

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.⁷
B41M 5/00(11) 공개번호 10-2005-0043731
(43) 공개일자 2005년05월11일(21) 출원번호 10-2004-7006503
(22) 출원일자 2004년04월30일
번역문 제출일자 2004년04월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/035417
국제출원출원일자 2002년11월05일(87) 국제공개번호 WO 2003/039883
국제공개일자 2003년05월15일

(30) 우선권주장 60/332885 2001년11월05일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자 두탄-헝티
미국옴넨55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427
룩도마스에프
미국옴넨55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427
오렌스틴브루스디
미국옴넨55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 김성기

심사청구 : 없음

(54) 재귀반사 시팅에 인쇄하는 방법 및 그 물품

명세서

기술분야

본 발명은 재귀반사 시팅에 인쇄하는 방법과 이에 대응되는 물품에 관한 것이다. 본 발명은 인쇄 품질을 개선하는데 유용하며, 특히 열질량전달 인쇄법(thermal mass transfer printing)과 같은 밀착 인쇄법(contact printing)으로 이미지화되는 상대적으로 얇은 잉크수용층에서 그러하다.

배경기술

WO 94/19710는 열인쇄 수용적이고 약한 재귀반사 중합체 시팅에 관한 것이다. 상기 중합체 시팅 물질은 코어 시트와 코어 시트 위의 열인쇄수용면을 포함한다. 상기 열인쇄수용면은 폴리우레탄 분산물을 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있다. WO 94/19710에서 기술된 바와 같은 도 1에서는 가장 바닥면에 제거가능한 보호 라이너 (14), 재귀반사층 (16), 감압성 접착층 (26), 약 25 마이크론 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)층 (18), 및 착색제/바인더 수용 인쇄층 (20)을 포함하는 공지된 재귀반사 시팅 (12)를 나타낸다. 재귀반사층 (16)은 밀에 반사층 (32)과 감압성 접착층 (36)을 가지는 폴리비닐 부티랄 바인더층 (34)에 끼워진 유리 미소구체 (30)의 단일층을 포함한다. 층 (20)은 수지계 인디시아로 된 직접적으로 열인쇄 수용적이며, PET 및 비닐리덴/아크릴로니트릴 공중합체를 포함하는 조성물로부터 형성된다. WO 94/19710에 서술된대로, 이 시팅 물질 (12)는 옥내 물품으로의 용도로 제조되며, "ScotchMark brand label stock 3929"라는 상표명으로 3M, St. Paul, MN에서 시판되고 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

본 발명자는 열질량전달 인쇄법과 같은 밀착 인쇄법의 인쇄 품질을 개선하기 위한 방법을 발견하였다. 한 구체예로서, 본 발명은 재귀반사층을 포함하는 기재, 재귀반사층 위에 배열된 접착층, 및 접착층 위에 배열된 잉크수용층을 제공하는 단계, 및 잉크수용층에 인쇄하는 단계를 포함하는 재귀반사 기재에 인쇄하는 방법에 관한 것이다. 상기 잉크수용층은 1 밀(25 마이크론) 이하의 두께를 가지며 그리고/또는 아크릴계 또는 우레탄계 중합체를 포함한다. 잉크수용층의 두께는 0.8 밀(20 마이크론) 이하가 바람직하며, 0.5 밀(12.5 마이크론) 이하인 것이 더 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.3 밀(7.5 마이크론) 이하이며, 0.1 밀(2.5 마이크론) 정도인 것이 가장 바람직하다.

다른 구체예로서, 기재는 재귀반사층, 재귀반사층 위에 배열된 접착층, 및 접착층 위에 배열된 잉크수용층을 포함하며, 이 때 인쇄 품질이 향상되었다.

이러한 방법들 각각에서, 기재를 열질량전달과 같은 밀착 인쇄 방법으로 인쇄하는 것이 바람직하다.

다른 구체예로서, 본 발명은 이미지화된 시팅은 물론, 열질량 인쇄법과 같은 밀착 인쇄방법으로 이미지화 했을 때 좋은 인쇄 품질을 나타내는 재귀반사 기재(즉, 물품)에 관한 것이다.

다른 구체예로서, 본 발명은 이러한 이미지화될 수 있거나 이미지화된 재귀반사 기재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

이러한 구체예들의 각각에서, 인쇄품질은 인쇄품질평가척도(Print Quality Rating Scale)에 따라 바람직하게는 적어도 1 인티저(integer), 더 바람직하게는 2 인티저만큼 개선되었다. 더욱이, 접착제는 재귀반사층을 잉크수용층에 영구히 접착시키는 것이 바람직하다. 접착제는 0.3 GPa 이하의 탄성율을 갖는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 0.2 GPa 이하이며, 0.1 GPa 이하인 것이 더욱 바람직하다. 재귀반사층은 다수의 큐브코너 재귀반사 요소들 또는 유리 미소구체를 갖는 바인더층을 포함할 수 있다.

발명의 설명

본 발명의 방법은 일반적으로 재귀반사 시팅에 이미지화에 관한 것이며, 특히 열질량전달 인쇄법과 같이 인쇄 장치(예, 인쇄 헤드)와 시팅 사이를 밀착시키는 이미지화 기술로 재귀반사 시팅에 이미지화하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 재귀반사층, 가장 바깥쪽에 보이는 표면의 잉크수용층, 및 재귀반사층과 잉크수용층 사이에 배열된 접착층을 포함하는 기재의 제공; 및 잉크수용층에 인쇄하는 것을 포함한다.

한 구체예로서, 본 발명은 재귀반사층, 가장 바깥 표면의 잉크수용층, 및 그 둘 사이에 배열된 접착층을 포함하는 열질량 인쇄 수용성 재귀반사 기재에 관한 것이다. 전형적인 열질량 인쇄 수용성 재귀반사 시팅을 도 2에 묘사하였다. 시팅 (100)은 밑에 반사층 (32)을 갖는 폴리비닐 부티랄 바인더층 (34)에 끼워진 유리 미소구체 단일층 (30)을 포함하는 재귀반사층 (62)을 포함한다. 시팅의 보이는 표면은 재귀반사층과 잉크수용층 (46) 사이에 배열된 접착층 (44)을 포함한다. 상기 접착층 (44)은 인접한 층에 영구히 접착되어, 완성된 이미지화된 재귀반사 물품 내에 존재한다. 시팅이 프라이머와 같은 부가층들을 포함할 수 있음에도 불구하고, 구체예에서 접착층 (44)은 재귀반사층 (62)을 잉크수용층 (46)에 영구히 접착시키는 것이 바람직하다. 전형적으로, 시팅은 제거 가능한 라이너 (14)에 의해 보호되는 보이지 않는 표면 위에 감압성 접착층 (36)을 포함한다. 사용시 라이너 (14)는 제거되며, 시팅은 접착층 (36)으로 사인 백킹, 인가번호판 백킹, 게시판, 자동차, 트럭, 비행기, 건물, 천막, 창문, 마루 등과 같은 목표 기재에 접착되어진다.

본 발명의 방법은 특히 재귀반사 시팅을 이미지화 하는데 유리하며, 이 때 하부 접착층이 없으면 인쇄 품질이 낮아지는 결과를 초래한다. 인쇄 품질이 낮다는 것은 인쇄품질평가척도에 따라 "3" 이하의 물리적 특성을 나타냄을 말하며, 보다 자세한 것은 실시예에서 서술하기로 한다. 잉크수용층이 매우 얇을 때에도 인쇄 품질이 낮아질 수 있다. 이에 따라, 본 발명은 잉크수용층이 1 밀(25 마이크로) 이하인 구체예가 유리하다. 본 발명은 0.8 밀(20 마이크로) 이하의 두께를 갖는 잉크수용층일 때 더 유리하며, 0.5 밀(12.5 마이크로) 이하의 두께일 때 더욱 유리하며, 0.3 밀(7.5 마이크로) 이하의 두께일 때 특히 유리하다.

잉크수용층의 두께와 관계없이, 잉크수용층이 낮은 적합성(즉, 높은 탄성률)을 갖는 물질을 포함할 때에도 인쇄 품질이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다. 예컨대, 가교결합된 우레탄계 중합 물질 및 아크릴 중합체에 기초한 잉크수용층의 경우가 그러하다.

본 발명에 사용하기 위한 잉크수용층 및 접착제는 그것의 존재로 시팅의 의도된 재귀반사 성질을 손상시켜서는 안되므로, 충분히 투명해야 한다. 잉크수용층 또는 접착층으로 사용하기 적합한 다양한 조성물들은 당업계에 알려져 있다. 잉크수용성 코팅은 비닐계 중합체, 폴리우레탄 중합체(들), 아크릴 중합체(들) 및 그들의 혼합물의 에멀전 및 분산물을 포함하는 것이 바람직하다. 전형적인 잉크수용성 코팅은 폴리우레탄 분산물을 포함하는데, 이는 상표명 "Neorez R-960"으로 Avecia, Wilmington, MA에 의해 시판되며, 아지리딘 가교결합제와 같은 가교결합제와 혼합되어있는 상태이다. 또한 상표명 "CX-100"으로 Avecia에 의해서도 시판되고 있다. 선택적으로, 잉크수용층은 미리 형성된 필름으로 제공될 수도 있다.

전형적인 이미지화된 물품을 도 3에 나타내었으며, 여기서 시팅 (200)은 잉크수용층 (46)의 가장 바깥에 보이는 표면의 인디시아 (210)을 포함한다. 임의적으로, 탑코트나 부가 필름을 보이는 표면에 배열 할 수 있는데, 즉, 잉크수용층과 임의적 탑코트 또는 필름 사이에 인쇄물을 끼워 넣어, 재귀반사 물품의 내구성을 증가시킬 수 있다.

잉크수용층은 그래픽 이미지, 문자숫자적 문자, 바코드 등을 생산하기 위해 다양한 기기로 인쇄되어질 수 있다. 본 발명의 방법 및 물품은 비밀착 인쇄 방법의 사용에 적합할 수 있음에도 불구하고, 본 발명은 특히 열질량전달 인쇄법의 경우와 같이 잉크수용층과 인쇄 장치(예, 인쇄 헤드) 사이를 밀착하는 방법에 유리하다. 밀착 인쇄방법에는 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 프레스 인쇄, 석판술, 전위기록술(정전기적인 것 포함), 및 전기진단사진(레이저 인쇄와 건식인쇄 포함)이 포함된다. 열인쇄법은 기재에 이미지를 생성하는 여러 다양한 기술 분야를 서술하는데 폭넓게 사용되는 용어이다. 이러한 기술들에는 핫스탬핑, 직접적 열인쇄법, 염료확산 인쇄법, 및 열질량전달 인쇄법이 포함된다.

핫스탬핑(Hot stamping)은 미국 특허 번호 4,992,129(Sasaki et al.)에서 공개된 바와 같이 기재 위에 리본을 통해 패턴이 각인되거나 양각으로 새겨지는 기계적 인쇄 방식이다. 패턴에 열과 압력을 가함으로써, 기재 위에 패턴이 인쇄된다. 이로 인해, 리본 상의 염료나 잉크 같은 착색 물질이 패턴이 적용되어질 기재로 옮겨진다. 패턴을 기재에 인쇄하기에 앞서 기재는 예열될 수 있다. 핫스탬핑은 스탬프 패턴이 고정되기 때문에 다양한 인디시아나 이미지를 기재에 적용하는 데는 쉽게 사용될 수 없다. 결과적으로, 핫스탬핑은 인가 번호판을 만드는데 사용될 시트를 인쇄하는 것과 같은 다양한 정보를 인쇄하는 데는 통상 유용하지 않다.

직접적 열인쇄법(Direct thermal printing)은 통상 구 유형의 팩스기계에서 사용된다. 이러한 방식은 열이 특정 위치에서 종이의 색채를 바꿀 수 있도록 배치된 착색제를 포함하는 특정 기재를 요구한다. 작동시, 기재는 선택적으로 기재를 가열하는(또는 가열하지 않는) 얇은 개개의 가열 요소들, 또는 화소의 배열을 지나서 운반되어진다. 화소가 기재를 가열하는 위치에 관계없이 기재는 색채가 변한다. 화소의 가열 작용에 대응하게, 문자나 숫자 같은 이미지가 기재 위에 형성될 수 있다. 그러나, 기재는 빛, 열 또는 기계적 힘에 노출될 때와 같이 부지불식간에 색채가 변할 수 있다.

염료확산 열전달(Dye diffusion thermal transfer)은 염료공여층으로부터 염료수용 기재로 물리적 확산 과정을 통한 염료의 전달을 포함한다. 전형적으로, 그러한 확산을 촉진하기 위해 인쇄되어지는 필름면은 염료 수용층을 추가로 포함한다. 직접적 열인쇄법과 유사하게, 염료와 기재를 포함한 리본이 선택적으로 리본을 가열시키는 가열 요소(화소)의 배열을 지나서 운반되어진다. 화소가 리본을 가열하는 위치에 관계없이, 고체 염료는 액화되며 확산을 통해 기재로 이전된다. 염료 확산으로 이전되어진 후, 일부 공지된 염료들은 화학적으로 기재와 상호작용한다. 기재 내의 색채 형성은 화학적 반응에 의존할 수도 있다. 결론적으로, 열에너지(도달한 온도 또는 경과한 시간)가 너무 낮다면, 색채 농도는 충분히 현상되지 않을 수도 있다. 따라서, 염료 확산을 이용한 발색현상은 열융융과 같은 후-인쇄 단계에 의해 종종 증가되어진다. 대안적으로, 인쇄 과정 중 기재의 탁월한 온도 조절을 제공하기 위해, 미국 특허 번호 5,553,951(Simpson et al.)에서는 한가지 이상의 상승 또는 하강 온도 조절 롤러를 공개하였다.

열전달 인쇄법, 비충돌 인쇄법, 열그래픽 인쇄법, 및 온도기록법으로도 알려진 열질량전달 인쇄법은 기재 위에 문자를 형성하는데 있어 대중적이며 상업적으로 성공하게 되었다. 핫스탬핑처럼, 열과 압력이 기재 위로 리본으로부터 이미지를 이전하는데 사용된다. 직접적 열인쇄법 및 염료확산 인쇄법처럼, 착색제를 기재로 전달하기 위해 화소 가열기가 선택적으로 리본을 가열한다. 그러나, 열질량전달 인쇄법에 사용되는 리본 상의 착색제는 왁스베이스, 수지베이스, 또는 안료 및/또는 염료를 전형적으로 포함하는 그들의 혼합물을 갖는 중합 바인더를 포함한다. 인쇄 동안, 리본은 인쇄 헤드와 중합체 필름의 노출면 사이에 위치한다. 인쇄 헤드는 열질량전달 리본과 밀착되며, 화소 가열기는 리본을 가열하는데, 이는 필름이 열질량전달인쇄기를 통해 지나가면서 인쇄 헤드가 착색제를 리본으로부터 필름으로 전달하게 하기 위한 것이다.

대표적인 열질량전달 인쇄기의 예는 상표명 "Model L170XI"로 Zebra Technologies Corporation, Vernon Hills, Illinois 가 제조한다. 열질량 인쇄법에 사용될 적합한 리본은 International Imaging Materials, Inc., Amherst, NY 및 Dai Nippon Corporation, Concord, NC 를 포함한 다양한 제조업자에 의해 판매되고 있다. 이러한 열질량전달 리본은 전형적으로 약 6 μm 두께의 폴리에스터 백킹 및 약 0.5~6.0 μm 두께의 착색제 층을 포함한다. 종래의 열질량전달 인쇄법 기술에 관한 추가적인 정보는 미국 특허 번호 5,818,492(Look) 및 4,847,237(Vanderzanden)에 상세히 설명되어 있다.

재귀반사층은 통상 재귀반사 시팅으로 제공되어진다. 사용에 적합한 재귀반사 시팅의 두가지 가장 평범한 유형은 미소구 체계 시팅과 큐브코너계 시팅이다. 때때로 "구슬모양 시팅"이라고도 언급되어지는 미소구체 시팅은 잘 알려져 있으며, 전형적으로 적어도 부분적으로 바인더 층에 끼워진 수많은 미소구체, 및 결합된 반사성 또는 확산반사성 물질(금속성 증기 또는 스퍼터 코팅, 금속 파편, 또는 안료 입자와 같은 것)을 포함한다. 미소구체 시팅의 예는 미국 특허 번호 4,025,159(McGrath); 4,983,436(Bailey); 5,064,272(Bailey); 5,066,098(Kult); 5,069,964(Tolliver); 및 5,262,225(Wilson)에 공개되어있다.

바람직한 재귀반사 코어는 광학을 완성시키는 잉크수용성 탑코트 또는 탑필름의 적용으로 실질상 높아져 있는 재귀반사성 수치를 낮추도록 제공되는 유리 미소구체를 포함한다. 유리 미소구체는 바인더층을 통해 분산되며, 투명한 바인더 물질에 의해 미소구체와 사이를 둔 반사성의 반사층을 아래에 둔 바인더 층에서 분산되는 단일층으로 실질상 존재한다. 적절한 바인더층 물질에는 폴리비닐 부티랄, 지방족 폴리우레탄 및 폴리우레탄 확장 폴리에스터(예를 들어, 미국 특허 번호 5,882,771의 컬럼 15, 30~35줄에 서술되어 있음)가 포함된다. 반사성 반사층은 증기침착 알루미늄 층일 수 있다.

때때로 프리즘, 미소프리즘, 또는 3중 반사경 시팅으로 언급되기도 하는 큐브코너 시팅은 전형적으로 입사광을 재귀반사하는 수많은 큐브코너 요소들을 포함한다. 큐브코너 재귀반사경은 전형적으로 통상 평면인 앞면과 뒷면으로부터 튀어나온 큐브코너 요소들의 배열을 갖는 시트를 포함한다. 큐브코너 반사 요소들은 3개의 거의 서로 수직인 옆면들이 큐브코너의 한 코너에서 만나는 삼면체 구조를 일반적으로 포함한다. 사용시, 재귀반사경은 의도된 관찰자의 기대되는 위치 및 광원에 대해 통상 노출된 앞면에 배열된다. 실질상 광원을 향한 방향에서 앞면으로 나가기 위해, 앞면의 빛 입사는 시트로 들어오며 요소들의 삼면 각각에 의해 반사되어지는 시트의 보드를 통해 지나간다. 전체 내부 반사의 경우, 공기 경계면은 먼지, 물, 및 접착제가 없는 상태로 유지되어야 하므로, 밀봉 필름으로 둘러싸야한다. 광선은 전체 내부 반사 때문에 전형적으로 옆면에 반사되어지거나, 앞서 서술한대로 옆면의 뒷면상의 반사성 코팅에 의해서도 반사되어진다. 큐브코너 시팅에 바람직한 중합체에는 에틸렌 공중합체는 물론, 폴리(카보네이트), 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸렌테레프탈레이트), 지방족 폴리우레탄, 및 그들의 이오노머를 포함한다. 큐브코너 시팅은 미국 특허 번호 5,691,846(Benson)에서 서술된 것처럼, 필름에 직접적으로 주조하여 준비될 수도 있다. 방사선 경화된 큐브코너용 중합체는 다중기능성 아크릴레이트 또는 에폭시 및 단일 또는 다중기능성 단량체와 혼합된 아크릴레이트와 우레탄과 같은 가교결합된 아크릴레이트를 포함하는 것이 바람직하다. 더욱이, 앞서 서술된 것들과 같은 큐브코너는 더 탄력적인 캐스트 큐브코너 시팅을 위해 가소화된 폴리비닐 클로라이드 필름에 주조될 수 있을 것이다. 이러한 중합체는 열 안정성, 환경 안정성, 투명도, 압형 또는 주형으로부터 뛰어난 이형, 및 반사성 코팅의 수용능력을 포함하는 한가지 이상의 이유들로 인해 바람직하다.

상기 시팅이 습기에 노출되는 구체예의 경우, 큐브코너 재귀반사 요소들을 밀봉 필름으로 캡슐화하는 것이 바람직하다. 큐브코너 시팅이 반사층으로 사용된 경우의 예에서, 백킹층은 적층물이나 물품을 불투명하게 하고, 그들에 의한 스크래치 및 흠 저항성을 개선하고, 그리고/또는 밀봉 필름의 블록킹 성향을 제거하기 위한 목적으로 존재할 수 있다. 큐브코너계 재귀반사 시팅의 예가 미국 특허 번호 5,138,488(Szczzech); 5,387,458(Pavelka); 5,450,235(Smith); 5,605,761(Burns); 5,614,286(Bacon) 및 5,691,846(Benson, Jr.)에 공개되었다.

재귀반사 물품의 재귀반사 계수는 완성된 물품의 요구되는 바람직한 성질에 따라 다양하다. 그러나, 통상 재귀반사 물품을 재귀반사 시팅의 재귀반사 계수 측정을 위한 ASTM E-810 시험법에 따라 측정할 때, 전형적으로 0.2도 관찰각 및 4도 입사각에서 약 5~1500 칸델라/럭스/ m^2 의 범위의 재귀반사 계수를 갖는다. 재귀반사 계수는 적어도 10 칸델라/럭스/ m^2 인 것이 바람직하며, 적어도 15 칸델라/럭스/ m^2 인 것이 더 바람직하며, 적어도 20 칸델라/럭스/ m^2 인 것이 더욱 바람직하다.

여기서 사용된 "접착층"은 접착층과 서로 밀착된 인접한 층과 영구히 접착되는 층(예, 재귀반사층을 잉크수용성 필름이나 코팅에 영구히 접착하는 것)을 언급한다. 영구히 결합한다는 것은 잉크수용층을 손상하지 않고서는 잉크수용층을 재귀반사층에서 분리할 수 없다는 것을 의미한다. 접착층은 핫멜트 접착제와 같은 100% 고체 접착제 조성물은 물론 수계 접착제 조성물, 용매계 접착제 조성물로부터 유래되어질 수 있다. 아크릴계 및 고무계 감압성 접착제 조성물과 같은 감압성 접착제가 바람직하다.

접착제는 인쇄 온도는 물론 주위 온도에도 적합해야 한다. 접착제의 적합성을 특징지우는 방법은 탄성률을 측정하는 것이 바람직하며, 이는 이하의 실시예에서 더 자세히 서술될 것이다. 일반적으로, 접착제는 주위 온도에서 약 0.5 GPa 이하의 탄성률을 갖는다. 탄성률은 0.3 GPa 이하일때 바람직하며, 0.2 GPa 이하일때 더 바람직하며, 약 0.1 GPa 이하일때 가장 바람직하다. 탄성률은 적어도 약 0.005 GPa 일거라고 추측되어지며, 더 바람직하게는 적어도 약 0.008 GPa일거라고 추측되어진다. 가열을 포함하는 인쇄 방법에서는, 접착제는 인쇄 헤드 온도에 적합해야 하는 것이 바람직하다. 열 인쇄는 물론 주위온도 인쇄에도 적합한 보편적인 제거 가능한 접착층에서는, 25°C부터 최고 인쇄 가열 온도(예 300°F)까지의 범위에서 탄성률이 특정범위 내에 있게 하기 위해서, 접착제는 온도에 관한 함수로 표시했을때 실질상 단조로운 탄성률 곡선을 갖는 것이 바람직하다.

접착층이 소정의 적합성에 기여한다면, 접착층의 두께는 다양할 수 있다. 전형적인 접착제 코팅 두께는 0.2 밀(2.5 마이크론)~10 밀(250 마이크론) 정도의 범위이다. 접착층의 두께는 잉크수용층의 두께보다 더 두꺼운 것이 바람직하다. 이에 따라, 접착층의 두께는 적어도 0.3 밀(4 마이크론) 정도인 것이 바람직하다. 더욱이, 접착층의 두께는 5 밀(125 마이크론) 이하인 것이 바람직하며, 2 밀(50 마이크론) 이하인 것이 더 바람직하다. 접착층을 잉크수용층 아래 전체면에 제공하는 것이 일반적임에도 불구하고, 원한다면 인쇄되어질 부분 밑에만 접착제를 제공할 수도 있다.

접착제는 발포성 접착층을 제공하는 다양한 기술은 물론, 스크린 인쇄법, 분무법, 잉크젯팅, 압출성형 다이 코팅, 플렉소 인쇄법, 오프셋 인쇄법, 그라비아 코팅, 나이프 코팅, 브러싱, 커튼 코팅, 와이어-와운드 로드 코팅, 바 코팅 등을 포함하는 적합한 코팅 기술들 어떤것으로도 재귀반사층에 직접 적용할 수 있을 것이다. 접착제는 전형적으로 인쇄되어질 부분 적어도 밑에 있는 잉크수용층 밑에 실질상 연속층으로 제공되어진다. 선택적으로, 접착제는 방출 라이너로 코팅되어질 수 있으며, 재귀반사층으로 전달코팅되어질 수 있다. 그러나, 잉크수용층은 먼저 웹 캐리어에 적용되어질 수 있으며, 수계 및 용매계 접착제인 경우에는 적어도 부분적으로 건조될 수 있으며, 잉크수용층에 적용될 접착제가 다음에 오며 그 다음 재귀반사층에 일렬로 전달코팅되어진다. 수계 및 용매계 접착제에서는, 코팅(즉, 잉크수용성 탑코트 및/또는 접착제)은 코팅 후 충분히 건조되어진다. 충분한 건조는 상온에서 적어도 24시간 동안 공기로 건조함으로써 달성할 수 있을 것이다. 선택적으로, 40~70°C 정도의 온도 범위를 갖는 가열오븐에서 5~20분 정도 동안 건조시킨 후, 상온에서 1~3시간 동안 건조시킬 수 있다.

이미지화된 재귀반사 물품은 "옥외 사용을 위해 내구성"이 있는 것이 바람직한데, 이는 물품이 극도의 온도에서 견딜 수 있고, 이슬부터 폭풍우까지 수분의 노출에 견딜 수 있으며, 태양의 자외선 방사 하에서 바래지 않는 안정성이 있다는 것을 의미한다. 교통정리 신호물품의 경우, 물품이 적어도 1년, 더 바람직하게는 적어도 3년 동안 풍화작용을 견딜 수 있도록 하기 위해, 본 발명의 물품은 충분한 내구성을 갖는 것이 바람직하다. 이는 교통정리용 재귀반사 시팅의 표준 설계서(Standard Specification of Retroreflective Sheeting for Traffic Control) ASTM D4956-99 에 따라 결정하였으며, 이는 초기 및 잇따르는 외부 풍화작용 모두에서, 여러 재귀반사 시팅 유형들의 적용-의존성 최소 수행 요구사항들을 서술하고 있다. 초기 및 잇따르는 외부 풍화작용 모두에서, 재귀반사계수는 이미지화된 재귀반사 기재에 대해 전형적으로 50% 정도 낮은 수치를 나타낸다.

특히 태양광선에 노출되는 옥외 환경에 있어서 이미지화된 기재의 내구성을 강화하기 위해, 열 안정제, UV광선 안정제, 및 자유-라디칼 스캐빈저와 같은 시판되는 다양한 안정화 화학물질들이 잉크수용층에 통상 포함된다.

상기 물품은 재귀반사 테이프는 물론; 교통신호, 롤업 사인, 기, 기치, 및 롤업 시팅, 콘랩 시팅, 포스트랩 시팅, 배럴랩 시팅, 인가번호판 시팅, 바리케이트 시팅 및 사인 시팅과 같은 다른 교통 경고 품목을 포함하는 기타 물품들; 운송수단 마킹 및 단편 운송수단 마킹; 포장도로 마킹 테이프 및 시팅으로의 사용에 적합하다. 또한, 상기 물품은 의류, 건설현장 조끼, 구명 제킷, 비옷, 로고, 패치, 장려 품목, 수하물, 서류가방, 책가방, 배낭, 멧목, 지팡이, 우산, 동물 목걸이, 트럭 마킹, 트레일러 커버 및 커튼 등의 물품을 포함하는 다양한 재귀반사성 안전장치에 유용하다.

재귀반사성 상업 그래픽 필름에는 다양한 광고, 판촉, 및 기업이미지 통합전략의 이미지화된 필름이 포함된다. 필름을 자동차, 트럭, 비행기, 계시판, 건물, 천막, 창문, 마루 등과 같은 목표면에 접착할 수 있도록, 전형적으로 필름은 안보이는 면에 감압성 접착제를 포함한다. 선택적으로, 접착제가 없는 이미지화된 필름은 기치 등으로 사용되기 적합하며, 이는 예를 들어, 전시 목적으로 건물에 기계적으로 부착할 수 있을 것이다.

본 발명의 목적과 이점은 다음의 실시예로 더 구체예되나, 기타 조건과 세부사항은 물론 실시예에서 열거된 특정 물질 및 그것의 양에 의해 본 발명이 부당하게 제한되어 해석되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

도 1은 공지된 재귀반사 시팅 물질의 개략적 단면도이다.

도 2는 본 발명에 따른 열질량 인쇄가 가능한 재귀반사 시팅 물질의 개략적 단면도이다.

도 3은 본 발명에 따른 이미지화된 재귀반사 시팅 물질의 개략적 단면도이다.

실시예

시험방법 - 탄성률

실시에에 사용된 잉크수용층과 접착층의 탄성률은 이하 시험방법으로 측정하였다.

두께 1/2인치의 1" X 1" 이하의 치수를 갖는 시료를 나노인덴터 XP(Nanoindenter XP, MTS Systems Corp. Nano Instruments Division, Oak Ridge, TN) 내의 고정물로 제공된 직경 2인치의 알루미늄 실린더 위에 놓았다. 모든 실험에는 다이아몬드 버코비치 프로브(diamond Berkovich probe, MTS Systems Corp에서도 판매)를 사용하였다. 공칭 하중률은 10nm/s로 조절했으며, 공간의 드리프트 셋포인트는 최대 0.05nm/s로 조절하였다. 정변형속도 실험은 0.05/s에서 200nm 깊이를 사용하였다. 특징지워진 층은 100X 확대된 비디오 스크린을 통해 보여진대로 모든것을 커버하도록 위치한다. 시험된 부위가 소정의 시료 물질, 즉, 공백, 함유 또는 파편을 대표하도록 보증하기 위해, 시험부위는 XP의 100X 비디오 확대로 국부적으로 선택하였다. 더욱이, 현미경 광학 축-투-압입기 측정렬을 점검하고 검정한 후, XP 소프트웨어로 오류정정된 용융석영기준으로 압입시험하는 반복과정을 통해 시험하였다.

시료 표면은 표면이 만날 때 두드러지게 변화하는 공기중 스프링 강성도를 갖는 표면에 탐침이 접근하는 곳에서 표면발견 함수를 통해 위치한다. 표면이 만나면, 하적변위 데이터는 탐침이 표면을 압입함으로써 얻어진다. 이때 데이터는 아래에서 서술할 방법론에 기초하여 경도 및 탄성률 물질 성질들로 바뀌어진다. 통계상 평가로 기계상 성질을 구성할 수 있게 하기 위해, 이 실험은 시료의 다른 부위에서도 반복하였다.

하적변위 데이터로부터 직접 결정된 탄성률은 합성계수, 즉, XP 압입기 테스트-투-시료 기계적 시스템의 계수이다. 이러한 하적변위 압입실험의 합성계수는 다음으로 결정되어질 수 있다.

$$S = 2/\text{SQRT}(\pi) * F * \text{SQRT}(A)$$

여기서 S는 밀착 강성도이며, MTS XP에 의해 특허된 연속-강성도-방법(Continuous-Stiffness-Method)을 통해 결정되었다. 이는 관련된 주기시간함수인 $F(t, w) = m d^2x/dt^2 + kx + b dx/dt$ 의 미분방정식을 유동학적 시료-압입기 기계적 시스템의 계수(즉, 시간함수에 대체반응의 동위상(in-phase) 및 이상(out-of-phase) 요소들에 대해 풀어, 내상 스프링 상수 K(따라서 강성도-따라서 밀착 부위)를 얻을 수 있었으며, 외상 댐핑 계수 b도 얻을 수 있었다. 이러한 시험의 디폴트 여기 주파는 45 hz이다.

A는 접촉 부위[m²]이며, 압입동안 압입이 압입기의 모양을 복사한다고 가정하고, 압입기 기하학은 분석적 기하학을 통해 모형화 되는데, 이는 추정면적인 $A = h^2 + \text{고계수항}$ (여기서 h는 변위 깊이이고, 고계수항은 경험적으로 측정되어진 다)이다.

F는 합성계수[GPa]

이때, 시료 물질의 탄성률(E)은 다음 식으로 얻어진다.

$$1/F = (1-u^2)/K + (1-v^2)/E$$

여기서, u는 다이아몬드 압입기의 프와송 비 = 0.07

k는 다이아몬드 압입기의 탄성률 = 1141 GPa

v는 시료의 프와송 비

0.4의 프와송 비는 이러한 중합체의 표본의 경우 추정되며, 반면에 검정기준의 경우는 0.18로 탄성률을 결정하기 위한 알고리즘으로 들어간다.

이미지-수용층 코팅 용액의 준비

에탄올 알콜 11.4 부, 가교결합제("CX100") 3.5 부, 및 Air Product & Chemical Inc.에서 "Surfylnol 104PA"라는 상표명으로 시판되는 계면활성제 0.1 부로 된 혼합물 15g을 지방족 폴리우레탄 분산물("Neorez R-960") 68 부, 및 증류수 17 부로 된 혼합물 85g에 첨가하고, 통상의 에어 믹서로 저속에서 10분간 혼합하였다.

웹 캐리어상의 이미지 수용성 탑코트층의 코팅

용액을 0.002 인치 두께의 폴리에스터 캐리어 웹 위로 와이어 바(US #8 from R. D. Specialties)를 이용하여 코팅하였다. 코팅을 건조오븐에서 66℃에서 1~2분 동안 건조하면, 용제가 날라가 0.00005~0.0001 인치 두께의 가교결합된 우레탄 잉크수용층을 얻는다. 이 건조된 잉크수용층은 탄성률 2.16 GPa를 가짐이 확인되었다.

실시에 1

앞서 서술한 바와 같이, 폴리에스터 웹 캐리어에서 준비된 잉크수용층을 상표명 "3M Scotchlite Retroreflective Sheeting Series 3750"으로 3M에서 시판되고 있는 재귀반사 시팅에 적층시켰으며, 이 때 93/7 IOA/AA(즉, 이소-부틸 아크레이트/아크릴산) 제제로 되어 있는 감압성 접착제를 이용하였으며 이는 탄성률 0.01 GPa를 갖는 0.002 인치 두께이다. 적층조건은 다음과 같다.

넵 롤 압력 = 40 PSI

온도 = 24℃

속도 = 1.5 meter/min

생성된 시팅은 시팅의 노출된 표면에 폴리에스터 웹 캐리어, 웹 캐리어 아래에 잉크수용층, 잉크수용층 아래에 감압성 접착층, 및 접착층 아래에 재귀반사제 시팅을 갖는다.

실시예 2

실시예 2는 실시예 1과 동일한 방식으로 준비하였다. 단지, 상표명 "Foral 85"로 Hercules Inc., Wilmington, DE에서 시판하고 있는 점착부여제 38%로 된 97/3 IOA/AA를 포함하는 감압성 접착제 조성물로, 탄성률 0.023 GPa인 접착제를 사용한 것만이 다르다.

실시예 3

실시예 3은 실시예 1과 동일한 방식으로 준비하였다. 단지, 87/13 IOA/AA로 구성되는 감압성 접착제 조성물로, 탄성률 0.025 GPa인 접착제를 사용한 것만이 다르다.

실시예 4

실시예 4는 실시예 1과 동일한 방식으로 준비하였다. 단지, 잉크수용 코팅을 상표명 "Korad 05005"로 Polymer Extruded Products, Inc., Newark, NJ에서 시판하고 있는 0.002 인치(0.051 mm) 아크릴계 필름으로 대체한 것만이 다르다. 이 필름은 앞서 서술한 시험방법에 따라 탄성률이 0.86 GPa로 결정되었다.

비교예 A

비교예 A는 실시예 1과 동일한 방식으로 준비하였다. 단지, 잉크수용성 탑코트 용액을 직접 시팅에 코팅한 것만이 다르다. 따라서, 재귀반사 시팅 층과 잉크 수용성 탑코트 사이에 접착제가 존재하지 않는다.

비교예 B

비교예 B는 비교예 A와 동일한 방식으로 준비하였다. 단지, 사용된 재귀반사 시팅이 상표명 "Scotchlite Retroreflective, Series 4770"로 3M에서 시판하는 시팅이라는 점만 다르다. 이 시팅은 탄성률 0.58 GPa를 갖는 압출 에틸렌-아크릴산 공중합체 잉크수용층을 갖는다.

실시예 1~4 및 비교예 A~B를 상표명 "L170XI"로 Zebra Technologies Corp., Vernon Hills IL에서 시판하고 있는 열질량 인쇄기로 인쇄하였으며, 이때 2개의 다른 열질량전달 수지리본을 사용하였는데, 상표명 "DC300"로 IIMAK에서 시판되고 있는 사피어 블루 리본과 견고한 수지를 사용하는 상표명 "R-510"으로 Dai Nippon에서 시판하고 있는 블랙 리본이 그것이다.

모든 실시예와 비교예들은 시험결과에서 상세히 설명된대로, 웹 속도 2 인치/초(5cm/s), 중간 인쇄 헤드 압력, 및 다양한 인쇄 헤드 온도 조절점에서 인쇄기를 통하여 진행하였다. 인쇄는 각 리본으로 분리되어 행해졌다. 탑 PET 웹 캐리어를 갖는 실시예와 비교예들의 경우, PET 캐리어는 인쇄 전에 제거되었다.

인쇄 후, 이미지화된 시팅의 인쇄 품질은 시각적으로 얻어졌다. 시험 패턴에는 채워진 블록, 크고 작은 문자숫자식의 문자, 및 크로스-웹 바코드가 포함된다. 단편들은 거리를 두어 유지되었으며, 표 1에 준비된 척도에 따라 주관적으로 평가되었다.

표 1

인쇄 품질 평가(PQR)	평가의 정의
1	매우 낮음 - 인쇄 적용범위가 10% 미만; 크고 작은 문자 소실; 불완전한 읽을 수 없는 바코드; 사용할 수 없는 정보가 인쇄됨
2	낮음 - 인쇄 적용범위가 50% 미만; 작은 문자 소실; 일부 큰 문자는 인쇄됨; 바코드는 거의 완전하나 읽을 수 없음; 얼룩 차단 부위 ; 몇몇 유용한 정보가 인쇄됨

3	보통 - 인쇄 적용범위 90% 정도이나 약간의 구겨짐, 공백 및 얼룩있음; 작은 문자는 거의 인쇄됨; 큰 문자는 모두 인쇄됨; 바코드의 얇은 선은 불완전할 수 있으나, 거의 읽을 수 있음; 큰 바늘구멍 및 구김선있는 차단 부위; 일부 작은 문자보다 더 잘 읽을 수 있는 정보
4	좋음 - 더 작은 미세한 얼룩만이 있는 인쇄 적용범위 99% 정도; 작은 바늘구멍보다 모두 인쇄 잘되며, 몇몇의 더 작은 가장자리의 낮은 선명도를 초래함 ; 모든 정보는 읽을 수 있음
5	매우 좋음 - 완전하고 잘 읽을 수 있는 뾰뚱하고, 깨끗하고, 진한 인쇄가 되는 인쇄 적용범위 99% 정도

시험결과는 아래와 같다.

표 2

실시에	인쇄 헤드 온도 조절	블랙 R510 리본을 사용한 경우의 PQR	DC300 사피어 블루 리본을 사용한 경우의 PQR
실시에 1	중간, 25	5	5
실시에 1	낮음, 23	3	4
실시에 2	중간, 25	5	5
실시에 2	낮음, 23	3	4
실시에 3	중간, 25	5	5
실시에 3	낮음, 25	3	4
실시에 4	중간, 25	5	5
실시에 4	낮음, 23	5	5
비교예 A	중간, 25	2	2
비교예 A	낮음, 23	1	1
비교예 B	중간, 25	2	2
비교예 B	낮음, 23	1	1

또한, 실시에 1 및 비교예 A,B는 미국 특허 6,246,428 B1의 도 4에 일반적으로 나타낸 열질량전달 인쇄기로 "DC300"리본을 사용하여 시험인쇄하였다. 인쇄는 동일한 7.62 cm/s(3 인치/초)의 웹속도, 인쇄 헤드 압력, 및 낮은 인쇄 헤드 온도에서 행하였다. 그 결과를 아래 표 3에 나타내었다.

표 3

실시에	인쇄 헤드 온도 조절	PQR
실시에 1	낮음	5
비교예 A	낮음	2
비교예 B	낮음	2

각 예에서, 인쇄 품질은 잉크수용층과 재귀반사 시팅층 사이에 접착층이 존재할때 개선되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) i)재귀반사층 ii)재귀반사층 위에 배열된 접착층 및 iii)접착층 위에 배열된 1 밀 이하 두께의 잉크수용층을 포함하는 기재를 제공하는 단계; 및 b) 잉크수용층에 인쇄하는 단계를 포함하는 재귀반사 기재에 인쇄하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 인쇄 품질이 인쇄품질평가척도(Print Quality Rating Scale)에 따라 적어도 1 인티저 개선됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 인쇄 품질이 인쇄품질평가척도에 따라 적어도 2 인티저 개선됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 인쇄법은 기재과 인쇄장치 사이가 밀착되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 인쇄법은 열질량전달 인쇄법(thermal mass transfer printing)의 수단으로 수행되어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 잉크수용층은 0.8 밀 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 잉크수용층은 0.5 밀 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 잉크수용층은 0.3 밀 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 재귀반사층을 잉크수용층에 영구히 접착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 0.3 GPa 이하의 탄성률을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 0.2 GPa 이하의 탄성률을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 0.1 GPa 이하의 탄성률을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 잉크수용층은 비닐계 중합체, 폴리우레탄 중합체, 아크릴 중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 재귀반사층은 큐브코너 재귀반사 요소들을 다수 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 재귀반사층은 유리 미소구체를 가지는 바인더층을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

a) i)제1 주표면과 제2 주표면을 포함하는 재귀반사층 ii)재귀반사층의 제1 주표면층 위에 배열된 접착층 및 iii)접착층 위에 배열된 잉크수용층을 포함하는 기재를 제공하는 단계; 및 b) 잉크수용층에 인쇄하는 단계를 포함하여, 인쇄 품질은 인쇄품질평가척도에 따라 적어도 1 인티저 개선되는 것인 재귀반사 기재에 인쇄하는 방법.

청구항 17.

a) i)재귀반사층 ii)재귀반사층 위에 배열된 접착층 및 iii)접착층 위에 배열된 1 밀 이하 두께의 잉크수용층을 포함하는 시팅; 및 b) 잉크수용층에 인쇄된 이미지를 포함하는 이미지화된 재귀반사 물품.

청구항 18.

a) 제1 주표면과 제2 주표면을 포함하는 재귀반사층 b) 재귀반사층의 제1 주표면층 위에 배열된 접착층 및 c) 접착층 위에 배열된 1 밀 이하 두께의 잉크수용층을 포함하는 열질량인쇄용 재귀반사 시팅.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 잉크수용층은 0.8 밀 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 잉크수용층은 0.5 밀 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 21.

제18항에 있어서, 상기 잉크수용층은 0.3 밀 이하의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 22.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 재귀반사층을 잉크수용층에 영구히 접착시키는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 23.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 0.3 GPa 이하의 탄성률을 갖는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 24.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 0.2 GPa 이하의 탄성률을 갖는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 25.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착제는 0.1 GPa 이하의 탄성률을 갖는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 26.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 잉크수용층은 비닐계 중합체, 폴리우레탄 중합체, 아크릴 중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 27.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 재귀반사층은 큐브코너 재귀반사 요소들을 다수 포함하는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 28.

제18항 내지 제21항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 재귀반사층은 유리 미소구체를 가지는 바인더층을 포함하는 것을 특징으로 하는 시팅.

청구항 29.

a) i)재귀반사층 ii)재귀반사층 위에 배열된 접착층 및 iii)접착층 위에 배열된 아크릴계 중합체 또는 우레탄계 중합체를 포함하는 잉크수용층을 포함하는 기재를 제공하는 단계; 및 b) 잉크수용층에 인쇄하는 단계를 포함하는 재귀반사 기재에 인쇄하는 방법.

청구항 30.

a) i)재귀반사층 ii)재귀반사층 위에 배열된 접착층 및 iii)접착층 위에 배열된 아크릴계 중합체 또는 우레탄계 중합체를 포함하는 잉크수용층을 포함하는 기재; 및 b) 잉크수용층에 인쇄된 이미지를 포함하는 이미지화된 재귀반사 물품.

청구항 31.

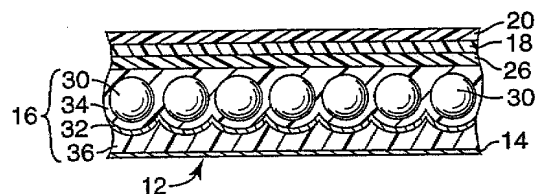
a) 제1 주표면과 제2 주표면을 포함하는 재귀반사층 b) 재귀반사층의 제1 주표면층 위에 배열된 접착층 및 c) 접착층 위에 배열된 아크릴계 중합체 또는 우레탄계 중합체를 포함하는 잉크수용층을 포함하는 열질량인쇄용 재귀반사 시팅.

요약

본 발명은 재귀반사 시팅에 인쇄하는 방법 및 이에 대응되는 물품에 관한 것이다. 본 발명은 인쇄 품질을 개선하는데 유용하며, 특히 열질량전달 인쇄법과 같은 밀착 인쇄법에서 그러하다.

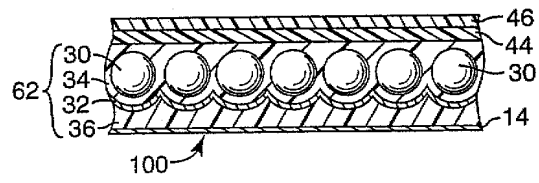
도면

도면1



선행 기술

도면2



도면3

