

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3618292号
(P3618292)

(45) 発行日 平成17年2月9日(2005.2.9)

(24) 登録日 平成16年11月19日(2004.11.19)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G09F 13/16

G09F 13/16

F

B32B 27/30

B32B 27/30

D

G02B 5/124

G02B 5/124

G02B 5/128

G02B 5/128

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-344123 (P2000-344123)
 (22) 出願日 平成12年11月10日(2000.11.10)
 (65) 公開番号 特開2002-149095 (P2002-149095A)
 (43) 公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)
 審査請求日 平成15年9月4日(2003.9.4)

(73) 特許権者 000004592
 日本カーバイド工業株式会社
 東京都港区港南2丁目11番19号
 (74) 代理人 100076532
 弁理士 羽鳥 修
 (72) 発明者 田中 修
 栃木県佐野市南米山町53-3-304
 (72) 発明者 三村 育夫
 富山県魚津市仏田3700-5
 審査官 松川 直樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷層を有する再帰反射性シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光入射側に平滑な表面層をもつ再帰反射性シートの該表面層上に、全光線透過率が80%以上であるフッ素系樹脂フィルムが接着剤層を介して積層されてなる再帰反射性シートであって、上記フッ素系樹脂フィルムと上記接着剤層との間に、印刷領域が不連続に存在する印刷層が設置されており、上記印刷層が、印刷模様単位からなる印刷領域が独立した領域をなして繰り返しのパターンで配置されたものであり、上記印刷模様単位を構成する模様の最大印刷幅が、10mm以下であり、隣接する上記印刷模様単位間の非印刷部分の最小間隔が、1mm以上であることを特徴とする再帰反射性シート。

【請求項2】

上記印刷層が、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂及び塩化ビニル樹脂からなる群から選ばれた1種類以上の印刷インキバインダー樹脂から形成されている、請求項1記載の再帰反射性シート。

【請求項3】

上記印刷層の全印刷面積が、再帰反射性シートの表面層の面積の80%以下である、請求項1又は2記載の再帰反射性シート。

【請求項4】

上記フッ素系樹脂フィルムは、上記印刷層と接する表面の表面張力が31dyne/cm以上になるように表面処理を施したものである、請求項1～3の何れかに記載の再帰反射性シート。

【請求項 5】

上記表面処理が、コロナ放電処理法により行われたものである、請求項 4 記載の再帰反射性シート。

【請求項 6】

上記フッ素系樹脂フィルムが、85%以上の全光線透過率を有するものである、請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の再帰反射性シート。

【請求項 7】

上記フッ素系樹脂フィルムが、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体又はポリフッ化ビニリデンからなるフィルムである、請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の再帰反射性シート。

10

【請求項 8】

上記テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体が 15 ~ 85 重量%のテトラフルオロエチレン単位含有量を有するものである、請求項 7 記載の再帰反射性シート。

【請求項 9】

上記接着剤層が、感圧性接着剤から形成されている、請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の再帰反射性シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、道路標識、工事標識等の標識類；自動車、オートバイ等の車柄のナンバープレート；衣服、救命具等の安全資材類；スノーポール等のスポーツ用品；看板等のマーキング資材等において有用であり、特に、寒冷地での使用に際しても再帰反射性シート表面への氷結や着雪が少なく、また、再帰反射性シートの表面がペンキ、インキ等により汚染された時にも、有機溶剤等を使用せず、空拭きや水洗のみにより容易に汚染を除去することのできる汚染除去性に優れた再帰反射性シートであって、印刷層が設置された再帰反射性シートに関する。

20

【0002】

【従来技術】

従来より、光を光源に向けて再帰反射させる再帰反射性シートはよく知られており、その再帰反射性を利用して、該シートは上記のごとき各種分野で広く利用されている。

30

しかしながら、これら従来技術の再帰反射性シートには、殊に寒冷地での使用において種々の問題があり、例えば、冬場、気温が零下に低下した場合に、再帰反射性シートの表面に付着した水滴が氷結して再帰反射性能が低下し、また、降雪の際には雪が再帰反射性シート表面に付着して、著しい場合には標識としての表示機能が完全に失われてしまうことがある等、寒冷地においては、氷、雪等による視認性の低下や再帰反射性能の低下等のトラブルがたびたび発生している。

さらに、最近、特に道路標識、工事標識等の標識類の表面がペンキ、インキ等による悪戯で汚染されて、標識としての表示機能が低下する等のトラブルが発生して問題となっている。

【0003】

40

【発明が解決しようとする課題】

本出願人は、上述の従来技術の欠点に鑑み、簡単な操作により再帰反射性シートに耐氷結性、耐着雪性を付与することができ、さらに標識類等の再帰反射性シート利用製品の表面が、ペンキ、インキ等によって汚染された場合においても、人体や環境に悪影響を及ぼすような拭き取り用溶剤の使用なしに、空拭きや水洗のみにより容易に汚染を除去することができるように改良された再帰反射性シートとして、下記の再帰反射性シートを提供した（国際公開WO97/22098号公報及び米国特許第6,110,574号明細書を参照）。

光入射側に平滑な表面層をもつ再帰反射性シートの該表面層上に、全光線透過率が80%以上であるフッ素系樹脂フィルムが接着剤層を介して積層されてなる再帰反射性シート。

50

しかし、上記再帰反射性シートは、上述の従来技術の欠点が改良されたものであるが、表示や装飾等のための印刷層を有するものではない。また、上記再帰反射性シートのフッ素系樹脂フィルムと接着剤層との間に印刷層を設置した場合、フッ素系樹脂フィルムは一般に印刷層との密着性が良好なものではないため、該フッ素系樹脂フィルムと印刷層との間に水や溶剤等が浸入して膨れが発生し、該フッ素系樹脂フィルムが剥離する等の問題が生じる惧れがある。

【0004】

従って、本発明の目的は、簡単な操作により再帰反射性シートに耐氷結性、耐着雪性を付与することができ、さらに標識類等の再帰反射性シート利用製品の表面が、ペンキ、インキ等によって汚染された場合においても、人体や環境に悪影響を及ぼすような拭き取り用溶剤の使用なしに、空拭きや水洗のみにより容易に汚染を除去することができるように改良された再帰反射性シートであって、フィルム剥離等の問題が生じる惧れのない印刷層を有する再帰反射性シートを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、光入射側に平滑な表面層をもつ再帰反射性シートの該表面層上に、全光線透過率が80%以上であるフッ素系樹脂フィルムが接着剤層を介して積層されてなる再帰反射性シートであって、上記フッ素系樹脂フィルムと上記接着剤層との間に、印刷領域が不連続に存在する印刷層が設置されており、上記印刷層が、印刷模様単位からなる印刷領域が独立した領域をなして繰り返しのパターンで配置されたものであり、上記印刷模様単位を構成する模様の最大印刷幅が、10mm以下であり、隣接する上記印刷模様単位間の非印刷部分の最小間隔が、1mm以上であることを特徴とする再帰反射性シートを提供することにより、上記目的を達成したものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の再帰反射性シートについて詳細に説明する。

本発明に従いフッ素系樹脂フィルムが貼着される再帰反射性シートは、その光入射側に平滑な表面層をもつ(即ち、flat front faceをもつ)ものであれば、そのタイプには特に制限はなく、例えば、図1に示すような封入レンズ型再帰反射性シート、図2に示すようなカプセルレンズ型再帰反射性シート、図3に示すようなカプセルキューブコーナー型再帰反射性シート、図4に示すようなメタライズドキューブコーナー型再帰反射性シート等の再帰反射性シートを用いることができる。これらの再帰反射性シート及びその製造法は、例えば、封入レンズ型再帰反射性シートは特公昭56-2921号公報(米国特許第4,025,674号明細書)に、カプセルレンズ型再帰反射性シートは特開昭60-194405号公報(米国特許第4,653,854号明細書)に、カプセルキューブコーナー型再帰反射性シートは米国特許第3,417,959号明細書に、そしてメタライズドキューブコーナー型再帰反射性シートは特開昭49-106839号公報(米国特許第3,712,706号明細書)等にそれぞれ記載されており、また市販もされている。尚、図1~図4はそれぞれ、上記再帰反射性シートの表面層上に接着剤層、印刷層及びフッ素系樹脂フィルムを積層した本発明の再帰反射性シートの一例を示す拡大断面図であり、図1~図4において、1はフッ素系樹脂フィルム、2は印刷層、3は接着剤層、4は表面層、5はビーズ固着層、6はガラスビーズ、7は焦点層、8は光反射層、9は空気層、10はバインダー層、11はサポート層、12はプリズム層、13は基材接着材層、14は剥離材層であり、15は入射光を示す。

【0007】

本発明で上記再帰反射性シートの表面層上に積層されるフッ素系樹脂フィルムとしては、全光線透過率が80%以上、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上の高い透明性を有するものが使用される。本明細書において、フッ素系樹脂フィルムの全光線透過率は、「ヘイズメーターTC H I I I」(東京電色株式会社製)を用いて測定したときの値である。

10

20

30

40

50

【0008】

また、上記フッ素系樹脂フィルムの表面となる側の表面張力は、 40 dyne/cm 以下、好ましくは 35 dyne/cm 以下、特に好ましくは 31 dyne/cm 以下であるのがよい。該表面張力が該上限値より大きすぎると、得られる再帰反射性シートの耐氷結性や耐着雪性が低下する傾向にある。フッ素系樹脂フィルムの表面張力は、主としてフッ素系樹脂フィルムを形成する材料により左右される。

【0009】

また、上記フッ素系樹脂フィルムとしては、印刷層と接する表面の表面張力が好ましくは 31 dyne/cm 以上、さらに好ましくは 35 dyne/cm 以上、特に好ましくは 40 dyne/cm 以上となるように表面処理を施したものが、印刷層との密着強度が大きい良好な製品が得られるので好ましい。

10

【0010】

上記表面処理を行う方法としては、コロナ放電処理法、プラスト処理法、化学エッチング処理法、火炎処理法等を適宜採用することができるが、特に、コロナ放電処理法が外観の優れた製品が得られるので好ましい。斯かるコロナ放電処理法としては、例えば、春日電機社製のセラミック電極を配置したコロナ放電処理装置を用いて、 $120 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$ の条件でフッ素系樹脂フィルムの印刷層と接する表面に対して放電処理を行い、所望の表面張力にする方法が例示できる。

さらに、化学エッチング処理法の例としては、金属ナトリウム - ナフタレン錯体のテトラヒドロフラン溶液（川研ファインケミカル社製；SD-N）による化学エッチング処理法や、クロム酸混液処理法（例えば、クロム酸：水：硫酸の重量比が70：20：10の70のクロム酸混液に15分間浸漬した後に水洗する方法）等を例示することができる。尚、フッ素系樹脂フィルムの非印刷面（印刷層と接しない方の表面）に上記表面処理を施すと、本発明の目的である汚染防止等の効果が低下するので好ましくない。

20

【0011】

ここで、フィルムの表面張力とは次のようにして測定したときの値である。表面張力が 31 dyne/cm 以上のフィルムの場合には、表面張力の異なる複数のぬれ試験用ぬれ指数標準液〔和光純薬工業（株）製〕を、23、65%RHの雰囲気下でフィルム表面に線状に塗布し、約3秒後ハジキの有無を目視により判定して、ハジキのない標準液の番号により、フィルム表面の表面張力を決定する。また、表面張力が 31 dyne/cm 未満のフィルムの場合には、メタノール/水混合液を使用し、液滴法により接触角を測定し、表面張力を決定する。

30

【0012】

また、上記フッ素系樹脂フィルムの厚みは、特に制限されるものではなく、再帰反射性シートの用途等に応じて広い範囲にわたって変えることができるが、一般には、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 70 \mu\text{m}$ 、より一層好ましくは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。

【0013】

上記フッ素系樹脂フィルムを製造するためのフッ素系樹脂としては、例えばテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン等のフルオロオレフィン系単量体；パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート等のフルオロオレフィン系単量体以外の含フッ素単量体；等の単独重合体、これら含フッ素単量体同士又はこれら含フッ素単量体と他の共重合性単量体との共重合体、さらにはこれら（共）重合体と他の樹脂との混合物を使用することができる。

40

【0014】

上記の共重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン系単量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル等の（シクロ）アルキルビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、「パーサチック

50

酸ビニル」(商品名、シェル社製)、安息香酸ビニル、p - t - ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボンビニル、酢酸イソプロペニル等のカルボン酸ビニルエステル系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の含フッ素単量体以外のハロゲン化ビニル系単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(メタ)アクリレート、i - プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、i - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n - オクチル(メタ)アクリレート、i - オクチル(メタ)アクリレート、n - ノニル(メタ)アクリレート、i - ノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、3 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体；アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有単量体；N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のアミノ基含有単量体；グリシジルビニルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有単量体；トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、2 - トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有単量体；2 - トリメチルシロキシエチルビニルエーテル、4 - トリメチルシロキシブチルビニルエーテル等のシロキシ基含有単量；トリメチルシリル(メタ)アクリレート、ビニル - 5 - トリメチルシロキシカルボニルペンタエート等のシロキシカルボニル基含有単量体；等を挙げることができる。

10

20

【0015】

本発明において好適に使用することのできるフッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル等が挙げられる。

また、これらフッ素系(共)重合体と他の樹脂との混合物も使用することが可能である。混合しうる他の樹脂としては、例えば、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂等が挙げられる。

30

【0016】

本発明において殊に好適に使用することのできるフッ素系樹脂としては、テトラフルオロエチレン単位の含有量が15~85重量%、好ましくは25~75重量%、さらに好ましくは35~65重量%の範囲内にあるテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体及びポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの(共)重合体は、加工性、フィルム耐久性等の観点から、一般に5,000~400,000、特に7,000~300,000の範囲内の重量平均分子量を有していることが望ましい。

40

また、上記(共)重合体と前記の他の樹脂との混合物もまた使用することが可能である。この場合、フッ素系(共)重合体は、混合物の重量に基いて少なくとも70重量%、特に80重量%以上、さらには90重量%以上を占めるようにすることが好ましい。

尚、本発明に用いることのできる市販のフルオロオレフィン単位含有(共)重合体としては、例えば、「フルオン」、「アフロンTFE」、「アフロンCOP」〔以上、旭硝子(株)製〕、「ポリフロンTFE」、「ネオフロンFEP」、「ネオフロンPFA」、「ネオフロンETFE」〔以上、ダイキン工業(株)製〕、「テフロンTFE」、「テフロンFEP」、「テフロンPFA」、「テフロンEPE」、「テフゼル」〔以上、三井デュボンフロケミカル(株)製〕等を挙げることができる。

【0017】

50

本発明で用いるフッ素系樹脂には、フィルム of 全光線透過率、表面張力等の物性に実質的に影響を与えない範囲で、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、架橋剤、着色剤等を含んでもよい。

以上に述べたフッ素系樹脂は、例えば、溶融押し出し法、カレンダー法等の熱溶融成形法によってフィルムに加工することが望ましい。

【0018】

而して、本発明に従えば、このようにして得られたフッ素系樹脂フィルムを、該フッ素系樹脂フィルムの表面処理面に例えばグラビア印刷法等により印刷層を形成した後、接着剤層、好ましくは感圧性接着剤層を介して、前述した再帰反射性シートの光入射側の平滑な表面層上に積層・被覆する。

10

【0019】

上記フッ素系樹脂フィルムと上記接着剤層との間に設置される上記印刷層は、印刷領域が不連続に存在する必要があるが、例えば図5及び図6に示すような印刷模様単位からなる印刷領域16が独立した領域をなして繰り返しのパターンで配置されたものが好ましい。このように印刷領域を不連続に存在させることにより、本発明の再帰反射性シートを屋外に施工した場合や汚染された本発明の再帰反射性シートの表面を溶剤で洗浄した場合に、フッ素系樹脂フィルムと印刷層との界面より、水や溶剤等が浸入する不具合が発生しても、水や溶剤等の浸入が独立した印刷領域内で留まり再帰反射性シート全域に広がることはない。

【0020】

上記印刷模様単位としては、特に制限されるものではなく、例えば、円、楕円、正方形、長方形等の図形でもよく、また直線、曲線を組み合わせた幾何学模様でもかまわない。さらに、文字や記号を組み合わせたリ、2種以上の印刷模様単位を組み合わせてもよい。

20

【0021】

これらの印刷模様単位を構成する模様(図形、直線、曲線、文字、記号等)は、最大印刷幅が10mm以下、特に5mm以下、さらには2mm以下とすることが好ましい。該最大印刷幅が10mmを超える場合には、水や溶剤等が浸入する不具合が発生して、フッ素系樹脂フィルムと印刷層との間で膨れが発生する、フッ素系樹脂フィルムが剥離する等の不具合を生じやすい。

【0022】

また、上記印刷模様単位の配置は、使用する印刷模様単位が互いに独立した領域をなすように配置されていれば、相互の間隔はどのように配置されていてもよいが、印刷模様単位間の非印刷部分の最小間隔が1mm以上、特に5mm以上、さらには10mm以上になるように配置されるのが好ましい。該最小間隔が1mm未満の場合には、水や溶剤等が浸入する不具合が発生して、フッ素系樹脂フィルムと印刷層との間で膨れが発生する、フッ素系樹脂フィルムが剥離する等の不具合を生じやすい。

30

【0023】

また、上記のようにして形成された印刷層は、その全印刷面積が、再帰反射シートの表面層の面積の80%以下、特に40%以下、さらには20%以下とすることが好ましい。印刷層の全印刷面積が80%を超える場合には、水や溶剤等が浸入する不具合が発生して、フッ素系樹脂フィルムと印刷層との間で膨れが発生する、フッ素系樹脂フィルムが剥離する等の不具合を生じやすい。

40

【0024】

さらに、上記印刷層は、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂及び塩化ビニル樹脂からなる群から選ばれた1種類以上の印刷インキバインダー樹脂から形成されることが好ましい。

【0025】

上記印刷層が形成されたフッ素系樹脂フィルムを接着剤層を介して再帰反射性シートの光入射側の平滑な表面層上に積層・被覆するに際して、上記接着剤層は、接着剤を予めフッ素系樹脂フィルムの貼着面に塗布して形成してもよく、又は接着剤を再帰反射性シートの

50

該表面層上に塗布して形成してもよく、或いは適当な離型材上に接着剤を塗布し、それをフッ素系樹脂フィルム of 貼着面又は再帰反射性シートの該表面層上に転写して形成するようにしてもよい。

このようにして形成される接着剤層の厚さは、接着剤の種類や貼着すべき樹脂フィルムの厚さ等に応じて変えることができるが、一般には5～80 μm、好ましくは10～70 μm、さらに好ましくは20～60 μmの範囲内とすることができる。

【0026】

上記接着剤層を形成する接着剤としては、一般に、ガラス転移温度(T_g)が-100～+50、特に-80～+20の範囲内にある粘着性樹脂を主体として含んでなる感圧性接着剤が好適である。

該粘着性樹脂としては、従来から感圧性接着剤において使用されているものが同様に使用可能であり、その種類には特に制約はなく、例えば、アクリル系、ウレタン系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、シリコン系等の合成樹脂を使用することができるが、中でもアクリル系樹脂が好適である。

【0027】

そのようなアクリル系樹脂としては、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、n-ペンチルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート等のアクリル酸のC₂～C₁₂アルキルエステルの少なくとも1種(モノマーA)と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の官能基含有アクリル系モノマーの少なくとも1種(モノマーB)とを、T_gが前記の範囲内に入るような割合で共重合されることにより得られるものを挙げることができる。上記モノマーAと上記モノマーBとの共重合割合は、モノマーA/モノマーBの重量比で99.5/0.5～70/30、特に99/1～75/25の範囲内が好適である。

粘着性樹脂として中でも特に好適なアクリル系樹脂としては、ブチルアクリレート(BA)とアクリル酸(AA)とを、BA/AAの重量比が99.1/0.9～70/30、特に99.5/0.5～80/20の範囲内で共重合させることによって得られる共重合体を挙げることができる。

【0028】

また、上記接着剤層を形成する接着剤には、上記粘着性樹脂の他に、それ自身の耐候性及び下地となる再帰反射性シートの耐候性等を向上させる目的で、紫外線吸収剤を含有せしめることが望ましく、そして必要により、さらに光安定剤を配合することができる。

上記粘着性樹脂に適用可能な紫外線吸収剤としては、一般に極大吸収波長が340～353 nm、特に343～346 nmの範囲内にあるものが好ましく、例えば、シアノアクリレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、ヒドロキノン系等の紫外線吸収剤が挙げられる。これらのうち反応型のものは、形成された重合体(粘着性樹脂)と反応させるか、又は前述した如きモノマーに予め反応させておくことにより重合体に導入してもよい。

使用しうる紫外線吸収剤の具体例としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、例えば、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、例えば、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等；サリチル酸系紫外線吸収剤として、例えば、フェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、レゾルシノールモノベンゾエート、4-t-ブチルフェニルサリチレート等；そしてシアノアクリレート系紫

10

20

30

40

50

外線吸収剤として、例えば、エチル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、2 - エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート等を挙げることができる。

これらの中、特にベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が好適である。上記紫外線吸収剤は、通常、粘着性樹脂 100 重量部（固形分として）あたり、0.5 ~ 10 重量部、好ましくは 0.6 ~ 9 重量部、さらに好ましくは 0.7 ~ 8 重量部の範囲内で使用することができる。

【0029】

さらに、上記接着剤層を形成する接着剤には、上記紫外線吸収剤に加えて、光安定剤を含ませることが望ましく、配合しうる光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系又はヒンダードフェノール系等の光安定剤を挙げることができ、中でもヒンダードアミン系光安定剤が好適である。上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、特に制限されるものではないが、一般には、高分子量のものであって、N置換ピペリジノール核を有するものを好適な例として挙げることができる。該ヒンダードアミン系光安定剤は、通常、400 ~ 10,000、特に500 ~ 5,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。そのようなヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ブタンテトラカルボン酸とN置換ピペリジノールとのエステルである高分子エステルを挙げることができ、市販品として、MARK LA - 63（商品名・アデカ・アガス（株）製）、MARK LA - 62（商品名・アデカ・アガス（株）製）、T1NUVIN 622LD（商品名・日本チバガイギー（株）製）等を好ましい例として挙げることができる。このように高分子量のヒンダードアミン系光安定剤を用いることにより、ブリードアウトを防止することができ、その結果、長期間に亘って性能を維持することが可能となる。

光安定剤の配合量は、厳密に制限されるものではなく、その種類等に応じて変えることができるが、一般には、粘着性樹脂 100 重量部（固形分として）あたり 0.5 ~ 5 重量部、好ましくは 0.6 ~ 4 重量部、さらに好ましくは 0.7 ~ 3 重量部の範囲内とすることができる。

【0030】

さらに、上記接着剤層を形成する接着剤には、上記の紫外線吸収剤及び光安定剤に加えて、通常用いられる成分、例えば、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等の溶剤；各種の顔料及び染料の如き着色剤；架橋剤、架橋促進剤等を適宜配合することができる。該架橋剤としては、例えば、イソシアネート類、エポキシ類、メラミン類、アルミキレート類等が挙げられ、また、架橋促進剤としては、例えば、ジブチルチンラウレート等を挙げることができる。

【0031】

以上述べた接着剤は、前記のフッ素系樹脂フィルム of 貼着面又は再帰反射性シートの光入射側の表面層に適用することができるが、実用的には、フッ素系樹脂フィルム of 貼着面に予め適用し、接着剤層を離型紙等で被覆しておき、必要になった場合に離型紙等を剥がして、下地となる再帰反射性シートの光入射側の表面層に加圧積層するようにするのが好適である。

【0032】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに具体的に説明する。尚、実施例及び比較例における再帰反射性シートの耐氷結性試験、耐着雪性試験、再帰反射性能試験、柔軟性試験、汚染除去性試験及び印刷層密着性試験の方法並びにそれらの評価方法は次のとおりである。

【0033】

(1) 耐氷結性試験

感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを積層した再帰反射性シートを 7.5 × 15 cm のアルミニウム板の全面に貼付け、テスト片とする。このテスト片を - 30 の雰囲気中に垂直に立て、霧吹きで水滴を該再帰反射性シート表面の全面に吹き付け、24 時間

10

20

30

40

50

後の表面の氷結状態を観察して、以下の基準に従って評価する。

- 5・・・氷結部分が全面積の5%未満。
- 4・・・氷結部分が全面積の5%以上、10%未満。
- 3・・・氷結部分が全面積の10%以上、20%未満。
- 2・・・氷結部分が全面積の20%以上、30%未満。
- 1・・・氷結部分が全面積の30%以上。

【0034】

(2) 耐着雪性試験

感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを積層した再帰反射性シートを1×1.5mのアルミニウム板の全面に貼付け、テスト片とする。このテスト片を降雪時屋外に垂直に立て、24時間後の表面着雪状況を観察し、以下の基準に従って評価する。 10

- 5・・・着雪部分が全面積の5%未満。
- 4・・・着雪部分が全面積の5%以上、10%未満。
- 3・・・着雪部分が全面積の10%以上、20%未満。
- 2・・・着雪部分が全面積の20%以上、30%未満。
- 1・・・着雪部分が全面積の30%以上。

【0035】

(3) 再帰反射性能試験

JIS Z - 9117に規定される再帰反射性能の測定法に従って、感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを積層した再帰反射性シートの再帰反射性能を測定する。尚、測定に際しての角度条件は、観測角0.2°、入射角5°とした。 20

【0036】

(4) 柔軟性試験

感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを積層した再帰反射性シートを10×10cmに切断し、5の条件下で約5cmの塩化ビニル樹脂製パイプに、再帰反射性シートの背面に設けられている感圧性接着剤によって貼付け10秒間固定する。次いで固定をはずして貼着状態を観察し、以下の基準に従って評価する。

- 3・・・浮き、剥がれ等の貼着異状がない。
- 2・・・浮き、剥がれ等の貼着異状が端部より10mm以内の範囲。
- 1・・・浮き、剥がれ等の貼着異状が端部より10mmを越えている。 30

【0037】

(5) 汚染除去性試験

感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを積層した再帰反射性シートの表面を油性黒色フェルトペンを用いて汚し、5分間乾燥後、以下の基準に従って汚染除去性を評価する。

- 5・・・乾燥布で簡単に拭き取り除去ができ、跡が全く残らない。
- 4・・・乾燥布で強く擦れば拭き取り除去ができ、跡が全く残らない。
- 3・・・乾燥布で強く擦っても完全に拭き取り除去することができないが、水又はエチルアルコールを布につけて拭けば除去することができ、跡が全く残らない。
- 2・・・水又はエチルアルコールを布につけて拭けば除去可能であるが、跡が残る。 40
- 1・・・水又はエチルアルコールを布につけて拭いても除去できない。

【0038】

(6) 印刷層密着性試験

50mm角、1mm厚のアルミニウム板上の感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを積層した再帰反射性シートをJIS A 1415 - 1977に規定されるWS型サンシャインカーボン型促進耐候性試験機を用いて1000時間の光 - 水の促進劣化試験(耐候性試験)を行った後に、感圧接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを引き剥がして、以下の基準で印刷層の密着性を評価する。

- 5・・・印刷部分の面積の100%が接着剤層と再帰反射性シートの表面層との界面で剥離する。 50

4・・・印刷部分の面積の76%が接着剤層と再帰反射性シートの表面層との界面で剥離する。

3・・・印刷部分の面積の33%が接着剤層と再帰反射性シートの表面層との界面で剥離する。

2・・・印刷部分の面積の100%が接着剤層とフッ素系樹脂フィルムとの界面で剥離する。

1・・・耐候性試験後にすでにフッ素系樹脂フィルムが脱落している。

【0039】

〔実施例1〕

厚み約40 μ m、表面張力23dyne/cmで全光線透過率92%のテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体フッ素系樹脂フィルム(アフレックスCOP、旭硝子株式会社製)の印刷する側の面をコロナ放電加工機(春日電機株式会社製)を用いて表面張力42dyne/cmに処理を施した。

しかる後に、フッ素系樹脂フィルムのコロナ処理面に下記組成の黒色不透明インキを用いてグラビア印刷法により、図5に示されたような最小印刷幅が1mmの文字と円形模様とを組み合わせた印刷模様単位を、シート長手方向のピッチPm及びシート幅方向のピッチPwがいずれも150mmの間隔で格子状に配置して印刷を行った。

インキ組成

ポリエステル系樹脂インキバインダー	9.5重量%	
カーボンブラック	0.1重量%	20
エチレングリコールモノエチルアセテート	69.4重量%	
C ₉ 系石油留分	21.0重量%	

このように作成した「印刷されたフッ素系樹脂フィルム」の印刷面側に、ブチルアクリレート(BA)/アクリル酸(AA)共重合体(重量比:BA/AA=90/10)の酢酸エチル/トルエン(4/6)溶液(固形分=34%)294重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤[「チヌピン328」、チバ・ガイギー社製]1.4重量部、ヒンダードアミン系光安定剤[「チヌピン622LP」、チバ・ガイギー社製]0.7重量部及び架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤の1-メトキシプロピルアセテート-2/キシレン(1/1)溶液(固形分=75%)0.3重量部の混合液を離型紙上に塗布・乾燥して形成した厚み約50 μ mの感圧性接着剤層を貼り合わせ、感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを作成した。

次に、感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムから離型紙をはがし、市販の白色カプセルレンズ型再帰反射性シート(ニッカライトSEG15012、ニッカポリマ株式会社製)の光入射側の表面層に貼付・積層して、印刷されたフッ素系樹脂フィルムの被覆表面層をもつ再帰反射性シートを得た。得られた再帰反射性シートを前記試験法に従って各種試験を行った。試験結果を後記表1に示す。

【0040】

〔実施例2〕

実施例1で作成した感圧性接着剤付き印刷フッ素系樹脂フィルムを市販の白色カプセルキューブコーナ型再帰反射性シート(ニッカライトクリスタルグレード92802、日本カーバイド工業株式会社製)の光入射側の表面層に貼付・積層して、印刷されたフッ素系樹脂フィルムの被覆表面層をもつ再帰反射性シートを得た。得られた再帰反射性シートを前記試験法に従って各種試験を行った。試験結果を後記表1に示す。

【0041】

〔実施例3〕

実施例1において、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フッ素系樹脂フィルムの代わりに、厚み約50 μ m、全光線透過率92%、表面張力25dyne/cmのフッ化ビニリデン系樹脂フィルム(PVdF)(DXフィルム14S0050、電気化学工業株式会社製)を用い、該フィルムの印刷する側の面をコロナ処理により表面張力43dyne/cmとした以外は、実施例1と同様にして印刷されたフッ素系樹脂フィルムの被覆表

面層をもつ再帰反射性シートを得た。得られた再帰反射性シートを前記試験法に従って各種試験を行った。試験結果を後記表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

〔 実施例 4 〕

実施例 1 において、文字と円形模様とを組み合わせた印刷模様単位に代えて、図 6 に示されるような最小印刷幅が 1 mm である十字形の繰り返し模様印刷パターンを用いて、フッ素系樹脂フィルムのコロナ処理面に下記組成の半透明の灰色インキを用いてグラビア印刷法により印刷を行った以外は、実施例 1 と同様にして印刷されたフッ素系樹脂フィルムの被覆表面層をもつ外観が灰色の再帰反射性シートを得た。尚、上記印刷模様単位は、シート長手方向のピッチ P m 及びシート幅方向のピッチ P w はいずれも 2 mm で千鳥状に配置され、印刷模様単位間の非印刷部分の最小間隔は 2 mm であった。得られた再帰反射性シートを前記試験法に従って各種試験を行った。試験結果を後記表 1 に示す。

10

インキ組成

ポリエステル系樹脂インキバインダー	9 . 5 9 重量%
カーボンブラック	0 . 0 1 重量%
エチレングリコールモノエチルアセテート	6 9 . 4 重量%
C ₉ 系石油留分	2 1 . 0 重量%

【 0 0 4 3 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 において、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体フッ素系樹脂フィルムの代わりに、厚み約 3 8 μ m、全光線透過率 9 3 %、表面張力 4 1 d y n e / c m のポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルム (P E T) (テイジンテトロン S - 3 8、帝人株式会社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして印刷されたフッ素系樹脂フィルムの被覆表面層をもつ再帰反射性シートを得た。得られた再帰反射性シートを前記試験法に従って各種試験を行った。試験結果を後記表 1 に示す。

20

【 0 0 4 4 】

〔 比較例 2 〕

実施例 1 において、文字と円形模様とを組み合わせた印刷模様単位に代えて、フッ素系樹脂フィルムのコロナ処理面にグラビア印刷法により全面印刷を行った以外は、実施例 1 と同様にして印刷されたフッ素系樹脂フィルムの被覆表面層をもつ外観が灰色の再帰反射性シートを得た。得られた再帰反射性シートを前記試験法に従って各種試験を行った。試験結果を後記表 1 に示す。

30

【 0 0 4 5 】

【 表 1 】

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
耐氷結性試験	5	5	4	5	1	5
耐着雪性試験	5	5	4	5	1	5
再帰反射性能試験	320	820	304	120	294	65
柔軟性試験	5	3	4	5	3	5
汚染除去性試験	5	5	4	5	1	5
印刷層密着性試験	4	4	5	4	5	2

10

【0046】

20

【発明の効果】

本発明の印刷層を有する再帰反射性シートは、表面張力が低く且つ耐候性、耐溶剤性、機械的強度等に優れたフッ素系樹脂フィルムによって、その表面が保護されているため、例えば、寒冷地での使用に際しても再帰反射性シート表面への氷結や着雪が少なく、また、再帰反射性シートの表面がペンキ、インキ等により汚染された時にも、有機溶剤等を使用せず、空拭きや水洗のみにより容易に汚染を除去することができ、従って例えば道路標識、工事標識等の標識類；自動車、オートバイ等の車輛のナンバープレート；衣服、救命具等の安全資材類；スノーポール等のスポーツ用品；看板等のマーキング資材等において有利に使用することができる。

また、本発明の印刷層を有する再帰反射性シートは、印刷領域が不連続に存在しているため、屋外に施工した場合や汚染を溶剤で洗浄した場合に、フッ素系樹脂フィルムと印刷層との界面より、水や溶剤等が浸入する不具合が発生しても、水や溶剤等の浸入が独立した印刷領域内で留まり再帰反射性シート全域に広がることがない。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、封入レンズ型再帰反射性シートの表面層上に接着剤層、印刷層及びフッ素系樹脂フィルムを積層した本発明の再帰反射性シートの一例を示す拡大断面図である。

【図2】図2は、カプセルレンズ型再帰反射性シートの表面層上に接着剤層、印刷層及びフッ素系樹脂フィルムを積層した本発明の再帰反射性シートの一例を示す拡大断面図である。

【図3】図3は、カプセルキューブコーナー型再帰反射性シートの表面層上に接着剤層、印刷層及びフッ素系樹脂フィルムを積層した本発明の再帰反射性シートの一例を示す拡大断面図である。

40

【図4】図4は、メタライズドキューブコーナー型再帰反射性シートの表面層上に接着剤層、印刷層及びフッ素系樹脂フィルムを積層した本発明の再帰反射性シートの一例を示す拡大断面図である。

【図5】図5は、印刷層における印刷模様単位及びその配置状態の一例を示す斜視図である。

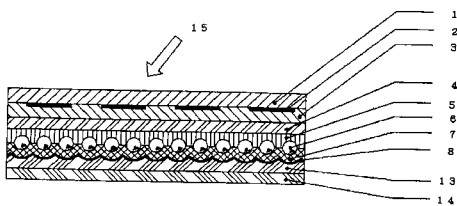
【図6】図6は、印刷層における印刷模様単位及びその配置状態の他の例を示す斜視図である。

【符号の説明】

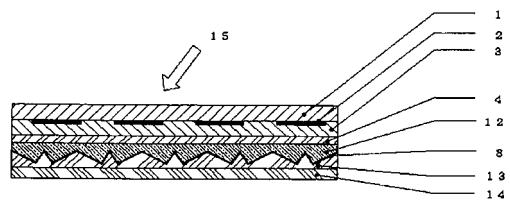
50

- 1 フッ素系樹脂フィルム
- 2 印刷層
- 3 接着剤層
- 4 表面層
- 5 ビーズ固着層
- 6 ガラスビーズ
- 7 焦点層
- 8 光反射層
- 9 空気層
- 10 バインダー層
- 11 サポート層
- 12 プリズム層
- 13 基材接着材層
- 14 剥離材層
- 15 入射光
- 16 印刷模様単位 (印刷領域)

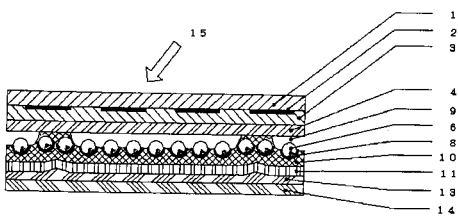
【図1】



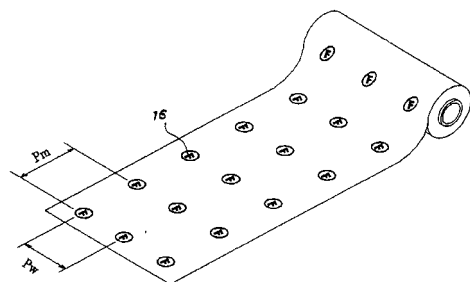
【図4】



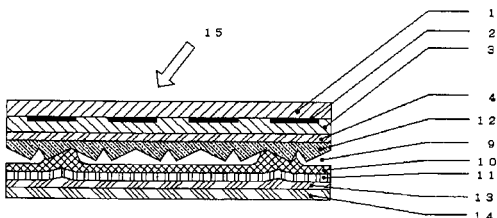
【図2】



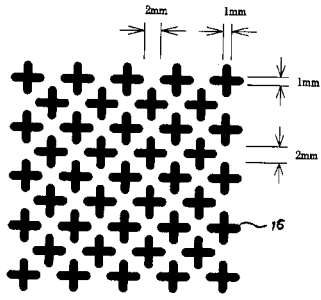
【図5】



【図3】



【 図 6 】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第97/022098(WO, A1)

特開平10-044329(JP, A)

特開平09-125562(JP, A)

特開平11-077895(JP, A)

特開平11-183715(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G09F 13/16

B32B 27/30

G02B 5/124

G02B 5/128