

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2005-508516****(P2005-508516A)**(43) 公表日 **平成17年3月31日(2005.3.31)**(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**G02B 5/122****B41M 5/40****G02B 5/128**

F I

G O 2 B 5/122

G O 2 B 5/128

B 4 1 M 5/26

テーマコード (参考)

2 H O 4 2

2 H 1 1 1

H

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2003-541950 (P2003-541950)  
 (86) (22) 出願日 平成14年11月5日 (2002. 11. 5)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年4月30日 (2004. 4. 30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/035417  
 (87) 国際公開番号 W02003/039883  
 (87) 国際公開日 平成15年5月15日 (2003. 5. 15)  
 (31) 優先権主張番号 60/332, 885  
 (32) 優先日 平成13年11月5日 (2001. 11. 5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 599056437  
 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 55144-  
 1000, セント ポール, 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】 再帰反射シートを印刷する方法および製品

(57) 【要約】

本発明は、再帰反射シートを印刷する方法、および対応する製品に関する。本発明は特に、サーマルマス転写印刷などの接触印刷法において印刷品質を改善するのに有用である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) i) 再帰反射層、  
i i) 再帰反射層上に配置された接着剤層、および  
i i i) 接着剤層上に配置された 1 ミル未満の厚さを有するインク受容層、  
を含む基材を提供するステップと、  
b) インク受容層を印刷するステップと、  
を含む、再帰反射基材を印刷する方法。

## 【請求項 2】

印刷品質評価スケールに従って印刷品質が少なくとも 1 整数改善される、請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

印刷品質評価スケールに従って印刷品質が少なくとも 2 整数改善される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

印刷するステップが基材および印刷装置間の接触を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

印刷がサーマルマス転写印刷の手段によって達成される、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

インク受容層が 0.8 ミル未満の厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。 20

## 【請求項 7】

インク受容層が 0.5 ミル未満の厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

インク受容層が 0.3 ミル未満の厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

接着剤が再帰反射層をインク受容層に恒久的に結合する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。 30

## 【請求項 10】

接着剤が 0.3 GPa 未満の弾性係数を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

接着剤が 0.2 GPa 未満の弾性係数を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

接着剤が 0.1 GPa 未満の弾性係数を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

インク受容層がビニルをベースとするポリマー、ポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、あるいはそれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。 40

## 【請求項 14】

再帰反射層が複数のキューブコーナー再帰反射要素を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 15】

再帰反射層が、ガラス微小球を有するバインダー層を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 16】

a) i) 第 1 の主面および第 2 の主面を含む再帰反射層、 50

i i ) 再帰反射層の第 1 の主面層上に配置された接着剤層、および  
 i i i ) 接着剤層上に配置されたインク受容層、  
 を含む基材を提供するステップと、  
 b ) インク受容層を印刷するステップと、  
 を含む、再帰反射基材を印刷する方法であって、  
 印刷品質が印刷品質評価スケールに従って少なくとも 1 整数改善される、方法。

【請求項 17】

a ) i ) 再帰反射層、  
 i i ) 再帰反射層上に配置された接着剤層、および  
 i i i ) 接着剤層上に配置された 1 ミル未満の厚さを有するインク受容層、  
 を含むシートと、  
 b ) インク受容層上の印刷された画像と、  
 を含む、画像形成された再帰反射製品。

10

【請求項 18】

a ) 第 1 の主面および第 2 の主面を含む再帰反射層、  
 b ) 再帰反射層の第 1 の主面層上に配置された接着剤層、および  
 c ) 接着剤層上に配置された 1 ミル未満の厚さを有するインク受容層、  
 を含む、サーマルマス印刷可能な再帰反射シート。

【請求項 19】

インク受容層が 0 . 8 ミル未満の厚さを有する、請求項 18 に記載のシート。

20

【請求項 20】

インク受容層が 0 . 5 ミル未満の厚さを有する、請求項 18 に記載のシート。

【請求項 21】

インク受容層が 0 . 3 ミル未満の厚さを有する、請求項 18 に記載のシート。

【請求項 22】

接着剤が再帰反射層をインク受容層に恒久的に結合する、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

【請求項 23】

接着剤が 0 . 3 G P a 未満の弾性係数を有する、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

30

【請求項 24】

接着剤が 0 . 2 G P a 未満の弾性係数を有する、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

【請求項 25】

接着剤が 0 . 1 G P a 未満の弾性係数を有する、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

【請求項 26】

インク受容層がビニルをベースとするポリマー、ポリウレタンポリマー、アクリルポリマー、あるいはそれらの混合物を含む、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

【請求項 27】

再帰反射層が複数のキューブコーナー再帰反射要素を含む、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

40

【請求項 28】

再帰反射層がガラス微小球を有するバインダー層を含む、請求項 18 ~ 21 のいずれか一項に記載のシート。

【請求項 29】

a ) i ) 再帰反射層、  
 i i ) 再帰反射層上に配置された接着剤層、および  
 i i i ) アクリルをベースとするポリマーまたはウレタンをベースとするポリマーを含み  
 接着剤層上に配置されたインク受容層、

50

を含む、基材を提供するステップと、  
b) インク受容層を印刷するステップと、  
を含む、再帰反射基材を印刷する方法。

【請求項 30】

a) i) 再帰反射層、  
i i) 再帰反射層上に配置された接着剤層、および  
i i i) アクリルをベースとするポリマーまたはウレタンをベースとするポリマーを含み  
接着剤層上に配置されたインク受容層、  
を含むシートと、  
b) インク受容層上の印刷された画像と、  
を含む、画像形成された再帰反射製品。

10

【請求項 31】

a) 第 1 の主面および第 2 の主面を含む再帰反射層、  
b) 再帰反射層の第 1 の主面層上に配置された接着剤層、および  
c) アクリルをベースとするポリマーまたはウレタンをベースとするポリマーを含み接着  
剤層上に配置されたインク受容層、  
を含む、サーマルマス印刷可能な再帰反射シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は再帰反射シートを印刷する方法、および対応する製品に関する。本発明は特に、  
サーマルマス転写印刷などの接触印刷法で画像形成された比較的薄いインク受容層の印刷  
品質を改善するのに有用である。

【背景技術】

【0002】

国際公開第 94 / 19710 号パンフレットは、サーマル印刷受容性の脆い再帰反射ポリ  
マーシートに関する。ポリマーシート材料は、コアシートおよびコアシート上のサーマル  
印刷受容表面を含む。サーマル印刷受容表面は、ポリウレタン分散体を含む組成物から形  
成されても良い。図 1 は国際公開第 94 / 19710 号パンフレットでも述べられている  
ように、最底面の着脱しうる保護ライナー 14、再帰反射層 16、感圧接着剤層 26、厚  
さ約 25  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) 層 18、および着色剤 / バインダ  
ー受容印刷層 20 を含む既知の再帰反射シート 12 を示す。再帰反射層 16 は、下にある  
反射層 32 および感圧接着剤層 36 があるポリビニルブチラルバインダー層 34 に包埋  
されたガラス微小球 30 の単層を含む。層 20 は樹脂をベースとする証印で直接的にサー  
マル印刷受容され、PET およびビニリデン / アクリロニトリル共重合体を含む組成物か  
ら形成される。国際公開第 94 / 19710 号パンフレットで述べられるように、このシ  
ート材料 12 は、屋内製品として使用するために製造され、ミネソタ州セントポールの 3  
M から「スコッチマーク・ブランド・ラベル・ストック 3929 (Scotch Mark  
brand label stock 3929)」の商品名の下に市販される。

30

【発明の開示】

40

【課題を解決するための手段】

【0003】

本発明者は、サーマルマス転写印刷などの接触印刷法の印刷品質を改善する方法を見いだ  
した。一実施態様では、本発明は、再帰反射層、再帰反射層上に配置された接着剤層、お  
よび接着剤層上に配置されたインク受容層を含む基材を提供するステップと、インク受容  
層を印刷するステップとを含む、再帰反射基材を印刷する方法に関する。インク受容層は  
1 ミル (25  $\mu\text{m}$ ) 未満の厚さを有し、および / またはアクリルをベースとするまたはウ  
レタンをベースとするポリマーを含む。インク受容層の厚さは、好ましくは 0.8 ミル (  
20  $\mu\text{m}$ ) 未満、より好ましくは 0.5 ミル (12.5  $\mu\text{m}$ ) 未満、さらにより好ましく  
は 0.3 ミル (7.5  $\mu\text{m}$ ) 未満、そして最も好ましくは約 0.1 ミル (2.5  $\mu\text{m}$ ) で

50

ある。

【0004】

別の実施態様では、基材は、再帰反射層、再帰反射層上に配置された接着剤層、および接着剤層上に配置してそこで印刷品質が改善されるインク受容層を含む。

【0005】

これらの各方法で、基材は、好ましくはサーマルマス転写などの接触印刷法で印刷される。

【0006】

別の実施態様では、本発明は、サーマルマス印刷などの接触印刷法で画像形成された際に良好な印刷品質を示す再帰反射基材（すなわち製品）、ならびに画像形成されたシートに関する。 10

【0007】

別の実施態様では、本発明は、このような画像形成可能なまたは画像形成された再帰反射基材を製造する方法に関する。

【0008】

これらの各実施態様では、印刷品質は印刷品質評価スケールに従って好ましくは少なくとも1整数、そしてより好ましくは2整数改善される。さらに接着剤は好ましくは再帰反射層をインク受容層に恒久的に結合する。接着剤は好ましくは0.3 GPa未満、より好ましくは0.2 GPa未満、そしてさらにより好ましくは0.1 GPa未満の弾性係数を有する。再帰反射層は、複数のキューブコーナ再帰反射要素を含んでも良く、あるいはガラス微小球を有するバインダー層を含んでも良い。 20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の方法は、概して再帰反射シートの画像形成、特にサーマルマス転写印刷などの印刷装置（例えば印刷ヘッド）とシート間の接触を用いる画像形成技術で再帰反射シートを画像形成する方法に関する。本発明の方法は、再帰反射層、最も外側の可視表面上のインク受容層、および再帰反射層とインク受容層との間に配置された接着剤層を含む基材を提供するステップと、インク受容層を印刷するステップとを伴う。

【0010】

一実施態様では、本発明は、再帰反射層、最も外側の表面上のインク受容層、およびその間の接着剤層配置を含むサーマルマス印刷受容再帰反射基材に関する。代表的なサーマルマス印刷受容再帰反射シートを図2に示す。シート100は、下にある反射層32があるポリビニルブチラルバインダー層34中に包埋されたガラス微小球30の単層を含む再帰反射層62を含む。シートの可視表面は、再帰反射層とインク受容層46との間に配置された接着剤層44を含む。接着剤層44は、隣接する層を恒久的に結合するので最終画像形成再帰反射製品中に存在する。シートはプライマーなどの追加層をさらにも含んでも良いが、好ましい実施態様では、接着剤層44が再帰反射層62をインク受容層46に恒久的に結合する。典型的にはシートは、着脱しうるライナー14によって保護された不可視表面上に感圧接着剤層36を含む。使用中ライナー14は除去されて、シートは接着剤36の手段によって、標識裏材料、ナンバープレート裏材料、広告掲示板、自動車、トラック、航空機、建物、日よけ、窓、床、などのターゲット基材に付着される。 30 40

【0011】

本発明の方法は、下にある接着剤層を欠くことによりシートの印刷品質不良を示す再帰反射シートを画像形成するのに特に有利である。印刷品質不良とは、実施例でさらに詳細に述べる印刷品質評価スケールに従って「3」未満を示す物理的特性を指す。印刷品質不良は、インク受容層が非常に薄い場合に生じることができる。したがって本発明は、インク受容層が1ミル（25 μm）未満の実施態様で有利である。本発明は約0.8ミル（20 μm）未満の厚さを有するインク受容層でより有利であり、0.50ミル（12.5 μm）未満の厚さでさらにより有利であり、0.3ミル（7.5 μm）未満の厚さを有するインク受容層で特に有利である。

## 【 0 0 1 2 】

インク受容層の厚さにかかわらず印刷品質不良は、インク受容層が、架橋されたウレタンをベースとするポリマー材料とアクリルポリマーをベースとするインク受容層である場合のように、低順応性（すなわち高弾性係数）を有する材料を含む場合にも、問題となり得る。

## 【 0 0 1 3 】

本発明で使用するためのインク受容層と接着剤は、それらの存在がシートの意図される再帰反射特性を失わせないように十分に透明である。インク受容層または接着剤層として使用するのに適する多様な組成物が、技術分野で知られている。好ましいインク受容コーティングとしては、ビニルをベースとするポリマー、ポリウレタンポリマー（群）、アクリルポリマー（群）のエマルジョンと分散体、およびそれらの混合物が挙げられる。例証的なインク受容コーティングとしては、マサチューセッツ州ウィルミントンのアヴェシア（A v e c i a , W i l m i n g t o n , M A ）から「C X - 1 0 0」の商品名の下に入手されるアジリジン架橋剤などの架橋剤と混合された、「ネオレズ（N e o r e z ）R - 9 6 0」の商品名の下にアヴェシア（A v e c i a ）から市販されるポリウレタン分散体が挙げられる。代案としてはインク受容層は、予備成形フィルムとして提供されても良い。

## 【 0 0 1 4 】

シート 2 0 0 がインク受容層 4 6 の最も外側の可視表面上の証印 2 1 0 を含む、代表的な画像形成製品を図 3 に示す。任意にトップコートまたは追加フィルムを可視表面上に配置して、インク受容層と任意のトップコートまたはフィルムとの間に印刷を挟み、再帰反射製品の耐久性を増大させても良い。

## 【 0 0 1 5 】

インク受容層は多様な装置で印刷して、図形画像、英数字、バーコードなどを作り出すことができる。本発明の方法および製品は、非接触印刷法と共に使用するのに適するかもしれないが、本発明は特にサーマルマス転写印刷法のなどのインク受容層と印刷装置（例えば印刷ヘッド）との間の接触を用いる方法で有利である。接触印刷法としては、グラビア、オフセット、フレキソ印刷、平版印刷、エレクトログラフ（静電印刷を含む）、電子写真（レーザー印刷およびゼログラフィーを含む）が挙げられる。サーマル印刷は、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、直接サーマル印刷、染料拡散印刷、およびサーマルマス転写印刷が挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

ササキ（S a s a k i ）らに付与された米国特許番号第 4 , 9 9 2 , 1 2 9 号で開示されるように、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または型押しされる機械的印刷システムである。パターンへの熱および圧力の適用によって、パターンが基材上に刻印される。その結果、染料またはインクなどの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また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 1 7 】

直接サーマル印刷は、旧型のファクシミリ装置で一般に使用される。これらのシステムは、局在する熱が指定された部位で紙の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する。操作では基材を選択的に加熱する（または加熱しない）極めて小さな個々の加熱要素また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、基材上に文字および数などの画像が形成することができる。しかし基材は光、熱または機械力に曝露した際に、意図せずして変色できる。

## 【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

染料拡散サーマル転写は、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さらに含む。直接サーマル印刷と同様に、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を通じて基材に転写する。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かも知れない。したがって熱エネルギー（得られる温度または経過時間）が低すぎると、色濃度が完全に発現しないかもしれない。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。代案としては、シンプソン（Simpson）らに付与された米国特許番号第5,553,951号が、印刷プロセス中により大きな基材の温度制御を提供する、1つ以上の上流または下流温度制御されたローラーを開示する。

10

#### 【0019】

サーマル転写印刷、非衝撃式印刷、サーマル図形印刷、および感熱複写法としても知られるサーマルマス転写印刷は普及しており、基材上に文字を形成するのに商業的に成功した。ホットスタンピング同様、熱およ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。直接サーマル印刷およ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。しかしサーマルマス転写印刷のために使用されるリボン上の着色剤は、典型的には顔料および/または染料を含有する、ワックスベース、樹脂ベースあるい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。フィルムがサーマルマス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サーマルマス転写リボンに接触し、ピクセルヒーターはリボンを加熱する。

20

#### 【0020】

代表的なサーマルマス転写プリンターの一例は、「モデル(Model)L170XI」の商品名の下に、イリノイ州ヴァーノンヒルのゼブラ・テクノロジーズ(Zebra Technologies Corporation, Vernon Hills, Illinois)によって製造される。サーマルマス印刷で使用するのに適したリボンは、ニューヨーク州アマスツのインターナショナル・イメージング・マテリアル(International Imaging Materials, Inc., Amherst, NY)、およびノースカロライナ州コンコードの大日本印刷(Dai Nippon Corporation, Concord, NC)をはじめとする種々の供給元から入手できる。これらのサーマルマス転写リボンは、典型的には厚さ約6 $\mu$ mのポリエステル裏材料および厚さ約0.5 $\mu$ m~約6.0 $\mu$ mの着色剤層を含む。従来のサーマルマス転写印刷技術に関する追加情報は、ルック(Look)に付与された米国特許番号第5,818,492号およびヴァンダーザンデン(Vanderzanden)に付与された第4,847,237号にある。

30

#### 【0021】

再帰反射層は、一般に再帰反射シートとして提供される。使用するのに適した最も一般的な2つの再帰反射シートのタイプは、微小球をベースとするシートとキューブコーナをベースとするシートである。「ビーズ付きシート」と称されることもある微小球シートは、技術分野で周知であり、典型的には少なくとも部分的にバインダー層中に包埋され、正反射または拡散反射材料（金属蒸着またはスパッターコーティング、金属粉、または顔料粒子など）と連携した多数の微小球を含む。例証的な微小球をベースとするシートの例は、マクグラス(McGrath)に付与された米国特許番号第4,025,159号、ベイリー(Bailey)に付与された第4,983,436号、ベイリー(Bailey)に付与された第5,064,272号、クルト(Kult)に付与された第5,066,098号、トリバー(Tolliver)に付与された第5,069,964号、およびウィルソン(Wilson)に付与された第5,262,225号で開示されている。

40

50

## 【 0 0 2 2 】

好ましい再帰反射コアは、低レベルの再帰反射性を提供するガラス微小球を含み、再帰反射性は、オプティックスを構成するインク受容トップコートまたはトップフィルムを適用すると実質的に向上する。ガラス微小球はバインダー層全体に拡散し、実質的に、透明なバインダー材料によって微小球から離間される、下にある正反射層があるバインダー層中に分散する単層として存在する。適切なバインダー層材料としては、ポリビニルブチラール、脂肪族ポリウレタン、およびポリウレタン伸展ポリエステル（例えば米国特許番号第 5, 882, 771 号の 15 欄 30 ~ 35 行で述べられる）が挙げられる。正反射層は、蒸着アルミニウム層であっても良い。

## 【 0 0 2 3 】

プリズム状、マイクロプリズム状、または三重反射鏡シートと称されることもあるキューブコーナーシートは、典型的には多数のキューブコーナー要素を含み入射光を再帰反射する。キューブコーナー再帰性反射体は、典型的には概して平面の前面と、背面から突出するキューブコーナー要素配列とを有するシートを含む。キューブコーナー反射要素は、概して、単一コーナー（キューブコーナー）で交わる 3 個のほぼ相互に垂直な側面を有する三面体構造を含む。使用において再帰性反射体は概して、前面を意図される観察者の予期される位置と光源に向けて配列される。前面に入射した光はシートに入り、シート本体を通過して、実質的に光源に向いた方向に前面から出るように要素の 3 面のそれぞれによって反射される。完全内面反射の場合、空気界面は、汚れ、水、および接着剤のない状態を保たねばならないので、密封フィルムによって封入される。光線は、典型的には完全内面反射のために側面で、あるいは既述したように反射コーティングによって側面の背面で反射される。キューブコーナーシートのために好ましいポリマーとしては、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）、脂肪族ポリウレタン、ならびにエチレン共重合体とそのイオノマーが挙げられる。キューブコーナーシートは、ベンソン（Benson）に付与された米国特許番号第 5, 691, 846 号で述べられるように、フィルム上に直接キャストして調製しても良い。放射線硬化キューブコーナーのための好ましいポリマーとしては、多官能性アクリレートなどの架橋アクリレート、あるいは単官能性および多官能性モノマーと混合されたエポキシおよびアクリル化ウレタンが挙げられる。さらにより可撓性のキャストキューブコーナーシートのために、既述したようなキューブコーナーを可塑化ポリ塩化ビニルフィルム上にキャストしても良い。これらのポリマーは、熱安定性、環境安定性、透明性、工具または型からの優れた剥離、および反射コーティングを受容する能力をはじめとする 1 つ以上の理由のために好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

シートが湿気に曝露する確率が高い実施態様では、キューブコーナー再帰反射要素は好ましくは密閉フィルムで封入される。キューブコーナーシートが再帰反射層として用いられる場合、ラミネートまたは製品を不透明化する、それらのスクラッチおよびゴージ抵抗性を改善する、および / または密閉フィルムのブロッキング傾向を排除する目的で裏材料層が存在しても良い。例証的なキューブコーナーをベースとする再帰反射シートの例は、シチェック（Szczeczek）に付与された米国特許番号第 5, 138, 488 号、パヴェルカ（Pavelka）に付与された第 5, 387, 458 号、スミス（Smith）に付与された第 5, 450, 235 号、バーンズ（Burns）に付与された第 5, 605, 761 号、ベーコン（Bacon）に付与された第 5, 614, 286 号、およびベンソン・ジュニア（Benson, Jr.）に付与された第 5, 691, 846 号で開示されている。

## 【 0 0 2 5 】

再帰反射製品の再帰反射係数は、完成品の所望の特性次第で変動する。しかし概して再帰反射製品は典型的には、再帰反射シートの再帰反射係数のための ASTM E - 810 試験法に従った測定によって、0.2 度の観察角と - 4 度の入射角で、約 5 ~ 約 1500 カンデラ毎ルクス毎平方メートルの範囲の再帰反射係数を有する。再帰反射係数は好ましく

10

20

30

40

50



は少なくとも10、より好ましくは少なくとも15、そしてさらにより好ましくは少なくとも20カンデラ毎ルクス毎平方メートルである。

#### 【0026】

ここでの用法で「接着剤層」とは、接着剤層と互いに接触する隣接する層を恒久的に結合する（例えば再帰反射層をインク受容コーティングまたはフィルムに恒久的に結合する）層を指す。恒久的に結合するとは、インク受容層を破損することなしに、インク受容層を再帰反射層から分離できないことを意味する。接着剤層は、水をベースとする接着剤組成物、溶剤をベースとする接着剤組成物、ならびにホットメルト接着剤などの100%固形分接着剤組成物から誘導されても良い。アクリルをベースとするおよびゴムをベースとする感圧接着剤組成物などの感圧接着剤が好ましい。

10

#### 【0027】

接着剤は周囲温度ならびに印刷温度で順応性である。接着剤の順応性を特徴付けする好ましいやり方は、弾性係数を測定することであり、このような方法については、以下の実施例でさらに詳しく述べる。概して接着剤は、周囲温度で約0.5 GPa未満の弾性係数を有する。弾性係数は好ましくは0.3 GPa未満、より好ましくは0.2 GPa未満、そして最も好ましくは約0.1 GPa未満である。弾性係数は、少なくとも約0.005 GPa、より好ましくは少なくとも約0.008 GPaであると推測される。加熱を伴う印刷法では、接着剤は好ましくは印刷ヘッド温度で順応性である。周囲温度印刷ならびにサーマル印刷に適した普遍的な着脱しうる接着剤層では、接着剤は好ましくは、約25 から最大印刷加熱温度（例えば300°F）までに及ぶ温度で弾性係数が指定された範囲内

20

#### 【0028】

接着剤層が所望の順応性に寄与するならば、接着剤層の厚さは異なることができる。典型的には接着剤塗布量は、約0.2ミル（2.5 μm）～10ミル（250 μm）に及ぶ。接着剤層の厚さがインク受容層の厚さよりも大きいことが好ましい。したがって接着剤層の厚さは、好ましくは少なくとも約0.3ミル（4 μm）である。さらに接着剤層の厚さは、好ましくは5ミル（125 μm）未満、そしてより好ましくは2ミル（50 μm）未満である。接着剤層は、概してインク受容層直下の表面全体に提供されるが、所望するならば、印刷部分の直下だけに接着剤を提供しても良い。

#### 【0029】

スクリーン印刷、吹付け、インクジェット、押出しダイコーティング、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビアコーティング、ナイフコーティング、はけ塗り、カーテンコーティング、線巻ロッドコーティング、バーコーティングなどをはじめとするあらゆる適切なコーティング技術、ならびに発泡接着剤層を提供する種々の技術で、接着剤を直接再帰反射層に塗布しても良い。接着剤は典型的には、実質的にインク受容層直下の連続層として、少なくとも印刷される部分の直下に提供される。代案としては接着剤を剥離ライナー上に塗布して、再帰反射層上に転写コーティングしても良い。さらにまた、インク受容層を最初にウェブキャリアに塗布して、水ベースおよび溶剤ベースの接着剤の場合少なくとも部分的に乾燥させ、続いて接着剤をインク受容層に塗布して、次に再帰反射層に直列に転写コーティングしても良い。水ベースおよび溶剤ベースのコーティングでは、コーティング（すなわちインク受容トップコートおよび/または接着剤）は塗布された後に十分に乾燥される。十分な乾燥は、室温で少なくとも24時間の風乾によって達成しても良い。代案としてはコーティング（群）は、約40 ～ 約70 の温度にわたる加熱オーブン内で約5 ～ 約20分間乾燥し、続いて約1 ～ 3時間室温乾燥しても良い。

30

40

#### 【0030】

画像形成された再帰反射製品は、好ましくは「屋外使用耐久性」であり、これは製品が極端な温度、露から暴風雨に及ぶ湿気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。交通制御のための標識の場合、本発明の製品は好ましくは、少なくとも1年間、より好ましくは少なくとも3年間の屋外曝露に製品が耐えられるように、十分に耐久性である。これはいくつかのタイプの再帰反射シートの初期および加速

50

屋外風化に続く、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 D 4956 - 99標準規格によって判定できる。初期および加速屋外風化に続く再帰反射係数値は、典型的には画像形成された再帰反射基材上では約50%低い。

#### 【0031】

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、熱安定剤、UV光安定剤、およびフリーラジカル捕捉剤などの多様な市販される安定化化学物質が、典型的にはインク受容層中に含まれる。

#### 【0032】

製品は、交通標識と、巻き上げサインと、旗と、バナーと、巻き上げシート、コーンラップシート、ポストラップシート、バレルラップシート、ナンバープレートシート、バリケードシートおよびサインシートなどのその他の交通警告アイテムを含むその他の製品と、車両マーキングおよびセグメント化車両マーキングと、舗装道路マーキングテープおよびシートとして、ならびに再帰反射テープとして使用するのに適する。製品は、衣料品、建築作業域ベスト、ライフジャケット、雨着、ロゴ、パッチ、販売促進アイテム、旅行鞆、ブリーフケース、ブックバッグ、バックパック、筏、杖、傘、動物用首輪、トラックマーキング、トレーラーカバー、およびカーテンなどをはじめとする多種多様な再帰反射安全装置中でも有用である。

10

#### 【0033】

再帰反射商業的図形フィルムとしては、多様な宣伝、販売促進、および企業IDで画像形成されたフィルムが挙げられる。フィルムは典型的には、フィルムが自動車、トラック、航空機、広告掲示板、建物、日よけ、窓、床などのターゲット表面に付着できるように、不可視表面上に感圧接着剤を含む。代案としては接着剤がない画像形成されたフィルムは、例えば展示するために機械的に建物に付着されるバナーなどとして使用するのに適している。

20

#### 【0034】

以下の実施例によって本発明の目標および利点をさらに例証するが、実施例で述べられる特定の材料およびそれらの量、ならびにその他の条件と詳細は、本発明を不当に制限しないものとする。

#### 【0035】

試験方法 - 弾性係数

30

実施例で用いられるインク受容層および接着剤層弾性係数は、以下の試験方法によって求められる。

#### 【0036】

1インチ×1インチ×厚さ1/2インチ以下の寸法を有するサンプルをテネシー州オークリッジのMTSシステムズ・コープのナノインストルメンツ部門(MTS Systems Corp. Nano Instruments Division, Oak Ridge, TN)からのナノインデント(Nano indenter)XP中で固定具の役割をする2インチ径アルミニウムシリンダーにマウントした。あらゆる実験で、これもMTSシステムコープ(MTS Systems Corp.)から入手できるダイヤモンドベルコビッチ(Berkovich)プローブを使用した。名目荷重速度は10nm/sに設定し、空間ドリフトのセットポイントを最大0.05nm/sに設定した。深度200nmまでの0.05/sの一定歪速度実験を使用した。100倍の倍率でビデオスクリーンを通して視覚化して逆さまに見ながら、特徴付けする層を所在確認した。XPの100倍ビデオ拡大で試験領域を局所的に選択し、試験領域が所望のサンプル材料を代表する、すなわち間隙、封入体、またはデブリが無いことを確認した。さらに試験圧痕が溶融石英標準中に作られ、XPのソフトウェアによって誤差補正が提供される反復プロセスで試験するのに先だって、顕微鏡光学軸 - 対 - 圧子軸をチェックして校正した。

40

#### 【0037】

表面に遭遇した際に顕著に変化する空中のバネ剛性を有するプローブが表面にアプローチ

50

する、表面発見機能を通じてサンプル表面を所在確認した。表面に遭遇すると、プローブが表面に圧入する際に荷重 - 変位データが得られる。次にこのデータを下で述べる方法論に基づいて、硬度および弾性係数材料特性に転換する。機械的特性について統計的アセスメントができるように、サンプルの異なる領域で実験を反復した。

#### 【 0 0 3 8 】

荷重 - 変位データから直接的に求められる弾性係数は、複合弾性率、すなわち X P 圧子試験器 - 対 - サンプル機械的システムの弾性率である。これらの荷重 - 変位圧痕実験の複合弾性率は、以下から求めることができる。

$$S = 2 / S Q R T ( P i ) \cdot F \cdot S Q R T ( A )$$

式中、

S - 接触剛性。周期的圧入関数  $F(t, w) = m d^2 x / d t^2 + k x + b d x / d t$  を流動学的サンプル - 圧子機械システムの係数、すなわち圧入関数に対する変位反応の同相および違相構成要素に関連づける微分方程式を解くことで、同相バネ定数 K (ゆえに剛性 - したがって接触面積) および違相減衰計数 b を得て、M T S X P の特許で保護された連続 - 剛性 - 方法を通じて求められる。これらの試験のデフォルトの励起周波数は 4 5 h z である。

A - 接触面積 [ m<sup>2</sup> ]。圧痕形成中に圧痕が圧子の形状を複製すると仮定して、圧子形状寸法は分析的形状寸法を通じてモデリングされるので、投影面積  $A = h^2 + \text{高次項}$  (変位深度 h、および高次項は実験的に測定される。) である。

F - 複合弾性率 [ G P a ]。

#### 【 0 0 3 9 】

次にサンプル材料の弾性係数 ( E ) は、次から得られる。

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

式中、

u - ダイヤモンド圧子のポアソン比 = 0 . 0 7

K - ダイヤモンド圧子の弾性係数 = 1 1 4 1 G P a

v - サンプルのポアソン比

ポアソン比 0 . 4 がこれらのポリマー標本について仮定される一方、較正標準のための 0 . 1 8 が弾性係数を求めるためのアルゴリズムに入れられる。

#### 【 0 0 4 0 】

画像 - 受容層コーティング溶液の調製

「シュアフリノール ( S u r f y l n o l ) 1 0 4 P A」の商品名の下に、ペンシルベニア州アレントアウンのエアプロダクト & ケミカル ( A i r P r o d u c t & C h e m i c a l I n c . , A l l e n t o w n , P A ) から市販される、1 1 . 4 部のエタノール、3 . 5 部の架橋剤 (「C X 1 0 0」)、および 0 . 1 部の界面活性剤の混合物 1 5 g を 6 8 部の脂肪族ポリウレタン分散体 (「ネオレズ ( N e o r e z ) R - 9 6 0」) と 1 7 部の蒸留水との 8 5 g の混合物に添加して、従来のエアミキサーを低速で使用して 1 0 分間混合した。

#### 【 0 0 4 1 】

ウェブキャリア上の画像受容トップコート層のコーティング

ワイヤー ( R . D . スペシアリティズ ( S p e c i a l t i e s ) からの U S # 8 ) を使用して、厚さ 0 . 0 0 2 インチのポリエステルキャリアウェブ上に溶液を塗布した。コーティングを 6 6 の乾燥オープン内で 1 ~ 2 分間乾燥させて溶剤を蒸発させ、厚さ 0 . 0 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 0 1 インチの架橋ウレタンインク受容層を得た。この乾燥インク受容層は、2 . 1 6 G P a の弾性係数を有すると測定された。

#### 【 0 0 4 2 】

実施例 1

9 3 / 7 の I O A / A A (すなわちイソブチルアクリレート / アクリル酸) の配合を有する感圧接着剤を弾性係数 0 . 0 1 G P a を有する 0 . 0 0 2 インチの厚さで使用して、既述したようにポリエステルウェブキャリアの上で調製されたインク受容層を 3 M から「3

10

20

30

40

50

Mスコッチライト ( S c o t c h l i t e ) 再帰反射シートシリーズ 3 7 5 0 」の商品名の下に市販される再帰反射シートにラミネートした。

ラミネート条件は、

ニップロール圧力 = 4 0 P S I

温度 = 2 4

速度 = 1 . 5 m / 分

【 0 0 4 3 】

得られたシートは、シートのトップ露出表面にポリエステルウェブキャリア、ウェブキャリア直下のインク受容層、インク受容層直下の感圧接着剤層、および接着剤層直下の再帰反射ベースシートを有した。ポリエステルウェブキャリアは印刷時に除去した。

10

【 0 0 4 4 】

実施例 2

実施例 2 は、感圧接着剤組成物が、「フォ - ラル ( F o r a l ) 8 5 」の商品名の下にデラウェア州ウィルミントンのハーキュリーズ ( H e r c u l e s I n c . , W i l m i n g t o n , D E ) から市販される 3 8 % の粘着付与剤を有する 9 7 / 3 の I O A / A A を含み、接着剤が 0 . 0 2 3 G P a の弾性係数を有したこと以外は、実施例 1 と同様に調製した。

【 0 0 4 5 】

実施例 3

実施例 3 は、感圧接着剤組成物が 0 . 0 2 5 G P a の弾性係数を有する 8 7 / 1 3 I O A / A A を含んだこと以外は、実施例 1 と同様に調製した。

20

【 0 0 4 6 】

実施例 4

実施例 4 は、「コラッド ( K o r a d ) 0 5 0 0 5 」の商品名の下に、ニュージャージー州のニューアークのポリマー・エキストルーデッド・プロダクツ ( P o l y m e r E x t r u d e d P r o d u c t s , I n c . , N e w a r k , N J ) から市販される 0 . 0 0 2 インチ ( 0 . 0 5 1 m m ) のアクリルをベースとするフィルムでインク受容コーティングを置き換えたこと以外は、実施例 1 と同様に調製した。このフィルムの弾性係数は、既述の試験方法に従って 0 . 8 6 G P a と測定された。

【 0 0 4 7 】

30

比較例 A

比較例 A は、インク受容トップコート溶液をシート上に直接塗布したこと以外は、実施例 1 と同様に調製した。したがって再帰反射シート層とインク受容トップコートの間に接着剤は存在しなかった。

【 0 0 4 8 】

比較例 B

比較例 B は、用いた再帰反射シートが、「スコッチライト ( S c o t c h l i t e ) 再帰反射シートシリーズ 4 7 7 0 」の商品名の下に 3 M から市販されるシートであったこと以外は、比較例 A と同様に調製した。このシートは、0 . 5 8 G P a の弾性係数を有する押出しエチレン - アクリル酸共重合体インク受容層を有した。

40

【 0 0 4 9 】

2 つの異なるサーマルマス転写樹脂リボン、すなわち「 D C 3 0 0 」の商品名の下に I I M A K から市販されるサファイアブルーリボン、および「 R - 5 1 0 」の商品名の下に大日本 ( D a i N i p p o n ) から市販され、より硬い樹脂を使用する黒色リボンを使用して、「 L 1 7 0 X I 」の商品名の下にイリノイ州ヴァーノンヒルのゼブラ・テクノロジーズ ( Z e b r a T e c h n o l o g i e s C o r p . , V e r n o n H i l l s I L ) から市販されるサーマルマスプリンターで、実施例 1 ~ 4 および比較例 A ~ B を印刷した。

【 0 0 5 0 】

あらゆる実施例及び比較例は、ウェブ速度 2 インチ / 秒 ( 5 c m / 秒 ) 、中程度印刷ヘッ

50

ド圧力、および試験結果に示すような種々の印刷ヘッド温度設定でプリンターを通過させた。それぞれのリボンで印刷を別々に行った。トップPETウェブキャリアを有する実施例および比較例では、印刷に先だってPETキャリアを除去した。

【0051】

印刷後、画像形成されたシートの印刷品質を視覚的に評価した。試験パターンは、塗りつぶしブロック、大小の英数字、およびクロスウェブバーコードを含んだ。紙片を腕の距離に保持して、表1に示す基準に従って主観的に評価した。

【0052】

【表1】

10

表1

印刷品質評価 (PQR)	評価の説明
1	非常に劣る—印刷被覆度10%未満。大小の文字が欠けている。不完全な読み取れないバーコード。ブロック領域は不完全。使用可能なデータは印刷されない。
2	劣る—印刷被覆度50%未満。小さい文字が欠けている。いくつかの大きな文字は印刷されている。バーコードはほぼ完全だが読み取れない。ブロック領域にはむらがある。いくつかの有用なデータは印刷される。
3	平均的—印刷被覆度約90%であるが、いくつかの皺、間隙および斑点あり。小さな文字はほとんど印刷される。大きな文字は全て印刷される。バーコードは細い線が不完全かもしれないが、ほぼ読み取り可能。ブロック領域に大きなピンホールおよび髒。いくつかの小さな文字以外のデータは判読できる。
4	良好—印刷被覆度約99%で軽微な斑点あり。小さなピンホールといくつかの軽微な前縁または後縁の鮮明度不良を除いて全ての印刷は良好。全てのデータは判読できる。
5	非常に良好—印刷被覆度約99.9%で、完全に非常に読みやすい鮮明できれいな濃い印刷。

20

30

【0053】

試験結果は次のようであった。

【0054】

【表2】

表 2

実施例	印刷ヘッド 温度設定	黒色R510リボン でのPQR	DC300サファイアブルー でのPQR
実施例1	中、25	5	5
実施例1	低、23	3	4
実施例2	中、25	5	5
実施例2	低、23	3	4
実施例3	中、25	5	5
実施例3	低、25	3	4
実施例4	中、25	5	5
実施例4	低、23	5	5
比較例A	中、25	2	2
比較例A	低、23	1	1
比較例B	中、25	2	2
比較例B	低、23	1	1

10

20

## 【 0 0 5 5 】

米国特許番号第 6 , 2 4 6 , 4 2 8 B 1 号の図 4 で概して示されるサーマルマス転写プリンターでも「DC300」リボンを使用して、実施例 1 および比較例 A ~ B を試験印刷した。印刷は同一の 7 . 6 2 c m / 秒 ( 3 インチ / 秒 ) のウェブ速度、印刷ヘッド圧力、および低印刷ヘッド温度で行った。結果は下の表 3 にある。

## 【 0 0 5 6 】

## 【 表 3 】

表 3

実施例	印刷ヘッド 温度設定	PQR
実施例1	低	5
比較例A	低	2
比較例B	低	2

30

## 【 0 0 5 7 】

各実施例で、インク受容層と再帰反射シート層との間の接着剤層の存在によって印刷品質が改善された。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 5 8 】

【 図 1 】 既知の再帰反射シート材料の概略横断面図である。

【 図 2 】 本発明に従ったサーマルマス印刷可能な再帰反射シート材料の概略横断面図である。

【 図 3 】 本発明に従った画像形成された再帰反射シート材料の概略横断面図である。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/039883 A1

- (51) International Patent Classification: **B41M 5/00**
- (21) International Application Number: PCT/US02/35417
- (22) International Filing Date:  
5 November 2002 (05.11.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
60/332,885 5 November 2001 (05.11.2001) US
- (71) Applicant: **3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY** [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: **DO, Thanh-Huong T.**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). **LOOK, Thomas F.**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). **ORENSTEEN, Bruce D.**; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: **FISCHER, Carolyn A.**, et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DL, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE (utility model), EG, ES, FI (utility model), IL, GB, GR, GH, GM, HR, HU, ID, IE, IN, IS, JP, KR, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SL, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BI, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 03/039883 A1

(54) Title: METHOD OF PRINTING RETROREFLECTIVE SHEETING AND ARTICLES

(57) Abstract: The present invention relates to a method of printing retroreflective sheeting and corresponding articles. The invention is useful for improving the print quality, particularly for contact printing methods such as thermal mass transfer printing.

WO 03/039883

PCT/US02/35417

**Method of Printing Retroreflective Sheeting and Articles****Field of the Invention**

The present invention relates to a method of printing retroreflective sheeting and corresponding articles. The invention is useful for improving the print quality, particularly for relatively thin ink-receptive layers that are imaged with contact printing methods such as thermal mass transfer printing.

**Background of the Invention**

WO 94/19710 relates to thermal print receptive and frangible retroreflective polymeric sheetings. The polymeric sheeting material comprises a core sheet and a thermally print receptive surface on the core sheet. The thermally print receptive surface may be formed from compositions comprising a polyurethane dispersion. FIG. 1, as also described in WO 94/19710 shows a known retroreflective sheeting 12 comprising removable protective liner 14 at the bottom most side, retroreflective layer 16, pressure sensitive adhesive layer 26, polyethylene terephthalate (PET) layer 18 with a thickness of about 25 microns and colorant/binder receptive print layer 20. Retroreflective layer 16 comprises a monolayer of glass microspheres 30 embedded in a layer of polyvinyl butyral binder 34 with underlying reflective layer 32 and pressure sensitive adhesive layer 36. Layer 20 is directly thermally print receptive with a resin-based indicia and is formed from a composition comprising PET and a vinylidene/acrylonitrile copolymer. As described in WO 94/19710, this sheeting material 12 is manufactured for use as an indoor product, commercially available from 3M, St. Paul, MN under the trade designation "ScotchMark brand label stock 3929".

**Summary of the Invention**

The present inventor has found a method of improving the print quality of contact print methods such as thermal mass transfer printing. In one embodiment, the invention relates to a method of printing a retroreflective substrate comprising providing a substrate wherein the substrate comprises a retroreflective layer, an adhesive layer disposed on the retroreflective layer, and an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer; and printing the ink-receptive layer. The ink-receptive layer has a thickness of less than 1 mil



WO 03/039883

PCT/US02/35417

(25 microns) and/or is comprised of an acrylic-based or urethane-based polymer. The thickness of the ink-receptive layer is preferably less than 0.8 mils (20 microns), more preferably less than 0.5 mils (12.5 microns), even more preferably less than 0.3 mils (7.5 microns), and most preferably about 0.1 mils (2.5 microns),

5 In another embodiment, the substrate comprises a retroreflective layer, an adhesive layer disposed above the retroreflective layer, and an ink-receptive layer disposed above the adhesive layer; wherein the print quality is improved.

In each of these methods the substrate is preferably printed with a contact printing method such as thermal mass transfer.

10 In other embodiments, the invention relates to retroreflective substrates (i.e. articles) that exhibit good print quality when imaged with contact printing methods such as thermal mass printing, as well as the imaged sheeting.

In other embodiments, the invention relates to methods of making such imageable or imaged retroreflective substrates.

15 In each of these embodiments, the print quality is preferably improved by at least one integer, and more preferably two integers, according to the Print Quality Rating Scale. Further, the adhesive preferably permanently bonds the retroreflective layer to the ink-receptive layer. The adhesive preferably has an elastic modulus of less than 0.3 GPa, more preferably less than 0.2 GPa, and even more preferably less than 0.1 GPa. The  
20 retroreflective layer may comprise a plurality of cube corner retroreflective elements or a binder layer having glass microspheres.

#### **Description of the Drawings**

25 **FIG. 1** is a schematic cross-sectional view of a known retroreflective sheeting material.

**FIG. 2** is a schematic cross-sectional view of thermal mass printable retroreflective sheeting material in accordance with the present invention.

**FIG. 3** is a schematic cross-sectional view of imaged retroreflective sheeting material in accordance with the present invention.

30

WO 03/039883

PCT/US02/35417

**Description of the Invention**

The methods of the present invention generally relate to imaging retroreflective sheeting and in particular methods of imaging retroreflective sheeting with imaging techniques that employ contact between the printing device (e.g. print head) and the sheeting, such as thermal mass transfer printing. The method of the invention entails providing a substrate comprising a retroreflective layer, an ink-receptive layer on the outermost viewing surface, and an adhesive layer disposed between the retroreflective layer and ink-receptive layer; and printing the ink-receptive layer.

In one embodiment, the invention relates to a thermal mass print receptive retroreflective substrate comprising a retroreflective layer, an ink-receptive layer on the outermost surface, and an adhesive layer disposed there between. An exemplary thermal mass print receptive retroreflective sheeting is depicted in **FIG. 2**. Sheet 100 comprises retroreflective layer 62 that comprises a monolayer of glass microspheres 30 embedded in a layer of polyvinyl butyral binder 34 with underlying reflective layer 32. The viewing surface of the sheeting comprises adhesive layer 44 disposed between the retroreflective layer and ink-receptive layer 46. Adhesive layer 44 permanently bonds the adjacent layers and thus is present in the finished imaged retroreflective article. Although, the sheeting may further comprise additional layers such as primers, in preferred embodiments adhesive layer 44 permanently bonds retroreflective layer 62 to ink-receptive layer 46. Typically, the sheeting comprises a pressure sensitive adhesive layer 36 on the non-viewing surface that is protected by a removable liner 14. During use, the liner 14 is removed and the sheeting is adhered by means of adhesive 36 to a target substrate, such as a sign backing, license plate backing, billboard, automobile, truck, airplane, building, awning, window, floor, etc.

The method of the invention is particularly advantageous for imaging retroreflective sheeting wherein the absence of the underlying adhesive layer results in the sheeting exhibiting poor print quality. Poor print quality refers to the physical property of exhibiting less than a "3" according to the print quality rating scale, described in further detail in the examples. Poor print quality can arise when the ink-receptive layer is very thin. Accordingly, the present invention is advantageous for embodiments wherein the ink-receptive layer is less than 1 mil (25 microns). The invention is more advantageous for ink-receptive layers having a thickness of less than about 0.8 mils (20 microns), even

WO 03/039883

PCT/US02/35417

more advantageous for thickness of less than 0.50 mils (12.5) and particularly advantageous for ink-receptive layers having a thickness of less than 0.3 mils (7.5 microns).

5 Regardless of thickness of the ink-receptive layer, poor print quality can also be a problem when the ink-receptive layer is comprised of a material having low conformance (i.e. high elastic-modulus) such as in the case of ink-receptive layers based on crosslinked urethane-based polymeric materials and acrylic polymers.

10 The ink-receptive layer and adhesive for use in the invention are sufficiently transparent such that the presence thereof does not detract from the intended retroreflective properties of the sheeting. A variety of compositions suitable for use as the ink-receptive layers or the adhesive layer are known in the art. Preferred ink-receptive coatings include emulsions and dispersions of vinyl-based polymers, polyurethane polymer(s), acrylic polymer(s), and mixtures thereof. An exemplary ink-receptive coating includes a polyurethane dispersion, commercially available from Avecia, Wilmington, 15 MA, under the trade designation "Neorez R-960" that has been admixed with a crosslinker, such as an aziridine crosslinker, also available from Avecia, under the trade designation "CX-100". Alternatively, the ink-receptive layer may be provided as a preformed film.

20 An exemplary imaged article is depicted in FIG. 3 wherein sheeting 200 comprises indicia 210 on the outermost viewing surface of ink receptive layer 46. Optionally, a topcoat or additional film may be disposed on the viewing surface, sandwiching the print between the ink-receptive layer and optional topcoat or film to increase the durability of the retroreflective article.

25 The ink-receptive layer can be printed with a variety of apparatus to produce graphic images, alphanumeric characters, bar codes and the like. Although the method and articles of the invention may be suitable for use with non-contact printing methods, the invention is particularly advantageous for methods that employ contact between the ink-receptive layer and the printing device (e.g. print head) such as the case in thermal mass transfer printing. Contact printing methods include gravure, off-set, flexographic, 30 lithographic, electrographic (including electrostatic), electrophotographic (including laser printing and xerography). Thermal printing is a term broadly used to describe several different families of technology for making an image on a substrate. Those technologies

WO 03/039883

PCT/US02/35417

include hot stamping, direct thermal printing, dye diffusion printing and thermal mass transfer printing.

Hot stamping is a mechanical printing system in which a pattern is stamped or embossed through a ribbon onto a substrate, such as disclosed in U.S. Patent No. 4,992,129 (Sasaki et al.). The pattern is imprinted onto the substrate by the application of heat and pressure to the pattern. A colored material on the ribbon, such as a dye or ink, is thereby transferred to the substrate where the pattern has been applied. The substrate can be preheated prior to imprinting the pattern on the substrate. Since the stamp pattern is fixed, hot stamping cannot easily be used to apply variable indicia or images on the substrate. Consequently, hot stamping is typically not useful for printing variable information, such as printing sheets used to make license plates.

Direct thermal printing was commonly used in older style facsimile machines. Those systems required a special substrate that includes a colorant so that localized heat can change the color of the paper in the specified location. In operation, the substrate is conveyed past an arrangement of tiny individual heating elements, or pixels, that selectively heat (or not heat) the substrate. Wherever the pixels heat the substrate, the substrate changes color. By coordinating the heating action of the pixels, images such as letters and numbers can form on the substrate. However, the substrate can change color unintentionally such as when exposed to light, heat or mechanical forces.

Dye diffusion thermal transfer involves the transport of dye by the physical process of diffusion from a dye donor layer into a dye receiving substrate. Typically, the surface of the film to be printed further comprises a dye receptive layer in order to promote such diffusion. Similar to direct thermal printing, the ribbon containing the dye and the substrate is conveyed past an arrangement of heating elements (pixels) that selectively heat the ribbon. Wherever the pixels heat the ribbon, solid dye liquefies and transfers to the substrate via diffusion. Some known dyes chemically interact with the substrate after being transferred by dye diffusion. Color formation in the substrate may depend on a chemical reaction. Consequently, the color density may not fully develop if the thermal energy (the temperature attained or the time elapsed) is too low. Thus, color development using dye diffusion is often augmented by a post-printing step such as thermal fusing. Alternatively, U.S. Patent No. 5,553,951 (Simpson et al.) discloses one or more upstream

WO 03/039883

PCT/US02/35417

or downstream temperature controlled rollers to provide greater temperature control of the substrate during the printing process.

Thermal mass transfer printing, also known as thermal transfer printing, non-impact printing, thermal graphic printing and thermography, has become popular and commercially successful for forming characters on a substrate. Like hot stamping, heat and pressure are used to transfer an image from a ribbon onto a substrate. Like direct thermal printing and dye diffusion printing, pixel heaters selectively heat the ribbon to transfer the colorant to the substrate. However, the colorant on the ribbon used for thermal mass transfer printing comprises a polymeric binder having a wax base, resin base or mixture thereof typically containing pigments and/or dyes. During printing, the ribbon is positioned between the print head and the exposed surface of the polymer film. The print head contacts the thermal mass transfer ribbon and the pixel heater heats the ribbon such that the print head transfers the colorant from the ribbon to the film as the film passes through the thermal mass transfer printer.

An example of a representative thermal mass transfer printer is manufactured by Zebra Technologies Corporation, Vernon Hills, Illinois under the trade designation "Model L170XI". Suitable ribbons for use in thermal mass printing are available from various suppliers including International Imaging Materials, Inc., Amherst, NY and Dai Nippon Corporation, Concord, NC. These thermal mass transfer ribbons typically include a backing of polyester about 6 micrometer thick and a layer of colorant about 0.5 micrometers to about 6.0 micrometers thick. Additional information relating to conventional thermal mass transfer printing techniques is set forth in U.S. Patent Nos. 5,818,492 (Look) and 4,847,237 (Vanderzanden).

The retroreflective layer is commonly provided as retroreflective sheeting. The two most common types of retroreflective sheeting suitable for use are microsphere-based sheeting and cube corner-based sheeting. Microsphere sheeting, sometimes referred to as "beaded sheeting," is well known to the art and includes a multitude of microspheres typically at least partially embedded in a binder layer, and associated specular or diffuse reflecting materials (such as metallic vapor or sputter coatings, metal flakes, or pigment particles). Illustrative examples of microsphere-based sheeting are disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,025,159 (McGrath); 4,983,436 (Bailey); 5,064,272 (Bailey); 5,066,098 (Kult); 5,069,964 (Tolliver); and 5,262,225 (Wilson).

WO 03/039883

PCT/US02/35417

A preferred retroreflective core comprises glass microspheres that provides a low level of retroreflectivity, the retroreflectivity being substantially enhanced upon application of the ink-receptive topcoat or topfilm that completes the optics. The glass microspheres are dispersed throughout the binder layer and are present substantially as a monolayer dispersed in the binder layer with an underlying specular reflective layer spaced from the microspheres by the transparent binder material. Suitable binder layer materials include polyvinyl butyral, aliphatic polyurethane and polyurethane extended polyester (e.g., described at column 15, lines 30-35 of U.S. Patent No. 5,882,771). The specular reflective layer may be a vapor deposited aluminum layer.

Cube corner sheeting, sometimes referred to as prismatic, microprismatic, or triple mirror reflector sheetings, typically includes a multitude of cube corner elements to retroreflect incident light. Cube corner retroreflectors typically include a sheet having a generally planar front surface and an array of cube corner elements protruding from the back surface. Cube corner reflecting elements include generally trihedral structures that have three approximately mutually perpendicular lateral faces meeting in a single corner -- a cube corner. In use, the retroreflector is arranged with the front surface disposed generally toward the anticipated location of intended observers and the light source. Light incident on the front surface enters the sheet and passes through the body of the sheet to be reflected by each of the three faces of the elements, so as to exit the front surface in a direction substantially toward the light source. In the case of total internal reflection, the air interface must remain free of dirt, water and adhesive and therefore is enclosed by a sealing film. The light rays are typically reflected at the lateral faces due to total internal reflection, or by reflective coatings, as previously described, on the back side of the lateral faces. Preferred polymers for cube corner sheeting include poly(carbonate), poly(methylmethacrylate), poly(ethyleneterephthalate), aliphatic polyurethanes, as well as ethylene copolymers and ionomers thereof. Cube corner sheeting may be prepared by casting directly onto a film, such as described in U.S. Patent No. 5,691,846 (Benson). Preferred polymers for radiation cured cube corners include cross linked acrylates such as multifunctional acrylates or epoxies and acrylated urethanes blended with mono- and multifunctional monomers. Further, cube corners such as those previously described may be cast on to plasticized polyvinyl chloride film for more flexible cast cube corner sheeting. These polymers are preferred for one or more reasons including thermal

WO 03/039883

PCT/US02/35417

stability, environmental stability, clarity, excellent release from the tooling or mold, and capability of receiving a reflective coating.

In embodiments wherein the sheeting is likely to be exposed to moisture, the cube corner retroreflective elements are preferably encapsulated with a seal film. In instances wherein cube corner sheeting is employed as the retroreflective layer, a backing layer may be present for the purpose of opacifying the laminate or article, improving the scratch and gouge resistance thereof, and/or eliminating the blocking tendencies of the seal film. Illustrative examples of cube corner-based retroreflective sheeting are disclosed in U.S. Pat. Nos. 5,138,488 (Szczzech); 5,387,458 (Pavelka); 5,450,235 (Smith); 5,605,761 (Burns); 5,614,286 (Bacon) and 5,691,846 (Benson, Jr.).

The coefficient of retroreflection of the retroreflective article varies depending on the desired properties of the finished article. In general, however, the retroreflective article typically has a coefficient of retroreflection ranging from about 5 to about 1500 candelas per lux per square meter at 0.2 degree observation angle and -4 degree entrance angle, as measured according to ASTM E-810 test method for coefficient of retroreflection of retroreflective sheeting. The coefficient of retroreflection is preferably at least 10, more preferably at least 15, and even more preferably at least 20 candelas per lux per square meter.

As used herein "adhesive layer" refers to a layer that permanently bonds the adjacent layers in contact with the adhesive layer to each other (e.g. permanently bonds the retroreflective layer to the ink-receptive coating or film). By permanently bonds it is meant that the ink-receptive layer cannot be separated from the retroreflective layer without damaging the ink-receptive layer. The adhesive layer may be derived from a water-based adhesive composition, a solvent-based adhesive composition, as well as 100% solids adhesive composition such as a hot melt adhesive. Pressure-sensitive adhesives such as acrylic-based and rubber-based pressure sensitive adhesive compositions are preferred.

The adhesive is conformable at ambient temperature as well as at the printing temperature. A preferred way of characterizing the conformability of the adhesive is to measure the elastic modulus, such method being further described in the forthcoming examples. In general, the adhesive has an elastic modulus of less than about 0.5 GPa at ambient temperature. The elastic modulus, is preferably less than 0.3 GPa, more

WO 03/039883

PCT/US02/35417

preferably less than 0.2 GPa, and most preferably less than about 0.1 GPa. The elastic modulus is surmised to be at least about 0.005 GPa, and more preferably at least about 0.008 GPa. For printing methods that involve heat, the adhesive is preferably conformable at the print head temperature. For a universal removable adhesive layer that is suitable for ambient temperature printing as well as thermal printing, the adhesive preferably has a substantially flat elastic modulus curve as a function of temperature such that the elastic modulus is within the specified range at temperatures ranging from about 25°C up to the maximum print heat temperature (e.g. 300°F).

The thickness of the adhesive layer can vary, provided that the adhesive layer contributes the desired conformability. Typically, the adhesive coating weight ranges from about 0.2 mils (2.5 microns) to 10 mils (250 microns). It is preferred that the thickness of the adhesive layer is greater than the thickness of the ink-receptive layer. Accordingly, the thickness of the adhesive layer is preferably at least about 0.3 mils (4 microns). Further, the thickness of the adhesive layer is preferably less than 5 mils (125 microns) and more preferably less than 2 mils (50 microns). Although the adhesive layer is generally provided on the entire surface beneath the ink-receptive layer, if desired the adhesive may be provided only beneath the portions to be printed.

The adhesive may be applied directly to the retroreflective layer with any suitable coating technique including screen printing, spraying, ink jetting, extrusion-die coating, flexographic printing, offset printing, gravure coating, knife coating, brushing, curtain coating, wire-wound rod coating, bar coating and the like, as well as with various techniques that provide a foamed adhesive layer. The adhesive is typically provided as a substantially continuous layer beneath the ink-receptive layer at least beneath the portions to be printed. Alternatively, the adhesive may be coated onto a release liner and transfer coated onto the retroreflective layer. Further yet, the ink-receptive layer may first be applied to a web carrier, at least partially dried in the case of water-based and solvent-based adhesives, followed by the adhesive being applied to the ink-receptive layer and then transfer coated in tandem to the retroreflective layer. For water-based and solvent-based coatings, the coating (i.e. ink-receptive top coat and/or adhesive) is sufficiently dried after being coated. Sufficient drying may be achieved by air-drying at room temperature for at least 24 hours. Alternatively the coating(s) may be dried in a heated



WO 03/039883

PCT/US02/35417

oven ranging in temperature from about 40°C to about 70°C for about 5 to about 20 minutes followed by room temperature drying for about 1 to 3 hours.

The imaged retroreflective articles are preferably "durable for outdoor usage" meaning that the article can withstand temperature extremes, exposure to moisture ranging from dew to rainstorms, and colorfast stability under sunlight's ultraviolet radiation. In the case of signage for traffic control, the articles of the present invention are preferably sufficiently durable such that the articles are able to withstand at least one year and more preferably at least three years of weathering. This can be determined with ASTM D4956-99 Standard Specification of Retroreflective Sheeting for Traffic Control that describes the application-dependent minimum performance requirements, both initially and following accelerated outdoor weathering, of several types of retroreflective sheeting. The coefficient of retroreflection values, both initially and following outdoor weathering, are typically about 50% lower on imaged retroreflective substrates.

To enhance durability of the imaged substrate, especially in outdoor environments exposed to sunlight, a variety of commercially available stabilizing chemicals such as heat stabilizers, UV light stabilizers, and free-radical scavengers are typically included in the ink-receptive layer.

The article is suitable for use as traffic signage, roll-up signs, flags, banners and other articles including other traffic warning items such as roll-up sheeting, cone wrap sheeting, post wrap sheeting, barrel wrap sheeting, license plate sheeting, barricade sheeting and sign sheeting; vehicle markings and segmented vehicle markings; pavement marking tapes and sheeting; as well as retroreflective tapes. The article is also useful in a wide variety of retroreflective safety devices including articles of clothing, construction work zone vests, life jackets, rainwear, logos, patches, promotional items, luggage, briefcases, book bags, backpacks, rafts, canes, umbrellas, animal collars, truck markings, trailer covers and curtains, etc.

Retroreflective commercial graphic films include a variety of advertising, promotional, and corporate identity imaged films. The films typically comprise a pressure sensitive adhesive on the non-viewing surface in order that the films can be adhered to a target surface such as an automobile, truck, airplane, billboard, building, awning, window, floor, etc. Alternatively, imaged films lacking an adhesive are suitable for use as a banner, etc. that may be mechanically attached to building, for example, in order to display.

WO 03/039883

PCT/US02/35417

Objects and advantages of the invention are further illustrated by the following examples, but the particular materials and amounts thereof recited in the examples, as well as other conditions and details, should not be construed to unduly limit the invention.

5     **Test Method - Elastic Modulus**

The elastic modulus of the ink-receptive layer and adhesive layer employed in the examples was determined with the following test method:

10     A sample, having dimensions no greater than 1" X 1" by 1/2 inches in thickness, was mounted on a 2 inch diameter aluminum cylinder which serves as a fixture in the Nanoindenter XP (MTS Systems Corp. Nano Instruments Division, Oak Ridge, TN). For all experiments a diamond Berkovich probe (also available from MTS Systems Corp.) was used. The nominal loading rate was set at 10 nm/s with spatial drift setpoint set at .05 nm/s maximum. A constant strain rate experiment at 0.05 /s to a depth of 200 nm was  
15     used. The layer to be characterized was located as seen top-down as viewed through a video screen with 100X magnification. The test regions were selected locally with 100 X video magnification of the XP to insure that tested regions are representative of the desired sample material, i.e. free of voids, inclusions, or debris. Furthermore, microscope optical axis-to-indenter axis alignment is checked and calibrated previous to testing by an  
20     iterative process where test indentations are made into a fused quartz standard, with error correction provided by software in the XP.

25     The sample surface is located via a surface find function where the probe approaches the surface with a spring stiffness in air which changes significantly when the surface is encountered. Once the surface is encountered, load-displacement data is acquired as the probe indents the surface. This data is then transformed to Hardness and Elastic Modulus material properties based on the methodology described below. The experiment is repeated in different areas of the sample so that a statistical assessment can be made of the mechanical properties.

30     The Elastic Modulus determined directly from the load-displacement data is a composite Modulus, i.e. the Modulus of the XP Indenter Tester-to-sample mechanical system. The composite Modulus for these load-displacement indentation experiments can be determined from:

WO 03/039883

PCT/US02/35417

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

where

5                    S – contact stiffness, determined via the MTS XP's patented  
 Continuous-Stiffness-Method, by solving the differential equation relating a periodic  
 forcing function  $F(t, w) = m \, d^2x/dt^2 + k \, x + b \, dx/dt$  to the coefficients of the  
 rheological sample-indenter mechanical system, i.e. the in-phase and out-of-phase  
 components of the displacement response to the forcing function, yield the in-phase spring  
 10                    constant K, (thus the stiffness – hence contact area), and out of phase damping coefficient  
 , b. The default excitation frequency for these tests is 45 hz;

                    A – area of contact [ $m^2$ ], assuming that the indentation replicates  
 the shape of the indenter during indentation, the indenter geometry is modeled via analytic  
 15                    geometry so that the projected area,  $A = h^2 + \text{higher order terms}$  where h – displacement  
 depth, and higher order terms are empirically measured;

F – Composite Modulus [GPa]

20                    Then the sample material's Elastic Modulus (E) is obtained from:

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

where

25                    u – Poisson Ratio of diamond indenter = 0.07

K – Elastic Modulus of diamond indenter = 1141 GPa

30                    v – Poisson Ratio of samples

WO 03/039883

PCT/US02/35417

A Poisson's Ratio of 0.4 is assumed for these polymeric specimens, while 0.18 for the calibration standard is entered into the algorithm for determining Elastic Modulus.

Preparation of image-receptive layer coating solution

5 A 15 gram mixture of 11.4 parts of ethanol alcohol, 3.5 parts of crosslinker ("CX100"), and 0.1 part surfactant commercially available from Air Product & Chemical Inc., Allentown, PA under the trade designation "Surfynol 104PA" was added to a 85 gram mixture of 68 parts of a aliphatic polyurethane dispersion ("Neorez R-960") and 17 parts of distilled water and mixed for 10 minutes using a conventional air mixer at a slow speed.

Coating the image receptive top coat layer on a web carrier

The solution was coated onto a 0.002 inch thick polyester carrier web using a wire bar (US#8 from R.D. Specialties). The coating was dried in a dryer oven at 66°C for 1-2 minutes to dry off the solvents to yield a 0.00005–0.0001 inch thick crosslinked urethane ink-receptive layer. This dried ink-receptive layer was determined to have an elastic modulus of 2.16 GPa.

Example 1

20 The ink-receptive layer prepared on a polyester web carrier, as previously described, was laminated to retroreflective sheeting commercially available from 3M under the trade designation "3M Scotchlite Retroreflective Sheeting Series 3750" using a pressure sensitive adhesive having the formulation of 93/7 IOA/AA (i.e. iso-butyl acrylate/acrylic acid) at a thickness of 0.002 inch having an elastic modulus of 0.01 GPa.

25 The lamination conditions were:

Nip roll pressure = 40 PSI

Temperature = 24°C

Speed = 1.5 meter/min

30 The resulting sheeting had the polyester web carrier on the top exposed surface of the sheeting, the ink receptive layer beneath the web carrier, the pressure sensitive

WO 03/039883

PCT/US02/35417

adhesive layer beneath the ink-receptive layer, and the retroreflective base sheeting beneath the adhesive layer. The polyester web carrier was removed upon printing.

#### Example 2

- 5        Example 2 was prepared in the same manner as Example 1, except that the pressure sensitive adhesive composition comprised of 97/3 IOA/AA with 38% of a tackifier commercially available from Hercules Inc., Wilmington, DE under the trade designation "Foral 85", the adhesive having an elastic modulus of 0.023 GPa.

#### 10      Example 3

Example 3 was prepared in the same manner as Example 1, except that the pressure sensitive adhesive composition comprised 87/13 IOA/AA, having an elastic modulus of 0.025 GPa.

#### 15      Example 4

- Example 4 was prepared in the same manner as Example 1, except that the ink-receptive coating was replaced with a 0.002 inch (0.051 mm) acrylic-based film, commercially available from Polymer Extruded Products, Inc., Newark, NJ under the trade designation "Korad 05005". The elastic modulus of this film was determined to be 0.86  
20      GPa, according to the test method previously described.

#### Comparative Example A

- Comparative Example A was prepared in the same manner as Example 1, except that the ink-receptive topcoat solution was coated directly onto the sheeting. Thus, no  
25      adhesive was present between the retroreflective sheeting layer and the ink-receptive topcoat.

#### Comparative Example B

- Comparative Example B was prepared in the same manner as Comparative  
30      Example A except the retroreflective sheeting employed was sheeting commercially available from 3M under the trade designation "Scotchlite Retroreflective Sheetting, Series

WO 03/039883

PCT/US02/35417

4770". This sheeting has an extruded ethylene-acrylic acid copolymer ink-receptive layer having an elastic modulus of 0.58 GPa.

5 Examples 1-4 and Comparative Examples A-B were printed with a thermal mass printer, commercially available from Zebra Technologies Corp., Vernon Hills IL under the trade designation "L170XI" using two different thermal mass transfer resin ribbons, namely a sapphire blue ribbon commercially available from IIMAK under the trade designation "DC300" and a black ribbon commercially available from Dai Nippon under the trade designation "R-510" which uses a harder resin.

10 All examples and comparative example were run through the printer at a web speed of 2 inches/second (5 cm/sec), medium print head pressure, and various print head temperature settings, as set forth in the test results. Printing was done separately with each of the ribbons. For those examples and comparative examples having the top PET web carrier, the PET carrier was removed prior to printing.

15 After printing, the print quality of the imaged sheeting was visually accessed. Test patterns included filled block, big and small alphanumeric characters, and cross-web bar codes. The pieces were held at arm's length and subjectively rated according to the criteria set out in Table 1.

20

WO 03/039883

PCT/US02/35417

Table 1

Print Quality Rating (PQR)	Description of the Rating
1	Very Poor - less than 10% print coverage missing small and large characters; incomplete non readable bar codes; block area incomplete; no usable data was printed
2	Poor - less than 50% print coverage; missing small characters; some large characters printed; bar codes almost complete, but not readable; block area spotty; some useful data printed
3	Average - about 90% print coverage, but with some wrinkles, voids and spotting; small characters mostly printed; large characters all printed; bar code thin lines may be incomplete, but mostly readable; block area with larger pin holes and wrinkle lines; data readable other than some small characters
4	Good - about 99% print coverage with minor spotting; all print good other than small pin holes and some minor leading or trailing edge poor definition; all data readable
5	Very Good - about 99.9% print coverage with crisp, clean, dark print that was complete and very readable

5

The test results were as follows:

WO 03/039883

PCT/US02/35417

Table 2

<b>Examples</b>	<b>Print head Temperature Setting</b>	<b>PQR with Black R510 Ribbon</b>	<b>PQR with DC300 Sapphire Blue</b>
Example 1	Medium, 25	5	5
Example 1	Low, 23	3	4
Example 2	Medium, 25	5	5
Example 2	Low, 23	3	4
Example 3	Medium, 25	5	5
Example 3	Low, 25	3	4
Example 4	Medium, 25	5	5
Example 4	Low, 23	5	5
Comparative A	Medium, 25	2	2
Comparative A	Low, 23	1	1
Comparative B	Medium, 25	2	2
Comparative B	Low, 23	1	1

- 5            Example 1 and Comparative Examples A-B were also test printed on a thermal mass transfer printer generally illustrated in FIG. 4 of US patent 6,246,428 B1, using the "DC300" ribbon. The printing was done at the same web speed of 7.62 centimeters/sec. (3 inches/sec.), print head pressure, and low print head temperature. The results are in Table 3 as follows:

10



WO 03/039883

PCT/US02/35417

Table 3

Examples	Print head Temperature Setting	PQR
Example 1	Low	5
Comparative A	Low	2
Comparative B	Low	2

5 In each of the example the print quality was improved by the presence of the  
adhesive layer between the ink-receptive layer and the retroreflective sheeting layer.

WO 03/039883

PCT/US02/35417

What is claimed is:

1. A method of printing a retroreflective substrate comprising:
  - a) providing a substrate comprising:
    - 5        i) a retroreflective layer;
    - ii) an adhesive layer disposed on the retroreflective layer; and
    - iii) an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 1 mil; and
  - b) printing the ink-receptive layer.
- 10       2. The method of claim 1, wherein the print quality is improved by at least one integer according to the Print Quality Rating Scale.
3. The method of claim 1, wherein the print quality is improved by at least two integers
  - 15       according to the Print Quality Rating Scale.
  4. The method of claim 1, wherein the printing includes contact between the substrate and a printing device.
  - 20       5. The method of claim 4 wherein the printing is accomplished by means of thermal mass transfer printing.
  6. The method of claims 1-5 wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 0.8 mils.
  - 25       7. The method of claims 1-5 wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 0.5 mils.
  8. The method of claims 1-5 wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than
    - 30       0.3 mils.

WO 03/039883

PCT/US02/35417

9. The method of claims 1-5 wherein the adhesive permanently bonds the retroreflective layer to the ink-receptive layer.
10. The method of claims 1-5 wherein the adhesive has a elastic modulus of less than 0.3 GPa.
11. The method of claims 1-5 wherein the adhesive has a elastic modulus of less than 0.2 GPa.
12. The method of claims 1-5 wherein the adhesive has a elastic modulus of less than 0.1 GPa.
13. The method of claims 1-5 wherein the ink-receptive layer comprises a vinyl-based polymer, a polyurethane polymer, an acrylic polymer, or mixture thereof.
14. The method of claims 1-5 wherein the retroreflective layer comprises a plurality of cube corner retroreflective elements.
15. The method of claims 1-5 wherein the retroreflective layer comprises a binder layer having glass microspheres.
16. A method of printing a retroreflective substrate comprising:
- a) providing a substrate comprising:
- i) a retroreflective layer comprising a first major surface and second major surface;
  - ii) an adhesive layer disposed above the first major surface layer of the retroreflective layer; and
  - iii) an ink-receptive layer disposed above the adhesive layer; and
- b) printing the ink-receptive layer;
- wherein the print quality is improved by at least one integer according to the Print Quality Rating Scale.

WO 03/039883

PCT/US02/35417

17. An imaged retroreflective article comprising:  
a) sheeting comprising:  
i) a retroreflective layer;  
ii) an adhesive layer disposed on the retroreflective layer; and  
5 iii) an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer, wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 1 mil; and  
b) a printed image on the ink-receptive layer.
18. Thermal mass printable retroreflective sheeting comprising:  
10 a) a retroreflective layer comprising a first major surface and second major surface;  
b) an adhesive layer disposed on the first major surface layer of the retroreflective layer;  
and  
c) an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer;  
wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 1 mil.  
15
19. The sheeting of claim 18 wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 0.8 mils.
20. The sheeting of claim 18 wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 0.5 mils.  
20
21. The sheeting of claim 18 wherein the ink-receptive layer has a thickness of less than 0.3 mils.
22. The sheeting of claims 18-21 wherein the adhesive permanently bonds the retroreflective layer to the ink-receptive layer.  
25
23. The sheeting of claims 18-21 wherein the adhesive has a elastic modulus of less than 0.3 GPa.  
30
24. The sheeting of claims 18-21 wherein the adhesive has a elastic modulus of less than 0.2 GPa.

WO 03/039883

PCT/US02/35417

25. The sheeting of claims 18-21 wherein the adhesive has a elastic modulus of less than 0.1 GPa.
- 5 26. The sheeting of claims 18-21 wherein the ink-receptive layer comprises a vinyl-based polymer, a polyurethane polymer, acrylic polymer, or mixture thereof.
27. The sheeting of claims 18-21 wherein the retroreflective layer comprises a plurality of cube corner retroreflective elements.
- 10 28. The sheeting of claims 18-21 wherein the retroreflective layer comprises a binder layer having glass microspheres.
29. A method of printing a retroreflective substrate comprising:
- 15 a) providing a substrate comprising:
- i) a retroreflective layer;
  - ii) an adhesive layer disposed on the retroreflective layer; and
  - iii) an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer wherein the ink-receptive layer comprises an acrylic-based polymer or urethane-based polymer; and
- 20 b) printing the ink-receptive layer.
30. An imaged retroreflective article comprising:
- a) sheeting comprising:
- i) a retroreflective layer;
  - 25 ii) an adhesive layer disposed on the retroreflective layer; and
  - iii) an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer, wherein the ink-receptive layer comprises an acrylic-based polymer or urethane-based polymer;
- and
- b) a printed image on the ink-receptive layer.
- 30 31. Thermal mass printable retroreflective sheeting comprising:
- a) a retroreflective layer comprising a first major surface and second major surface;

WO 03/039883

PCT/US02/35417

b) an adhesive layer disposed on the first major surface layer of the retroreflective layer;  
and

c) an ink-receptive layer disposed on the adhesive layer;

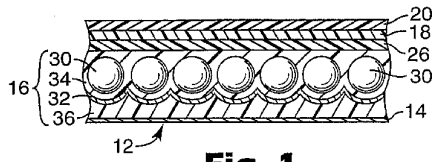
wherein the ink-receptive layer comprises an acrylic-based polymer or urethane-based  
polymer.

5

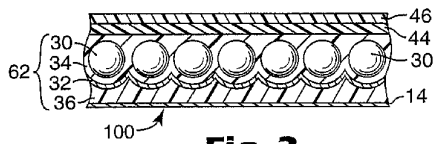
WO 03/039883

PCT/US02/35417

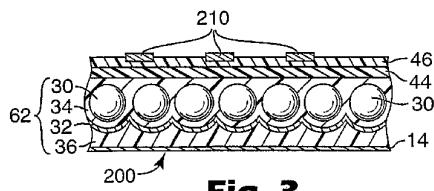
1/1



**Fig. 1**  
PRIOR ART



**Fig. 2**



**Fig. 3**

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern: I Application No PCT/US 02/35417
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, MPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 419 241 A (MINNESOTA MINING & MFG) 27 March 1991 (1991-03-27) examples 1,3,4 page 3, line 58 - page 5, line 55 ---	1-31
X	WO 94 19710 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 September 1994 (1994-09-01) cited in the application page 3, line 29 ---	16,29-31
A	page 4, line 5 - line 26 figures 1,6 page 20, line 6 - line 28 --- -/-	1-15, 19-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2003		Date of mailing of the international search report 24/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Whelan, N

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Interns Application No PCT/us 02/35417
G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 066 098 A (KULT ROGER R ET AL) 19 November 1991 (1991-11-19) cited in the application column 3, line 50 - line 64 column 7, line 27 - line 57	31

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Internat. Application No.	
Information on patent family members				PCT/us 02/35417	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 0419241	A	27-03-1991	US 5060981 A	29-10-1991	
			AU 626445 B2	30-07-1992	
			AU 6120990 A	11-04-1991	
			CA 2023569 A1	20-03-1991	
			DE 69023860 D1	11-01-1996	
			DE 69023860 T2	01-08-1996	
			EP 0419241 A2	27-03-1991	
			HK 1007992 A1	30-04-1999	
			JP 3156436 A	04-07-1991	
WO 9419710	A	01-09-1994	AT 159591 T	15-11-1997	
			AT 219848 T	15-07-2002	
			AU 6235594 A	14-09-1994	
			BR 9405724 A	28-11-1995	
			CA 2153244 A1	01-09-1994	
			CA 2155314 A1	01-09-1994	
			CN 1117768 A ,B	28-02-1996	
			DE 69430863 D1	01-08-2002	
			DE 69430863 T2	21-11-2002	
			EP 1164389 A2	19-12-2001	
			EP 0685079 A1	06-12-1995	
			EP 0685094 A1	06-12-1995	
			ES 2176239 T3	01-12-2002	
			JP 8507159 T	30-07-1996	
			JP 8507877 T	20-08-1996	
			MX 9401173 A1	31-08-1994	
			SG 47765 A1	17-04-1998	
			TR 28165 A	08-02-1996	
			WO 9419710 A2	01-09-1994	
			WO 9419769 A2	01-09-1994	
			US 5508105 A	16-04-1996	
			US 5670005 A	23-09-1997	
			ZA 9400975 A	11-08-1995	
US 5066098	A	19-11-1991	AT 107038 T	15-06-1994	
			AU 599482 B2	19-07-1990	
			AU 1507488 A	17-11-1988	
			BR 8802310 A	13-12-1988	
			CA 1287458 A1	13-08-1991	
			CN 1031606 A ,B	08-03-1989	
			DE 3889972 D1	14-07-1994	
			DE 3889972 T2	08-12-1994	
			EP 0291206 A1	17-11-1988	
			IN 171267 A1	29-08-1992	
			JP 2788030 B2	20-08-1998	
			JP 63303725 A	12-12-1988	
			KR 9703757 B1	21-03-1997	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ドゥ,サン-フォン ティー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7,セント ポール,ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ルック,トーマス エフ.

アメリカ合衆国,ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7,セント ポール,ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 オレンスティーン,ブルース ディー.

アメリカ合衆国,ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7,セント ポール,ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 2H042 EA04 EA07 EA17 EA18 EA19 EA20 EA21 EA22

2H111 AA14 AA26 AA33 CA03 CA04 CA12 CA22 CA30 CA44 CA45