

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5399914号
(P5399914)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 9 F 13/16 (2006.01)

G 0 9 F 13/16 F

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30 A

G 0 2 B 5/12 (2006.01)

G 0 2 B 5/12

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2009-538439 (P2009-538439)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月31日(2007.10.31)
 (65) 公表番号 特表2010-510554 (P2010-510554A)
 (43) 公表日 平成22年4月2日(2010.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/083080
 (87) 国際公開番号 W02008/063834
 (87) 国際公開日 平成20年5月29日(2008.5.29)
 審査請求日 平成22年10月27日(2010.10.27)
 (31) 優先権主張番号 11/562, 507
 (32) 優先日 平成18年11月22日(2006.11.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 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
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再帰反射性シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表示面及び非表示面と、該表示面の上に配置される熱物質転写された無色の組成物と、を含む再帰反射性シートであって、該組成物が、少なくとも1種類のアクリル樹脂と、3重量%未満の25 で不透明な成分と、を含む均質な非反応性熱可塑性組成物を含む、再帰反射性シート。

【請求項 2】

前記熱物質転写された組成物の、全視感透過率に対する最大拡散視感透過率の割合が50%未満である、請求項1に記載の再帰反射性シート。

【請求項 3】

熱転写された有色の組成物が、前記再帰反射性シートと前記熱転写された無色の組成物との間に提供される、請求項1に記載の再帰反射性シート。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

熱印刷とは、基材上に画像を作り出すいくつかの異なる系統の技術について述べるのに広く使用される用語である。これらの技術としては、ホットスタンピング、直接熱印刷、染料拡散印刷、及び熱物質転写印刷が挙げられる。

【0002】

国際公開特許W O 9 5 / 1 2 5 1 5 で開示されているように、ホットスタンピングは、

パターンがリボンを通して基材上に刻印又は型押しされる機械的印刷システムである。パターンへの熱及び圧力の適用によって、パターンが基材上に刻印される。染料又はインクのようなリボン上の着色材料が、パターンが適用されている基材に転写される。基材は、基材上にパターンを印刷する前に予熱できる。スタンプパターンは固定されているので、基材に可変性の証印又は画像を適用するために、ホットスタンピングは容易に使用できない。したがってホットスタンピングは、典型的には、ナンバープレートを作るのに使用されるシートを印刷するような可変性の情報を印刷するのには有用でない。

【 0 0 0 3 】

直接熱印刷は、旧式のファクシミリ装置で一般に使用されていた。これらのシステムは、局在する熱が指定された部位で色を変えられるように、着色剤を含む特別な基材を必要とした。操作では、基材を選択的に加熱する（又は加熱しない）極めて小さな個々の加熱要素、又はピクセルの配列に基材を通過させて運搬する。ピクセルが基材を加熱すると、基材は変色する。ピクセルの加熱作用を調整することで、基材上に文字及び数などの画像を形成することができる。しかしながら、基材は光、熱又は機械力に曝露された際に、意図せずして変色可能である。

10

【 0 0 0 4 】

染料拡散熱転写は、染料供与層から染料受容基材への拡散の物理的プロセスによる染料の輸送を伴う。典型的には、印刷されるフィルム表面は、このような拡散を促進するための染料受容層を更に含む。直接熱印刷と同様に、リボンを選択的に加熱する加熱要素（ピクセル）の配列に、染料を含有するリボンと基材を通過させて運搬する。ピクセルがリボンを加熱すると、固形染料が液化し拡散によって基材に転写する。いくつかの既知の染料は、染料拡散によって転写された後に、基材と化学的に相互作用する。基材中の発色は、化学反応に左右される場合がある。したがって、熱エネルギー（得られる温度又は経過時間）が低すぎると、色濃度が完全に発現しない場合がある。したがって、染料拡散を使用した発色は、熱融着などの印刷後のステップによって増強されることが多い。

20

【 0 0 0 5 】

熱転写印刷、非接触印刷、感熱グラフィック印刷及び浮出し印刷としても周知である熱物質転写印刷は、支持体上に文字を形成するのに普及し商品として成功している。ホットスタンピング同様、熱及び圧力が使用されて、画像をリボンから基材上に転写する。直接熱印刷及び染料拡散印刷同様、ピクセルヒーターがリボンを選択的に加熱して、基材に着色剤を転写する。しかしながら、熱物質転写印刷のために使用されるリボン上の着色剤は、典型的には顔料及び／又は染料を含有する、ワックスベース、樹脂ベース又はそれらの混合物を有するポリマーバインダーを含む。印刷中に、リボンは印刷ヘッドとポリマーフィルムの露出表面との間に配置される。フィルムが熱物質転写プリンターを通過する際に、印刷ヘッドが着色剤をリボンからフィルムに転写するように印刷ヘッドが熱物質転写リボンに接触し、ピクセルヒーターがリボンを加熱する。

30

【 0 0 0 6 】

再帰反射性シートに画像形成する熱物質転写を記載してきた。例えば、国際公開特許W O 9 4 / 1 9 7 6 9、及び米国特許第 5 , 5 0 8 , 1 0 5 号を参照のこと。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 6 , 7 3 0 , 3 7 6 号は、室温で実質的に非液性である多官能性モノマーと熱可塑性結合剤とを含有する熱転写可能な光硬化性組成物を記載している。当該組成物は熱転写リボンで使用するのに好適である。熱転写の後、組成物は光硬化されて、グラフィック物品上に耐久性のある耐候性画像を提供する。

40

【 0 0 0 8 】

米国特許第 6 , 7 2 6 , 9 8 2 号は、キャリアと、任意の剥離層と、剥離可能に接着されるカラー層と、所望によりカラー層の底部側に接着層とを含む熱転写物品を記載している。転写物品は、耐久性のある画像が形成されるように転写後に放射線架橋される。

【 0 0 0 9 】

米国特許第 6 , 1 9 0 , 7 5 7 号は、ポリアルキレン結合剤前駆体と、アクリル結合剤

50

前駆体と、有効量の顔料と、希釈剤（好ましくは水）とを含む、コーティング可能な熱物質転写前駆組成物を開示している。コラム4の54～56行目に記載されているように、ポリアルキレンラテックス及びアクリルラテックス結合剤前駆体は不混和性である。アクリルラテックス結合剤は、ポリアルキレン結合剤で形成されたアイランドをフィルムに形成する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

無色の熱物質転写リボンは、熱物質転写されて画像化した及び画像化していない再帰反射性シートの両方の上面を印刷するために使用されてきている。市販の無色の熱物質転写リボンで印刷されたこのような再帰反射性シートは低い光沢及び低い再帰反射輝度を呈することが見い出されている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

再帰反射性シートに画像形成するのに好適な様々な熱物質転写組成物が記載されてきたが、別の組成物において工業的利点が見出されるであろう。例えば、放射線硬化を必要としない耐久性のある無色の組成物において工業的利点が見出されるであろう。更に、向上した光沢及び/又は向上した再帰反射輝度を有する再帰反射性シートのような画像形成された物品においても工業的利点が見出されるであろう。

【0012】

本発明は、少なくとも1種類のアクリル樹脂、及び3重量%未満の室温で不透明な成分を含有する、均質な非反応性熱可塑性組成物である熱物質転写可能な無色の組成物に関する。いくつかの態様において、前記無色の熱物質転写組成物は、該組成物のポリマー成分の約50重量%～約95重量%の範囲の量の1種類以上の（即ち非反応性）アクリル樹脂と、任意に約50重量%以下の1種類以上の追加の（例えば非アクリル）改良熱可塑性樹脂（単数又は複数）と、を含む。改良熱可塑性樹脂は好ましくは、ポリビニル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、及びこれらの混合物から選択される。いくつかの態様において、前記アクリル樹脂の平均分子量は少なくとも80,000g/molである。

【0013】

一実施形態において、少なくとも1つの表示面と、該表示面の光路に配置される前記無色の熱物質転写組成物とを有するポリマーフィルムを含む（例えば、再帰反射性シート）物品が記載される。いくつかの態様において、組成物の、全視感透過率に対する最大拡散視感透過率の割合（最大拡散視感透過率を全視感透過率で除して100を乗じたもの）は好ましくは50%未満である。

【0014】

別の実施形態において、少なくとも1つの表示面を含むポリマーフィルム基材を提供する工程と、該表示面に前記無色の均質な非反応性熱可塑性組成物を用いて熱物質転写印刷する工程と、を含む方法が記載される。

【0015】

更に別の実施形態において、キャリアと、少なくとも1種類のアクリル樹脂、及び3重量%未満の室温で不透明な成分を含む無色の均質な非反応性熱可塑性組成物と、を含む熱物質転写リボン物品が記載される。

【0016】

これら実施形態のそれぞれにおいて、前記無色の熱物質転写組成物是有色の熱物質転写組成物と組み合わせて使用してもよい。前記有色の及び無色の熱物質転写組成物は逐次的に印刷されてもよい。一態様において、耐久性のある熱物質転写された無色の組成物は、表面層として熱物質転写された有色の画像を覆って提供される。別の態様において、熱物質転写された無色の組成物は、前記熱物質転写された有色の画像の下に基材表面上に提供されてプライマーとして用いることができる。この態様において、前記熱物質転写された無色の組成物は、典型的には高濃度の改良ポリマーを有する。

【 0 0 1 7 】

あるいは、前記有色の及び無色の熱物質転写組成物は、前記キャリアと有色の組成物との間に及び／又は前記有色の組成物の上に無色の組成物を有する熱物質転写リボンを提供することによって同時に印刷されてもよい。好ましくは、前記有色の熱物質転写組成物は、アクリル樹脂と3重量%未満の室温で不透明な成分とを更に含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

本発明は図面を参照して更に説明される。

【図1】熱物質転写画像を有する密閉レンズ型再帰反射性物品の略断面図。

【図2】熱物質転写画像を有するキューブコーナー型再帰反射物品の略断面図。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

ここで記載されるのは、無色の熱物質転写画像を含む（例えば再帰反射性シート）物品、高分子フィルムのような基材を熱物質転写可能な無色の組成物を用いて熱物質転写印刷する方法、及び熱物質転写可能な無色の組成物を含む熱物質転写リボン物品である。

【 0 0 2 0 】

無色は色のないことを言う。したがって、本明細書に記載の無色の熱物質転写組成物は、光を吸収する顔料又は染料を実質的に含んでいない。厚さ約20マイクロメートルの無色の組成物は、可視光線、即ち約400nm～700nmの範囲の波長に対して典型的には0.2未満の吸光度を有する。

20

【 0 0 2 1 】

透明は光を透過する能力を言う。有色の組成物及び無色の組成物は共に透明であり得る。

【 0 0 2 2 】

物品又は基材（例えば、フィルム、シート）は2つの主表面を有する。本明細書において「表示面」としても表される第1表面は、熱物質転写された無色の組成物を含む。物品の反対面はまた、熱物質転写された無色の組成物を含み、任意に有色の印刷画像と組み合わせ含んでもよい。別の方法として、最も一般的には、反対面は、剥離ライナーで保護される感圧接着剤を典型的に含む非表示面である。剥離ライナーは後に取り除かれ、画像形成された基材（例えば、シート、フィルム）を、標識裏材、広告板、自動車、トラック、航空機、ビル、オーニング、窓、床等のような目的表面に接合する。

30

【 0 0 2 3 】

本発明で用いる基材並びに画像形成された物品（例えば、シート、フィルム、高分子材料）は、透明、半透明、又は不透明であってよい。更に、基材及び画像形成された物品は無色であってもよく、べた一色を含んでもよく、又は色のパターンを含んでもよい。加えて、基材及び画像形成された物品（例えば、フィルム）は、透過性、反射性又は再帰反射性であってもよい。

【 0 0 2 4 】

市販のフィルムとしては、3M（3M）より商品名「パナフレックス（Panaflex）」、「ノマッド（Nomad）」、「スコッチカル（Scotchcal）」、「スコッチライト（Scotchlite）」、「コントロールタック（Controltac）」及び「コントロールタックプラス（Controltac Plus）」として入手可能な、標識及び商業的なグラフィックに一般的に用いられる多数のフィルムが挙げられる。再帰反射性シートは、ミネソタ州セントポール（St. Paul, MN）の3M社（3M Company）から商品名「3M」及び「ダイヤモンドグレード（Diamond Grade）」として市販されている。

40

【 0 0 2 5 】

本発明の物品を、再帰反射性シート物品を参照しながら説明する。このような物品は、交通標識、及びナンバープレート、並びに、ロールアップサイン、コーンシート、ポストシート及びバレルラップシート、バリケードシート、あるいは舗道用マーキングテープのようなその他の交通警告用の品目で一般に使用される。

50

【0026】

図1は例示の実施形態である。物品40は、光学的に完全な再帰反射性シート32と、熱物質転写受容層35の上に設けられた熱物質転写された無色の保護組成物50とを含む。あるいは、熱物質転写された無色の組成物の複数の層が光学的に不完全なシートに適用されてもよい（例えば、その場合層35は存在しない）。熱物質転写された無色の組成物50は、典型的には、（例えば戸外）環境に曝露される物品の表面である。再帰反射性シート基材32は、下位反射層38を有するバインダ層37に埋め込まれる、ガラス又はセラミックの微小球再帰反射素子36の単層を含んでもよい。このような再帰反射ベースシートは既知であり、例えば、米国特許第4,664,966号（ベイリー（Bailey）ら）及び同第4,983,436号（ベイリーら）に開示されている。バインダ層37に用いられる材料の例示には、ポリビニルブチラル及びポリウレタンアルキドが挙げられる。再帰反射性物品40は、上に任意のライナー（図示せず）を有してもよい任意の接着層39を更に含むのが好ましい。

10

【0027】

別の実施形態が図2に示され、物品60は、再帰反射基材62と、熱物質転写受容層65の上の熱物質転写された無色の組成物72と、を含む。基材62は、平坦な前面66と、基材の裏面70から突出する複数のキューブコーナー素子68と、を有するキューブコーナー型の再帰反射性シート64を含む。例示的なキューブコーナー型再帰反射性シートが、米国特許第3,712,706号（シュタム（Stamm））、同第4,243,618号（バン・アーナム（Van Arnam））、同第4,349,598号（ホワイト（White））、同第4,588,258号（フープマン（Hoopman））、同第4,775,219号（アップルドーン（Appledorn）ら）、及び同第4,895,428号（ネルソン（Nelson）ら）、並びに米国特許公開第2006/0007542号に開示されている。典型的には、キューブコーナー素子68は、米国特許第4,025,159号（マクグラス（McGrath））に開示されているような封止用フィルム（図示せず）を用いて密閉される。

20

【0028】

典型的には、熱物質転写された無色の組成物は、熱物質転写された有色の組成物（例えば52、54及び74）と組み合わせて用いられ、有色の組成物は、ナンバープレート又は（例えば交通）標識の英数字のような可視画像を形成する。熱物質転写された有色の画像は、典型的には熱物質転写された無色の組成物の下に覆い隠される（例えば、図1の52のように）。再帰反射性物品は、図1に示されるように、少なくとも1つの曝露された熱物質転写された有色の画像54と、少なくとも1つの曝露されない熱物質転写された有色の画像52の組み合わせを有してもよい。更に、50又は72を覆って、カバーフィルム又はトップコートを任意に適用してもよい。しかしながら、無色の熱物質転写された保護層は通常、カバーフィルム又はトップコートを必要としない十分な保護特性を提供する。

30

【0029】

再帰反射性シートが微小球要素又はキューブコーナー素子を含むか否かに関わらず、熱転写された無色の組成物は再帰反射ベースシートの光路に設けられる、つまり無色の組成物は、得られた物品によって再帰反射された入射光線がとる光路内に位置する。したがって、熱転写された無色の組成物は、再帰反射素子（例えば、68又は36と38の組み合わせ）とシートの表示面との間に配置される。

40

【0030】

熱物質転写印刷された組成物の基材又は受容層（例えば、図1～2の35、65）は、様々な高分子材料、例えば、アクリル含有フィルム（例えばポリ（メチル）メタクリレート〔PMMMA〕）、ポリ（塩化ビニル）含有フィルム（例えば、ビニル、ポリマー材料化（polymeric materialized）ビニル、強化ビニル、ビニル/アクリルブレンド）、ポリ（フッ化ビニル）含有フィルム、ウレタン含有フィルム、メラミン含有フィルム、ポリビニルブチラル含有フィルム、ポリオレフィン含有フィルム、ポリエステル含有フィルム、（例えば、ポリエチレンテレフタレート）及びポリカーボネート含有フィルムなどを含ん

50

でもよい。有色の又は無色の熱物質転写印刷された組成物の受容層は、米国特許第 5, 721, 086 号 (エムスランダー (Emslander) ら) に開示されているような、酸変性、又は酸 / アクリレート変性したエチレンビニルアセテート樹脂を含んでもよい。有色の又は無色の熱物質転写印刷された組成物の受容層は、水系アクリルポリマーのトップコートを含んでもよい。乾燥した及び任意に硬化したトップコートは、公開された米国特許出願第 2004 / 0018344 号に記載のように、ナノインデンテーションで試験した場合に 0.2 GPa ~ 2.0 GPa の範囲の弾性率を有してもよい。更に、受容層は表面処理されてもよく (例えば、コロナ) 及び / 又は無色の又は有色の熱物質転写された組成物の接着力を向上させるためにプライマーを含んでもよい。

【0031】

無色の及び有色の熱的に転写された層の厚みはさまざまである。転写層が厚いほど、リボン及び下位の再帰反射性シートを熱源及び / 又はより高い熱源温度に曝露する時間を長くする必要がある場合がある。熱物質転写画像の厚みは、典型的には少なくとも 1 マイクロメートル及び約 10 マイクロメートル以下である。厚みは、2、3、4、5、6、7、8、又は 9 マイクロメートルであってもよい。しかしながら、厚さは、25 マイクロメートル (1 ミル) までの範囲で変動してもよい。所望の厚みが単一リボンの有色の層又は無色層の厚みを超える場合、再帰反射性シートを 2 回以上熱物質転写印刷して厚みを増加させることができる。

【0032】

本明細書に記載の (例えば再帰反射性) 物品は、「屋外使用耐久性」、であり、これは物品が極端な温度、露から暴風雨に及ぶ水分への曝露に耐えられ、太陽光の紫外線の下で色彩堅牢安定性であることを意味する。耐久性の閾値は、物品が曝露される可能性のある条件によって決まり、したがって異なる可能性がある。しかしながら、最低でも、本発明の物品は、室温 (25) の水に 24 時間沈めた場合にも、約 - 40 ~ 約 60 (140 ° F) の範囲の温度 (ぬれた状態又は乾燥した状態) に曝露された場合にも、層間剥離、又は劣化しない。

【0033】

交通制御のための標識の場合、物品は好ましくは、少なくとも 1 年間、より好ましくは少なくとも 3 年間の屋外曝露に物品が耐えられるように、十分に耐久性である。これは、いくつかの型の再帰反射シートの、初期及び続く加速屋外耐候試験の両方の用途依存性最小性能要件について述べた、交通制御のための再帰反射シートの ASTM D4956 - 05 標準規格によって判定できる。最初、反射基材は最小再帰反射係数に適合するかそれを上回る。型 I のホワイトシート (「技術等級」) の場合、観測角 0.2 ° 及び入射角 - 4 ° での最小再帰反射係数は $778 \text{ cd} / \text{fc} / \text{m}^2$ ($70 \text{ cd} / \text{fc} / \text{ft}^2$) であり、型 III ホワイトシート (「高輝度」) の場合、観測角 0.2 ° 及び入射角 - 4 ° での最小再帰反射係数は $2778 \text{ cd} / \text{fc} / \text{m}^2$ ($250 \text{ cd} / \text{fc} / \text{ft}^2$) である。更に、型 IX ホワイトシートの場合、観測角 0.2 ° 及び入射角 - 4 ° での最小再帰反射係数は $4222 \text{ cd} / \text{fc} / \text{m}^2$ ($380 \text{ cd} / \text{fc} / \text{ft}^2$) である。更に、収縮、柔軟性、接着力、耐衝撃性、及び光沢についても、最低要件を満たすのが好ましい。12、24、又は 36 ヶ月間の加速屋外耐候試験の後、シートの型及び用途にもよるが、再帰反射性シートが特記すべき亀裂、大はがれ、孔食、膨れ、縁部の浮き若しくは巻き上がり、又は一定の試験期間後の 0.8 ミリメートルを超える収縮若しくは膨張を示さないのが好ましい。更に、風雨に曝された再帰反射性物品は、少なくとも最小再帰反射係数及び染色堅ろう度を示すのが好ましい。例えば、永久的な標識用途に開発された型 I 「工学技術級」再帰反射性シートは、24 ヶ月間の屋外耐候試験後、初期の最小再帰反射係数の少なくとも 50 % を維持し、永久的な標識用途に開発された型 III 及び IX 「高輝度」型再帰反射性シートは、36 ヶ月間の屋外耐候試験後に、要件を満たすために、初期の最小再帰反射係数の少なくとも 80 % を維持する必要がある。着色シートの再帰反射数値の初期及び耐候試験後の係数に関する目標値は、規格 ASTM - D4956 - 05 に記載されている。

【0034】

ここで記載されているのは特定の無色の熱物質転写組成物である。本明細書に記載の熱物質転写組成物は非反応性である。熱物質転写組成物は、実質的に、（例えば化学線放射に曝露した際に）架橋性である成分を含まない。

【 0 0 3 5 】

目に見えて非均質なポリマーブレンドは、再帰反射性の色の表現に必要な継ぎ目のない透明なフィルムを形成しないので、目に見えて均質なブレンド（見た目で均質で均一に見えるブレンド）を形成することが重要である。本発明の組成物の全成分の屈折率間の類似点を維持することによって、高透明度を得る。加えて、熱物質転写組成物は濃度の含有量が少なく、より好ましくは室温で不透明な成分、例えば無機充填剤及びワックスを含有しない。固体で無色の熱転写組成物中の不透明な成分の濃度は、典型的には3重量%未満、好ましくは1重量%未満である。

10

【 0 0 3 6 】

用語「不透明度」及び「不透明な」は、透明でないものを記載するためにさまざまな状況で使用される。2つの要因がフィルムの隠蔽力、即ち光の散乱及び吸収を引き起こす。有色の顔料は、スペクトルの特定部分の光を優先的に吸収する。観測される色は、光が反射されるのスペクトルの一部の働きである。一方で、異なる媒体中の光の速度は屈折率の違いに起因して異なるので、光はブレンドし、かつ拡散する。主としてそれらの光拡散特性を考慮すると、無機充填剤及び結晶成分、例えば特定のポリマー及びワックスが不透明度の一因となることが理解される。

【 0 0 3 7 】

20

光散乱成分の存在を検出する1つの方法は、公開された米国特許出願番号第2007/0004065号に記載された試験方法に従って測定される拡散視感透過率である。再帰反射性シートは、全視感透過率に対する最大拡散視感透過率の割合が50%未満である無色の熱物質転写組成物を用いて画像形成されるのが好ましい。全視感透過率に対する最大拡散視感透過率の割合は、より好ましくは40%未満、30%未満、又は20%未満である。

【 0 0 3 8 】

無色の熱物質転写組成物を有色の熱物質転写組成物と組み合わせて用いる場合は、有色の組成物もまた、無色の熱物質転写組成物に関して記載したのと同じ特性を有するのが好ましい（例えば、本明細書に記載のような低濃度の不透明な成分等）。

30

【 0 0 3 9 】

無色の及び任意に有色の熱転写組成物は、1種類以上の非反応性の熱可塑性アクリルポリマーを含む。少なくともいくつかの実施形態において、熱可塑性組成物は、1種類以上の非反応性の熱可塑性アクリルポリマーを少なくとも50重量%含む。熱転写組成物は、典型的には、非反応性の熱可塑性アクリルポリマーを少なくとも55重量%～60重量%、及び約80重量%以下含む。

【 0 0 4 0 】

広くは、アクリル樹脂は様々な（メタ）アクリレートモノマー、例えば、メチルメタクリレート（MMA）、エチルアクリレート、（EA）、ブチルアクリレート（BA）、ブチルメタクリレート（BMA）、メタクリル酸n-ブチル（n-BMA）メタクリル酸イソブチル（IBMA）、エチルメタクリレート（EMA）等を単独で又は互いに混合して調製される。代表的なアクリル樹脂には、ペンシルベニア州フィラデルフィア（Philadelphia, PA）のローム・アンド・ハース社（Rohm and Haas, Co.）から商品名「パラロイド（Paraloid）」で市販のもの、テネシー州コードバ（Cordova, TN）のルーサイト・インターナショナル社（Lucite International, Inc.）から商品名「エルバサイト（Elvacite）」で市販のもの、及びテキサス州パサディナ（Pasadena, TX）のダイアナ・アメリカ社（Dianal America, Inc.）から商品名「ダイアナ（Dianal）」樹脂で市販のものが挙げられる。他の好適なポリアクリル材料には、ウィスコンシン州ラシーヌ（Racine, WI）のS.C. ジョンソン（S.C. Johnson）から商品名「ジョンクリル（Joncryl）」アクリリックスで市販のものが挙げられる。

40

50

【 0 0 4 1 】

非反応性熱可塑性アクリルポリマーは、任意に、第2の又は改良非反応性熱可塑性ポリマー（単数又は複数）と組み合わせられてもよい。改良ポリマーは非反応性熱可塑性ポリマーと相溶性（即ち、混和性）であり、均質な混合物をもたらす。アクリルポリマーのT_gを調節するために改良ポリマーを用いてもよい。改良ポリマーはまた、アクリルポリマーを含む混合物の粘度を低下させることができる。改良ポリマーの量は約5重量%～約50重量%の範囲であってよい。

【 0 0 4 2 】

好適な熱可塑性改良ポリマーには、（例えば、低分子量の又はブチルアクリレート含有）アクリル樹脂（単数又は複数）、ポリビニル樹脂（単数又は複数）、ポリエステル（単数又は複数）、ポリアクリレート（単数又は複数）、ポリウレタン（単数又は複数）、及びこれらの混合物が挙げられる。ポリビニル樹脂には、ミシガン州ミッドランド（Midland MI）の、ダウケミカル社（The Dow Chemical Company）（「ダウ（Dow）」）の子会社であるユニオンカーバイド社（Union Carbide Corp.）から商品名「UCAR」及び「VAGH」（「VAGH」は「UCAR」樹脂である）で入手可能であるようなコポリマー及びターポリマーが挙げられる。ポリエステル樹脂には、マサチューセッツ州ミドルトン（Middleton, MA）のボスティック社（Bostik Inc.）から商品名「ヴィテル（Vitel）」で市販のコポリエステル樹脂、テネシー州キングズポート（Kingsport, TN）のイーストマン・ケミカル（Eastman Chemical）から商品名「イースター（Estar）」として入手可能なコポリエステル樹脂、並びにペンシルバニア州ピッツバーグ（Pittsburg, PA）のバイエル（Bayer）から商品名「ムルトロン（Multron）」及び「デスモフェン（Desmophen）」として入手可能なその他のポリエステル樹脂、インド、マハルシュトラ・マンピア（Mumbai, Maharashtra, India）のスペクトラム・アルキド・アンド・レジンス社（Spectrum Alkyd & Resins Ltd.）からの商品名「スペクトラアルキド（Spectraalkyd）」及び、イリノイ州シカゴ（Chicago, IL）のアクゾ・ノーベル（Akzo Nobel）からの商品名「セタリン（Setalin）」などのアルキドなどが挙げられる。好ましいポリマー種は、上述した拡散視感透過率特性を呈する。改良ポリマー（単数又は複数）を使用する場合、ブレンドされたポリマーは、ブレンドが光学的に透明であるように十分に相溶する。

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態において、非反応性熱可塑性ポリマー（即ち、アクリルポリマー及び任意の改良ポリマー）の重量平均分子量は、熱物質転写リボンに形成されるキャリアの上に、従来技術を用いてコーティングされる（例えば、有機）溶媒中に分散させた場合に、十分に低い粘度を提供することのできる組成物を得ることと相まって、耐久性を最大とするように選択される。

【 0 0 4 4 】

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC：Gel Permeation Chromotography）で測定した、非反応性熱可塑性（例えば、アクリル又はアクリルブレンド）ポリマーの重量平均分子量（M_w）は、典型的には少なくとも15,000g/mol、更に典型的には200,000g/mol未満である。ベースポリマーのM_wは165,000g/mol未満であるのが好ましく、より好ましくは約150,000g/mol未満である。少なくともいくつかの実施形態において、アクリル樹脂のM_wは少なくとも80,000g/molである。耐久性のある熱物質転写された無色の組成物が、熱物質転写された有色の組成物を覆って提供される場合、熱物質転写された有色の組成物のポリマー材料は、熱物質転写された無色の組成物によって寄与される保護特性の観点から低分子量であってよい。

【 0 0 4 5 】

非反応性熱可塑性ポリマーが2種類以上のポリマー種のブレンドを含む場合、本発明の目的に関しては、ブレンドのM_wは次の等式に従って計算されるM_wを言う。

【 0 0 4 6 】

M_w（ブレンド）= $w_x M_x$ （式中、M_xはポリマー種それぞれの重量平均分子量であり、w_xは、ポリマー種それぞれのブレンドに対する重量分画である。）

したがって、バイモダルブレンドの場合、ブレンドのMwは、典型的にはピークの間の中央値である。

【0047】

加えて、示差走査熱量法(DSC: Differential Scanning Colorimetry)で測定した場合の熱物質転写組成物の非反応性熱可塑性ポリマーのガラス転移温度(Tg)は、約30～約110であり、好ましくは約50～約100である。約30未満のTgでは、ほこりが画像形成された面上に蓄積する可能性がある。約110を超えるTgでは、曲げたり折ったりした際にプライマーコーティングが亀裂し易いといったように、熱物質転写画像は通常脆性である。しかしながら、低いTgを有する相溶性改良ポリマーと組み合わせることにより、比較的Tgの高いポリマーを少なくともある程度効果的に使用

10

【0048】

それぞれが異なるピークを有する2種類以上のポリマーを含む非反応性熱可塑性ポリマー組成物の場合、ブレンドのTgは、本発明の目的に関しては、次の等式に従って計算されるTgを言う。

【0049】

$1/Tg(\text{ブレンド}) = w_x/Tg_x$ (式中、 Tg_x はポリマー種それぞれのTgであり、 w_x はブレンドに対するそのようなポリマー種の重量分画である。上記等式のTgの値は絶対温度(degrees Kelvin)で測定される。

【0050】

20

使用する改良ポリマーそれぞれの分子量は、50,000g/モル未満、40,000g/モル未満、又は30,000g/モル未満であってよい。改良ポリマーが室温で固体であるならば、改良ポリマーは更に低分子であってよい。

【0051】

無色及び有色の熱物質転写可能な組成物を調製するのに使用することのできるさまざまな非反応性熱可塑性アクリル樹脂の化学組成、分子量、及びTgを、次の表1に示す。

【0052】

【表1】

30

表1

商標名	化学組成	分子量(Mw) G/モル	Tg(°C)
「バラロイド(Paraloid) A-11」	PMMA	125,000	100
「バラロイド(Paraloid) A-14」	PMMA	90,000	95
「バラロイド(Paraloid) A-21」	PMMA	120,000	105
「バラロイド(Paraloid) B-44」	MMA/EA	140,000	60
「バラロイド(Paraloid) B-60」	MMA/BMA	50,000	75
「エルバサイト(Elvacite) 2010」	PMMA	84,000	98
「エルバサイト(Elvacite) 2021」	MMA/EA 95~5	119,000	100
「エルバサイト(Elvacite) 2044」	n-BMA	140,000	15
「エルバサイト(Elvacite) 2046」	n-BMA/IBMA	165,000	35
「エルバサイト(Elvacite) 4028」	PMMA	108,000	85
「ダイアナ(Dianal) BR-80」	PMMA	95,000	113

40

【0053】

代表的な無色及び有色の熱物質転写可能な組成物を次の表2に示す。

【0054】

【表 2】

表 2

アクリル樹脂	アクリル樹脂濃度	VAGH濃度	顔料グリーン7
「パラロイド (Paraloid) A-11」	40重量%	30重量%	30重量%
「パラロイド (Paraloid) A-11」*	64重量%	28重量%	-----
「パラロイド (Paraloid) A-14」	40重量%	30重量%	30重量%
「パラロイド (Paraloid) A-14」*	64重量%	28重量%	-----
「パラロイド (Paraloid) A-21」	40重量%	30重量%	30重量%
「パラロイド (Paraloid) A-21」*	64重量%	28重量%	-----
「パラロイド (Paraloid) B-44」	55重量%	15重量%	30重量%
「パラロイド (Paraloid) B-60」	50重量%	20重量%	30重量%
「エルバサイト (Elvacite) 2010」	40重量%	30重量%	30重量%
「エルバサイト (Elvacite) 2010」*	64重量%	28重量%	-----
「エルバサイト (Elvacite) 2021」	40重量%	30重量%	30重量%
「エルバサイト (Elvacite) 2021」*	64重量%	28重量%	-----
「エルバサイト (Elvacite) 2044」	70重量%	-----	30重量%
「エルバサイト (Elvacite) 2046」	70重量%	-----	30重量%
「エルバサイト (Elvacite) 4028」	50重量%	15重量%	30重量%
「ダイアナル (Dianal) BR-80」*	64重量%	28重量%	-----

*安定剤8重量%を含有。

【0055】

本発明の無色の及び任意に有色の熱転写組成物は、高速生産条件下で迅速かつ完全な転写が可能となるのに十分なだけ低く、更にロール商品として保管するといった日常的な保管の間に軟化又はブロック化するのを防ぐのに十分なだけ高い軟化温度又は融解温度を有する。いくつかの実施形態において、熱転写可能な組成物の軟化温度又は融解温度は、少なくとも約50、60、又は70である。更に、軟化温度又は融解温度は、典型的には140未満、130未満、又は120未満である。

【0056】

本明細書に記載の任意の熱物質転写された有色の組成物は、有機又は無機の顔料又は染料のような1種類以上の着色剤を含む。所望により、色剤は蛍光性であってもよい。

【0057】

典型的には再帰反射性用途に有用であるために、通常の散乱光条件下（例えば、日光の下）又は再帰反射条件下（例えば、夜間に車のヘッドライトで照射される時）のいずれのもとで見た場合にも色が類似するように、着色剤は透明である。これには、典型的に、飽和色を生じる比較的狭い吸収バンドの顔料、及び光散乱を最小にするために約1.5の平均屈折率及び1マイクロメートル未満の平均直径を有する顔料粒子を必要とする。また、あらゆる不連続性を見えにくくするために、粒子は、周囲のマトリックスの屈折率に近い屈折率を有することが好ましい。有機顔料を使用する場合には、光がカラー層を通過する時の光散乱を最小にするために、粒子径の小さい顔料であることが特に好ましい。染料も光散乱を減少させるがこれら材料に移染しやすい傾向を一般に示すので、寿命が短い用途により適している。

【0058】

好適な有機顔料の実例としては、フタロシアニン、アントラキノン、ピリレン、カルバゾール、モノアゾ-及びジアゾベンズイミダゾロン、イソインドリノン、モノアゾナフトール、ジアリリデピラゾロン、ローダミン、インジゴイド、キナクリドン、ジスアゾピラントロン、ジニトラニリン、ピラゾロン、ジアニシジン、ピラントロン、テトラクロロイソインドリノン、ジオキサジン、モノアゾアクリリド、アントラピリミジンが挙げられる

。有機顔料は、主な分子に結合する官能基に応じて濃淡が異なり、更には色が異なることは当業者には理解されるであろう。しかしながら、本明細書で以下に例示されるように、記載された有機顔料の多くは、模擬の屋外使用において初期輝度及び初期色のほとんどを維持するといった良好な耐候性を示している。

【0059】

有用な有機顔料の市販品の例としては、商品名PB 1、PB 15、PB 15:1、PB 15:2、PB 15:3、PB 15:4、PB 15:6、PB 16、PB 24及びPB 60（青色顔料）；PB 5、PB 23、及びPB 25（茶色顔料）；PY 3、PY 14、PY 16、PY 17、PY 24、PY 65、PY 73、PY 74、PY 83、PY 95、PY 97、PY 108、PY 109、PY 110、PY 113、PY 128、PY 129、PY 138、PY 139、PY 150、PY 154、PY 156及びPY 175（黄色顔料）；PG 1、PG 7、PG 10及びPG 36（緑色顔料）；PO 5、PO 15、PO 16、PO 31、PO 34、PO 36、PO 43、PO 48、PO 51、PO 60及びPO 61（オレンジ色顔料）；PR 4、PR 5、PR 7、PR 9、PR 22、PR 23、PR 48、PR 48:2、PR 49、PR 112、PR 122、PR 123、PR 149、PR 166、PR 168、PR 170、PR 177、PR 179、PR 190、PR 202、PR 206、PR 207及びPR 224（赤色）；PV 19、PV 23、PV 37、PV 32及びPV 42（すみれ色顔料）で既知のものが挙げられる。

【0060】

顔料は、ポリマー結合剤と共に粒子を粉碎することによって、又は好適な高分子界面活性剤と共に粒子を粉碎しかつ表面処理することによって、希釈剤（例えば有機溶媒）に分散可能である。

【0061】

特に太陽光に曝露する屋外環境で、画像形成された基材の耐久性を向上させるために、多様な市販の安定化化学物質を、プライマー組成物に任意に含ませることができる。これらの安定剤は、次の部類：熱安定剤、UV光安定剤、及びフリーラジカルスカベンジャーに分類することができる。

【0062】

熱安定剤は一般に、得られたイメージグラフィックを熱の影響から保護するたために使用され、コネチカット州グリーンウィッチ（Greenwich, CT）のワイトコ社（Witco Corp.）から商品名「マーク（Mark）V 1923」で、及びオハイオ州ウォルトンヒルズ（Walton Hills, OH）のフェロ社（Ferro Corp.）のポリマー添加物部門（Polymer Additives Div.）から商品名「シンプロン（Synpron）1163」、「フェロ（Ferro）1237」及び「フェロ1720」で市販されている。そのような熱安定化剤は、約0.02重量%～約0.15重量パーセントの範囲の量で存在し得る。

【0063】

紫外線安定剤は、約0.1重量%～約5重量%の範囲の量で熱物質転写組成物中に存在することができる。紫外線吸収剤は、ニュージャージー州パシパニー（Parsippany, NJ）のBASF社（BASF Corp.）から商品名「ユビノール（Uvinol）400」で、ニュージャージー州ウエストパターソン（West Patterson, NJ）のサイテック社（Cytec Industries）から商品名「サイアソープ（Cyasorb）UV1164」で、及びニューヨーク州タリタウン（Tarrytown, NY）のチバ・スペシャルティ・ケミカルズ（Ciba Specialty Chemicals）から商品名「チヌビン（Tinuvin）900」、「チヌビン400」及び「チヌビン1130」で市販されている。

【0064】

フリーラジカルスカベンジャーは全熱物質転写組成物の約0.05重量%～約0.25重量%の量で存在し得る。フリーラジカルスカベンジャーの非限定的な実施例としては、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）化合物、ヒドロキシシルアミン、立体的ヒンダード

フェノール等が挙げられる。HALS化合物は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)から商品名「チヌビン(Tinuvin)123」及び「チヌビン292」で、並びにサイテック社(Cytec Industries)から商品名「サイアソープ(Cyasorb)UV3581」で市販されている。

【0065】

熱物質転写リボンの調製において、熱転写組成物は典型的には非水性溶媒中に分散され、キャリアの上にコーティングされる。一般に、有機溶媒はより簡単に乾燥する傾向があるので、このような組成物から熱物質転写リボンを製造するのに好ましい。本明細書で使用する時、「有機溶媒」は、 $7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ より高い溶解パラメーターを有する液体を指す。更に、有機溶媒は、典型的には250 未満の沸点及び93 (200 °F)で5 mmHgを超える蒸気圧を有する。

10

【0066】

溶媒は、単一溶媒であってもよく又は溶媒のブレンドであってもよい。好適な溶媒には、石油スピリット、イソプロピルアルコール(IPA)又はエタノールのようなアルコール；メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ジイソブチルケトン(DIBK)のようなケトン；シクロヘキサノン又はアセトン；トルエン及びキシレンのような芳香族炭化水素；イソホロン；ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；テトラヒドロフラン；ラクテート、アセテートのようなエステル、例えば、3M(3M)から商品名「3Mスコッチカル(Scotchcal)シンナー(Thinner)CGS10」(「CGS10」)で市販のようなプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3Mから商品名「3MスコッチカルシンナーCGS50」(「CGS50」)で市販のような2-ブトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート(DEアセテート)、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート(EBアセテート)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(DPMA)、イソヘキシルアセテート、イソヘプチルアセテート、イソオクチルアセテート、イソノニルアセテート、イソデシルアセテート、イソドデシルアセテート、イソトリデシルアセテート又はその他のイソ-アルキルエステルのようなイソ-アルキルエステル；これらの組み合わせ等が挙げられる。

20

【0067】

溶媒系コーティング組成物は熱物質転写組成物を、少なくとも5重量%固形分、少なくとも10重量%固形分、又は少なくとも15重量%固形分含有するのが好ましい。典型的には、溶媒系コーティング組成物は熱物質転写組成物を、50重量%以下の固形分、より典型的には40重量%未満の固形分、より典型的には30重量%未満の固形分含む。

30

【0068】

有色の熱物質転写可能な組成物の調製に関し、顔料をポリマーマトリックスに1マイクロメートルの寸法まで分散するためのいくつかの技術を用いてもよい。これらの技術には、媒質ミル粉碎、ボールミル粉碎、ローミル粉碎が挙げられる。例えば、組成物は次に、パドル混合のような混合技法によって、溶媒中25~30重量%固形分インク組成物へと調製されることが可能である。組成物は、次に、線巻棒を使用してポリエステルフィルムの上にコーティングされ、厚み約1~3マイクロメートルに乾燥され得る。

40

【0069】

熱転写リボン物品は、溶媒系組成物を(例えばインプリント)グラビア、ロールコーティング、バーコーティング、又はナイフコーティングなどの任意の好適なコーティング法を用いてキャリア支持体の上にコーティングし、混合物を室温で又は室温より高い温度で乾燥して作られてもよい。グラビアコーティングでは、溶媒系コーティング組成物の粘度は、典型的には約0.02~約1Pa.s(約20~約1000cps)の範囲である。しかしながら、ナイフコーティング及びバーコーティングの場合には、粘度は20Pa.s(20,000cps)の高粘度に及んでもよい。

【0070】

熱転写組成物は熱転写前にキャリア支持体上に維持されるのが一般的である。キャリア

50

支持体は、シート、フィルム、リボン、又はその他の構造を含むことができる。キャリアフィルムは、典型的には約1～約10マイクロメートル、より典型的には約2～6マイクロメートルの厚みを有する。任意に付着防止／剥離コーティングをキャリアフィルムと熱転写可能な組成物との間にコーティングすることができる。好適な付着防止／剥離材料としては、ポリジメチルシロキサンのようなポリ（低級アルキル）シロキサン及びシリコン－尿素コポリマーなどのシリコン材料、及びペルフルオロポリエーテルのようなペルフルオロ化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。キャリアフィルムの反対面上に裏面コーティングを提供することができる。場合によっては、取り扱い中の保護などのために、任意に剥離ライナーを熱転写可能な組成物の上に設けることもできる。

【0071】

本発明の熱転写物品に好適なキャリアフィルム材料は、熱転写物品を取り扱う手段を提供し、接着層を所望の基材に接着させるために十分に高い温度に加熱される場合に寸法安定性を保つために（即ち、実質的に縮小、屈曲、又は延伸しない）十分に耐熱性であるのが好ましい。また、キャリアフィルムは、輸送及び取り扱いの間に熱転写可能な組成物に対して所望の接着性を提供することが好ましく、加えて、基材と接触させて加熱した後で熱転写可能な組成物からの所望の剥離特性を得ることが好ましい。最後に、所望の解像度でグラフィックパターンを転写するために、画像が形成されるように加えられる熱が着色剤層の好適な領域を加熱するように、物品のキャリア材料及びその他の成分は十分な熱伝導性を示すことが好ましい。好適なキャリアは、平滑又は粗面、透明又は不透明、及び連続的（又はシート状）であり得る。キャリアは実質的に非多孔性であることが好ましい。「非多孔性」は、インク、塗料、及びその他の液体着色媒体、又は付着防止組成物が、キャリア材料を容易に透過しないことを意味する（例えば、933.2 Pa（7 torr）に減圧した場合に0.05 ml / 秒未満、好ましくは933.2 Pa（7 torr）に減圧した場合に0.02 ml / 秒未満である）。

【0072】

キャリア材料として使用するのに好適な材料の代表例としては、ポリエステル、特にE. I. デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（E. I. DuPont Demours company）より商品名「マイラー（Mylar）」として市販のポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリスルホン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、酢酸セルロースや酪酸セルロースなどのセルロースエステル、ポリ塩化ビニル及び誘導体、アルミニウム箔、コート紙などが挙げられる。キャリア材料の厚さは一般に1～500マイクロメートルであり、好ましくは2～100マイクロメートルであり、より好ましくは3～10マイクロメートルである。特に好ましいキャリア材料は、白色充填若しくは透明PET、又は不透明紙である。キャリアフィルムは、使用中に到達する温度に耐えられるべきである。例えば、マイラー（Mylar）ポリエステルフィルムは200 未満の使用温度で有用であり、その他のポリエステルフィルムはより高温での使用に好ましい。

【0073】

一態様において、前記のように無色の組成物をキャリア上にコーティングすることにより無色の熱物質転写リボンを得る。別の実施形態において、着色層及び無色層を同時に提供するリボンは、無色の組成物をキャリア上に設け、次に有色の組成物を無色層の上に設けることにより調製することができる。このようリボンを用いる場合、単一印刷工程の間に無色層で覆われた着色層を基材上に印刷することができる。

【0074】

リボンはさまざまな市販の熱物質転写プリンターで 사용할 ことができる。代表的な熱物質転写プリンターの例は、マタンデジタルプリンターズ社（Matan Digital Printers Ltd.）製の商品名「マタンスプリング（Matan Spring）12熱転写プリンター」、及びイリノイ州ヴァーノンヒルズ（Vernon Hills, IL）のゼブラテクノロジーズ社（Zebra Technologies Corporation）製の商品名「ゼブラ（Zebra）170 x i プリンター」である。

【0075】

熱物質転写された無色の組成物を含む再帰反射性シートは、実施例に記載の試験方法に従って測定した場合に、ホワイトシートで少なくとも40カンデラ/ルック/平方メートル(略称「cpl」)の再帰反射輝度を示す。本明細書に記載の熱物質転写された無色の組成物は、市販の無色の熱転写リボンと比べて向上した再帰反射輝度及び/又は光沢を提供することができる。輝度の向上は少なくとも5~30cplであり得る。いくつかの実施形態にいて、輝度は50~約150cpl以上向上する。熱物質転写された無色の組成物は、ダウンウェブ及びクロスウェブの60°光沢もまた少なくとも5~10も向上させる。更に、熱物質転写された有色の組成物の色は影響を受けないので、その色は熱物質転写された無色の組成物を含めて実質的に同じである。

【実施例】

【0076】

(実施例1~6)

3M(3M)から商品名「3M(商標)高輝度プリズム反射性シート(High Intensity Prismatic Reflective Sheeting)3930(「3930高輝度プリズム」)」として市販の、幅15.2cm(6インチ)長さ約45.7m(50ヤード)の再帰反射性シートのロールを、3Mから商品名「トラフィックグリーンリボン(Traffic Green Ribbon)(「TTR2308」)」として市販の緑の熱物質転写リボンで熱物質転写印刷した。3930高輝度プリズムシートを、緑が印刷されたブロックの間の1.9cm(0.75インチ)の印刷されていない間隙によって分離された、14cm(5.5インチ)×8.3cm(3.25インチ)のソリッドブロックのパターンに印刷した。

【0077】

6種類の無色の組成物を次の基本製剤に従って、表3に特定された具体的なアクリル樹脂を用いて調製した。

【0078】

15.5%アクリル樹脂

6.7%UCAR VAGHビニル樹脂

1.3%チヌビン(Tinuvin)400

0.7%チヌビン(Tinuvin)123

75.8%溶媒混合物(1:1.75トルエン:MEK)

【0079】

【表3】

表3

試料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
アクリル樹脂	ダイアナル(Dianal) BR-80	パラロイド(Paraloid) A-11	パラロイド(Paraloid) A-14	パラロイド(Paraloid) A-21	エルバサイト(Elvacite) 2010	エルバサイト(Elvacite) 2021

【0080】

表3の製剤のそれぞれを、厚さ4.7マイクロメートル、幅10.8cm(4.25インチ)、長さ約61cm(24インチ)のPETのストリップの上に、#6マイアー棒(12.5マイクロメートルの湿潤)を用いてコーティングした。コーティングされたPETを空気乾燥して、PETの上に約3マイクロメートルの乾燥厚さを得た。次に、コーティングされたPETを、市販の10.8cm(4.25インチ)幅熱物質転写リボン(TMT)のロールに継いだ。リボンロールに更に継がれたのは、後に「比較例」として記載される市販の無色のTMTリボンの断面であった。NMRによる定量分析に基づき、市販の無色のTMTリボンの熱可塑性組成物はPMA72%とBHT28%とを含有する。GPSは、ポリスチレン換算法によりPMA64%が100,000g/モルの分子量を有することを示し、BHT33%及び微量成分2.8%の公称分子量は880g/モル

10

20

30

40

50

である。

【 0 0 8 1 】

継がれたロールをゼブラ (Zebra) 1 7 0 x i プリンターに設置し、プリンターのプリンター輝度設定 (「 B r 」) を表 4 及び表 5 に記載のように設定した。無色の試料を、画像形成されていない 3 9 3 0 高輝度プリズムシート上及び緑が画像形成された 3 9 3 0 高輝度プリズムシートのブロック上面の両方に印刷した。無色の試料を、印刷された無色のブロックの間に 0 . 6 c m (0 . 2 5 インチ) の間隙を有する、8 . 9 c m (3 . 5 インチ) の正方形ブロックのパターンに印刷した。

【 0 0 8 2 】

光沢、輝度、及び色を以下の試験方法に従って測定した。

10

【 0 0 8 3 】

光沢

光沢を、ピック・ガードナー (BYK Gardner) から商品名「ミクロトリグロス (Micro-T RI-Gloss)」で入手可能な機器を用いて 6 0 ° 図形で測定した。「 0 」は、測定中に光沢計の長軸がダウンウェブシート方向に延びていることを意味し、「 9 0 」は、測定中に光沢計の長軸がダウンウェブシート方向に対して垂直に延びていることを意味する。

【 0 0 8 4 】

初期輝度及び輝度保持率

輝度を、米国防衛特許公開第 T 9 8 7 , 0 0 3 号に記載されているような再帰性照度計を用いて、観測角約 0 . 2 ° 及び入口角約 - 4 . 0 ° で測定した。

20

【 0 0 8 5 】

0 及び 9 0 は、測定する際のシートの配向を意味する。0 は、3 9 3 0 高輝度プリズムシートのウェブ方向が測定中に背壁 (back wall) に向いていたことを意味し、9 0 は、3 9 3 0 高輝度プリズムシートのウェブ方向が測定中に背壁に並行に延伸していたことを意味する。

【 0 0 8 6 】

着色剤

着色剤を、バージニア州レストン (Reston, VA) のハンター・アソシエート・ラボラトリー (Hunter Associates Laboratory) から入手可能なハンターラボカラーフレックス (HunterLab ColorFlex) C X 9 5 0 を使用して、0 / 4 5 図形、D 6 5 / 2 ° 観測角で、Y x y カラースケール (colorscale) を用いて、ポートサイズ (port size) 3 . 2 c m (1 . 2 5 インチ) で測定した。

30

【 0 0 8 7 】

表 4 は、3 9 3 0 高輝度プリズムシート上の緑のブロックを覆って印刷された無色のブロックのデータ測定値を示している。表 4 はまた「対照」のデータ測定値も含み、ここで「対照」は、緑のみが熱物質転写印刷されており、したがって無色の熱物質転写印刷層を有さない、シートの隣接部分を意味する。再帰反射輝度及び光沢を 0 及び 9 0 シート配向で測定し、0 及び 9 0 測定値を平均して維持された試料輝度及び光沢の割合を計算した。維持された試料輝度及び光沢の割合を、比較例又は実施例の c p L 値を対照の c p L 又は光沢値で除して 1 0 0 を乗じることで計算した。更に Y x y カラースケール (colorscale) の値も得る。表 5 は、3 9 3 0 高輝度プリズムシートの緑が印刷されていない領域を覆って印刷された無色のブロックの再帰反射輝度測定値を示している。目標は、対照と無色との割合が 1 0 0 となることであり、これは、着色層の上面を覆って印刷された無色層が存在することにより、有色の画像が減少しないことを意味する。

40

【 0 0 8 8 】

【表 4】

表 4	比較 対照	Br	c p L			光沢			着色剤		
			0	90	平均	0	90	平均	Y	x	y
	比較 対照	28 25	47.2 72.1	45.3 80.9	46.3 76.5	72.1 79.1	69 77.5	70.6 78.3	7.52 7.45	0.1328 0.1321	0.419 0.4174
	実施例 1 対照	26 25	65.6 71	58.7 69.9	62.2 70.5	80.6 82	80.8 78	80.7 80.0	7.72 7.63	0.1338 0.1336	0.4203 0.4177
	実施例 2 対照	20 25	52.4 62.2	60.8 69.1	56.6 65.7	77 81	75.4 77.7	76.2 79.4	7.73 7.57	0.1349 0.1322	0.4189 0.4173
	実施例 3 対照	28 25	63 77.4	71.3 61.2	67.2 69.3	80.6 80.3	79.8 77	80.2 78.7	7.66 7.49	0.1313 0.1311	0.4213 0.4201
	実施例 4 対照	28 25	52.8 70.2	55.6 67.4	54.2 68.8	73.6 80.1	75.9 80.3	74.8 80.2	7.61 7.54	0.1319 0.1318	0.42 0.4176
	実施例 5 対照	26 25	57.6 60.6	62.7 80.8	60.2 70.7	79.1 80.3	75.6 80	77.4 80.2	7.59 7.58	0.1323 0.1318	0.4202 0.42
	実施例 6 対照	24 25	58.6 64	67.3 70.5	63.0 67.3	79 79	78.6 75.7	78.8 77.4	7.56 7.57	0.133 0.1321	0.4186 0.4163

【0089】

表 4 のデータは、熱物質転写された無色の組成物で画像形成されたシートは、比較例と比べて向上した再帰反射輝度及び光沢を呈したことを示している。データはまた、熱物質転写された無色の組成物の存在が、有色の画像形成された領域の色特性に実質的に影響を与えなかったことを示している。

【0090】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

	B r	c p l			
		0	9 0	平均	%
比較	2 8	3 7 0	3 0 5	3 3 7. 5	5 0
対照	2 5	6 5 6	6 8 1	6 6 8. 5	
実施例 1	2 6	4 5 3	5 1 5	4 8 4. 0	7 8
対照	2 5	5 3 5	7 0 5	6 2 0. 0	
実施例 2	2 0	3 3 6	3 3 2	3 3 4. 0	6 1
対照	2 5	5 3 7	5 6 7	5 5 2. 0	
実施例 3	2 8	2 9 2	3 4 0	3 1 6. 0	5 1
対照	2 5	5 3 3	7 0 0	6 1 6. 5	
実施例 4	2 8	4 3 0	4 7 0	4 5 0. 0	8 1
対照	2 5	5 8 3	5 2 7	5 5 5. 0	
実施例 5	2 6	3 4 0	4 3 3	3 8 6. 5	6 2
対照	2 5	6 9 0	5 5 5	6 2 2. 5	
実施例 6	2 4	4 5 4	4 2 8	4 4 1. 0	7 1
対照	2 5	5 7 0	6 6 5	6 1 7. 5	

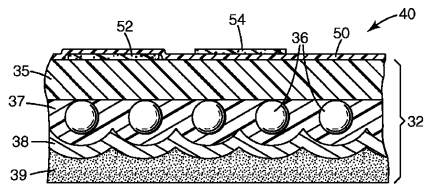
10

20

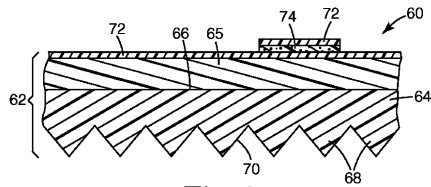
【 0 0 9 1 】

表 5 のデータは、実施例 1、4 及び 6 の熱物質転写された無色の組成物で画像形成されたシートは、比較例と比べて向上した再帰反射輝度及び光沢を呈することを示している。実施例 2、3 及び 5 は、3 9 3 0 高輝度プリズム再帰反射シートにはあまり好ましくない熱物質転写された無色の組成物である。

【図 1】

*Fig. 1*

【図 2】

*Fig. 2*

フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 リー, ジェニファー 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, スリーエム センター

(72)発明者 リバーティ, マーク ダブリュ.

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

(72)発明者 ボイド, スコット エー.

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

(72)発明者 カールソン, ユージン エイチ.

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

(72)発明者 ネルソン, リサ エフ.

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

審査官 青山 玲理

(56)参考文献 特開2001-260576(JP, A)

特開2001-096915(JP, A)

特開2004-239812(JP, A)

特開2002-169470(JP, A)

特開2000-094835(JP, A)

特開平08-011420(JP, A)

特表平11-500475(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G09F 13/00 - 13/46

B32B 1/00 - 43/00

G02B 5/00 - 5/136

G09F 1/00 - 5/04

G09F 7/00 - 7/22

G09F 19/00 - 27/00