあるGlyco社から入手できる脂肪酸エステル又は脂肪酸アミド、ニュージャージー州ホボケンにあるHenkel社から入手できる金属ステアレート又はニュージャージー州サマービルにあるHoechst Celanese社から入手できるWax Ｅ（商標）などがある。

本発明のキューブコーナー再帰反射シート材料は、（ａ）弾性率が16×10^{8}パスカルを超える光透過性材料から複数のキューブコーナー要素を形成する工程と；（ｂ）本体層を複数のキューブコーナー要素に固定する工程とを含んでなり、前記本体層が弾性率が７×10^{8}パスカル未満である光透過性材料を含んでなる方法により製造できる。工程（ａ）及び工程（ｂ）は、キューブコーナー要素を形成するのに高弾性率ポリマーを使用し、本体層を形成するのに低弾性率ポリマーを使用すること以外は、キューブコーナーシート材料を製造するための種々の公知（又は本願より後に見い出される）方法に準じて実施できる（例えば、米国特許第3,689,346号、第3,811,983号、第4,332,847号及び第4,601,861号参照）。本体層はキューブコーナー要素のベースに直接固定してもよいし、ランド層によりキューブコーナー要素に固定してもよい。上記したように、ランド層は、好ましくは最小の厚さに抑え、好ましくは高弾性率材料から形成される。

本発明の特徴及び利点を以下の実施例によりさらに説明する。しかしながら、下記の実施例は上記の目的を果たすが、個々の成分及び量だけでなく他の条件及び詳細については、本発明の範囲を不当に限定するように解釈してはならないことは明確に理解されるべきである。

実施例

例１（比較例）

溶融ポリカーボネート樹脂（ペンシルバニア州ピッツバーグにあるMobay社より入手できるMakrolon（商標）2407）を、深さ約86μｍ（0.0034インチ）のミクロキューブプリズム状窪みを備えた加熱微細構造ニッケル成形用具上に流延した。ミクロキューブ窪みは、一般的にSzczechによる米国特許第5,138,488号に説明されているような、一次溝から離れて4.31°傾けた（チルトした）光学軸を有するキューブコーナー要素のマッチドペアーとして形成した。ニッケル成形用具の厚さは508μｍ（0.020インチ）であり、この成形用具を215.6℃（420°F）に加熱した。ミクロキューブ窪みを複製するために、温度287.8℃（550°F）の溶融ポリカーボネートを、成形用具上に、圧力約1.03×10^{7}～1.38×10^{7}パスカル（1500～2000psi）で0.7秒間流延した。キューブ窪みを充填すると同時に、追加のポリカーボネートを、成形用具より上の連続ランド層に厚さ約51μｍ（0.002インチ）で付着させた。次に、予め押し出した厚さ43μｍ（0.0017インチ）の耐衝撃性改良連続ポリメチルメタクリレート本体層フィルム（ペンシルバニア州フィラデルフィアにあるRohm & Haas社より入手できるPlexiglass60%VO－45及び40%DR－1000）を、連続ポリカーボネートランド層の上面に、表面温度が約190.6℃（375°F）のときに積層した。次に、成形用具と積層ポリ（カーボネート）／ポリ（メタルメタクリレート）本体層との組み合わせ体を、室温空気で18秒間冷却して、温度を71.1～87.8℃（160～190°F）として、積層材料を固化した。次に、積層試料を微細構造成形用具から取り出した。

例２

本体層が予め押し出した厚さ79μｍ（0.0031インチ）の連続ポリ（エチレン－コ－アクリル酸）フィルム（Primacor（商標）3440、ミシガン州ミッドランドにあるThe Dow Chemical社より入手できる材料）である以外は、前記例１に概略を記載した手順により第二試料を製造した。脂肪族ポリエステルウレタンプライマーを塗布して、このフィルムのポリカーボネート表面への接着を促進した。プライマー（ニューハンプシャー州シーブルックにあるK.J.Quinn社より入手できるＱ－Thane（商標）QC－4820）を溶媒塗布して、最終乾燥厚さ約2.5μｍ（0.0001インチ）の層を形成した。

例３

本体層が予め押し出した厚さ71μｍ（0.0028インチ）の脂肪族ポリエステルウレタン本体層（ニューハンプシャー州シーブルックにあるMorton International社より入手できるMorthane（商標）PNO3）であること以外は、前記例１に概略を記載した手順により第三試料を製造した。

表１に、例１～３で評価した積層試料の本体層材料の弾性率をまとめて示す。弾性率は、Sintech1静的秤量一定速度グリップ分離試験機（static weighing constant rate－of－grip separation tester）（ミネソタ州エデンプライリーにあるMTS System社製）を用いて、ASTM D882－75bに準じて測定した。全ての試料についてキューブ及びランド層で使用したポリカーポネートの弾性率は、20.0×10^{8}パスカル（29.1×10^{4}psi）であった。

表　1

例番号	本体層材料	弾性率
1	ポリメチルメタクリレート	24.4x10^8 パスカル (35.4x10^4 psi)
2	ポリ（エチレン－コ－アクリル酸）	1.24x10^8 パスカル (1.80x10^4 psi)
3	脂肪族ポリエステルウレタン	0.34x10^8 パスカル (0.50x10^4 psi)

例１～３の試料を、ニューヨーク州トナワンダにあるTaber Instrument社製のTaber（商標）Ｖ－５剛さ試験機を用いて見掛け曲げ弾性率について試験した。計算は、ASTM D747－84aに準じて行った。結果を、表２にまとめて示す。

また、例１～３の試料を、曲率半径9.52mm（0.375インチ）での曲げにより生じる光路差（OPD）について試験した。OPD測定は、波長633nmで操作の位相シフトTwyman－Greenインターフェロメータ（アリゾナ州ツーソンにあるWYKO社製）を用いて測定した。OPDは、キューブコーナー要素により再帰反射することから波頭の光学歪みを定量化する手段となる。光学歪みの増加は、再帰反射光パターン又はフーリェオプチクスを用いた分枝プロフィールの広がりの増加に直接反映する（例えば、“The New Physical Optics Notebook :Tutorials in Fourier Optics"、Reynolds、DeVelis、Parrent,and Thompson,SPIE Press 1989に記載されている）。一定の変形に関するOPD波頭歪みを最小限とする試料又は構成が好ましい。

３つの例の各々を代表する試料について３個のキューブコーナー要素を選択した。３個のキューブの各々についてのOPD（波数単位を用いた）を、一次溝に対して平行な軸を中心とした曲げ前後の両方に測定した。OPDの結果を識別化して３個のキューブの各々に関する曲げにのみに関連するOPDを求め、この結果を平均して試料の各々の曲げに関連する最終平均OPDを得た。OPDの山から谷まで（Ｐ－Ｖ）及び自乗平均（RMS）を使用して波頭歪みを定量化した。Ｐ－Ｖ及びRMS OPDの結果を表２にまとめて示す。

表　2

例	見掛け曲げ弾性率	P-V OPD [a]	RMS OPD [a]
1	8.62x10^8 パスカル (1.25x10^{5}psi)	1.12	0.27
2	1.73x10^8 パスカル (0.25x10^{5}psi)	0.72	0.14
3	1.24x10^8 パスカル (0.18x10^{5}psi)	0.67	0.12

＊曲率半径９．５２ｍｍ（０．３７５インチ）の曲げに関連したＯＰＤ変化

表２に示したデータから、比較的弾性率の低い本体層フィルムを高弾性率キューブ材料と組み合わせて使用することにより、可撓性が有意により高い積層構成を得ることができる。驚くべきことに、得られた可撓性積層物も、高弾性率本体層を有する従来の積層物と比較して、一定の変形についての光学性能の減少がはるかに小さい。

本発明は、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく種々の修正及び変更を行うことができる。したがって、本発明は、上記の記載に限定されるべきではなく、以下の請求の範

囲に記載の限定及びその等価物によりコントロールされるべきであることは理解されなければならない。

【図１】

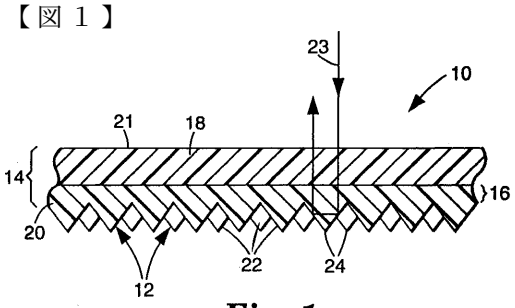

Fig. 1

【図２】

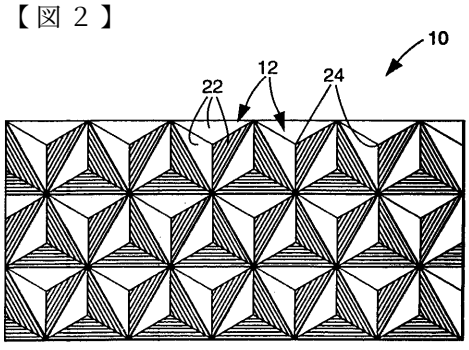

Fig. 2

フロントページの続き

(72)発明者 スミス，ケネス 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）
(72)発明者 フアン，ツーリ ジェイ.
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 コデール，ジェームス シー.
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）

審査官 森口 良子

(56)参考文献 特表平０９－５０４２３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１０７４０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G02B 5/124
B32B 3/30