



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102026818 A

(43) 申请公布日 2011.04.20

(21) 申请号 200980116923.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.04.27

B41J 11/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

12/121,170 2008.05.15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.11.11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/041791 2009.04.27

(87) PCT申请的公布数据

W02009/140047 EN 2009.11.19

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 布兰·W·麦克法兰

布鲁斯·A·内拉德

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

将紫外线固化油墨施加到逆向反射片材的方法

(57) 摘要

本申请涉及形成包含辐射固化性油墨的标牌的方法。一个示例性的实施例涉及对逆向反射制品的至少一部分进行加热；将辐射固化性油墨施加到所述逆向反射制品的所述受热部分；以及使所述辐射固化性油墨固化。在大多数情况下，受热逆向反射制品的温度高于室温。

1. 一种形成标牌的方法，包括：
对逆向反射片材的至少一部分进行加热；
将紫外线固化油墨施加到所述逆向反射片材的所述受热部分上；以及
使所述紫外线固化油墨在所述逆向反射片材上固化。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括：
将保护层施加到所述固化的逆向反射片材上。
3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述保护层的折射率与所述紫外线固化油墨的折射率相差不足 10%。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括：
将所述固化的逆向反射片材附着到基材上。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述紫外线固化油墨通过喷墨印刷机施加。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中将所述逆向反射片材加热到至少 97 °F 的温度。
7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述紫外线固化油墨为自交联的。
8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述逆向反射片材为棱柱状片材。
9. 一种标牌，其根据权利要求 1 所述的方法形成。
10. 一种形成成像制品的方法，包括：
对逆向反射基材的至少一部分进行加热；
将辐射固化性油墨施加到所述逆向反射基材的所述受热部分；以及
使所述油墨固化。
11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中将所述逆向反射基材加热到至少 97 °F 的温度。
12. 根据权利要求 10 所述的方法，其中将所述辐射固化性油墨施加到所述逆向反射基材上涉及将所述油墨喷墨印刷到所述基材上。
13. 根据权利要求 10 所述的方法，还包括：
将保护层施加到所述固化的基材上。
14. 根据权利要求 13 所述的方法，其中所述保护层的折射率与所述辐射固化性油墨的折射率相差不足 10%。
15. 根据权利要求 10 所述的方法，还包括：
将所述成像制品附着到基材上。
16. 一种标牌，其根据权利要求 10 所述的方法形成。
17. 根据权利要求 10 所述的方法，其中通过对所述基材进行加热并施加所述辐射固化性油墨而形成的所述成像制品，其逆反射系数等于或大于在施加所述辐射固化性油墨前未进行加热的基材的逆反射系数。
18. 一种形成成像制品的方法，包括：
将辐射固化性油墨施加到温度至少为 97 °F 的逆向反射基材上；和
使所述油墨固化。
19. 一种标牌，其根据权利要求 18 所述的方法形成。

将紫外线固化油墨施加到逆向反射片材的方法

技术领域

[0001] 本专利申请整体上涉及将紫外线油墨涂敷到逆向反射片材的方法。

背景技术

[0002] 两种已知类型的逆向反射片材为微球基片材和立体角片材。微球基片材有时也称为“珠状”片材，采用大量微球体，这些微球体通常至少部分地嵌入粘合剂层中，并具有相关的镜面反射或漫反射材料（例如颜料颗粒、金属薄片、蒸镀层）以逆向反射入射光。立体角逆向反射片材包括一个主体部分，该主体部分通常具有基本平坦的前表面和包含多个立体角元件的后结构化表面。每个立体角元件均具有三个近似互相垂直的光学表面，这三个表面相互配合以逆向反射入射光。

[0003] 喷墨印刷因其分辨率高、灵活、高速且经济实惠，成为优选的数字印刷方法。运行时，喷墨印刷机将密集墨滴构成的控制图案喷射到接收基材上。通过选择性调整墨滴的图案，喷墨印刷机可生成多种印刷格式，包括（例如）文本、图形、条形码等。

[0004] 喷墨印刷机最常用的油墨是水性的或溶剂型的。水性油墨要求使用多孔基材或具有吸水特殊涂层的基材。另一方面，溶剂型油墨通常包含约 90% 的有机溶剂。因为制造商希望减少溶剂排放，因此不期望油墨干燥过程中挥发出大量溶剂。此外，该干燥过程会成为喷墨印刷的限速步骤，导致生产率低下。

[0005] 为了避免与水性油墨和溶剂型油墨相关的问题，已开发出含有可聚合成分的辐射固化性油墨组合物。可聚合的成分不仅可用作在固化前降低组合物粘度的溶剂，还可用作固化过程中的粘结剂，并可选地用作交联剂。这些组合物处于未固化状态时粘度低，并易于喷墨。可聚合的成分暴露在合适的辐射源（例如紫外线或电子束）时易于产生反应，形成交联聚合物网络。因为组合物能快速辐射固化，所以使用辐射固化可使油墨自身“即刻干燥”。

[0006] 然而，辐射固化性油墨的一个问题是这些油墨组合物无法均匀地附着到所有基材上。要使这些油墨组合物对逆向反射基材有合适的附着力是一个巨大挑战。应对这一挑战的尝试包括对油墨组合物进行改性，以优化其在目标基材上的附着性。

发明内容

[0007] 对于逆向反射标牌，一直以来都需要改善其性能、降低其成本并简化其生产流程。本专利申请解决了上述需要的至少一部分。

[0008] 例如，本专利申请描述了形成标牌的方法，其包括：对逆向反射片材的至少一部分进行加热；将紫外线固化油墨施加到受热的逆向反射片材的至少一部分上；以及使紫外线固化油墨固化。

[0009] 另外，本专利申请描述了形成成像制品的方法，其包括：对逆向反射基材的至少一部分进行加热；将辐射固化性油墨施加到受热的逆向反射基材的至少一部分上；以及使油墨固化，从而形成成像制品。

[0010] 本专利申请还描述了由上述方法形成的标牌。

具体实施方式

[0011] 如本文所用，术语“标牌”是指传达信息的独立式制品，其通常使用包括文字与数字的字符、符号、图形或其他标记。具体的标牌例子包括（但不限于）用于交通管制目的的标牌、路标和车牌。

[0012] 如本文所用，术语“逆向反射”是指这样一种属性，具备该属性的物体可使斜入射光线的反射方向反向平行于或大致反向平行于其入射方向，从而使得光线返回到光源或紧邻光源的位置。本文所述的逆向反射片材、膜或制品可为珠状或棱柱状。

[0013] 术语“喷墨图像”和“喷墨打印”均指采用辐射固化性油墨组合物进行喷墨印刷处理所得到的图像。图像可为文本、图形、编码（例如条形码）等，可由单一颜色、多种颜色构成，或在可见光谱中不明显。

[0014] 术语“辐射固化性”是指这样一种侧基官能团，该侧基官能团与单体、低聚物或聚合物主链（视情况而定）直接或间接相连，并在暴露于合适的固化能量源时发生反应（例如交联）。

[0015] 术语“单体”是指分子量相对较低（即分子量低于约 500 克 / 摩尔）的材料。

[0016] 术语“聚合物”是指这样的分子，其具有由具有重复单体亚结构的一个或多个单体组分、低聚组分和 / 或多聚组分形成的亚结构，但不具有另外的辐射聚合型基团。

[0017] 本专利申请的一个示例性实施例涉及形成标牌的方法，所述方法包括：加热逆向反射制品的至少一部分；将辐射固化性油墨施加到逆向反射制品的受热部分；以及固化辐射固化性油墨。因此，将辐射固化性油墨施加到受热逆向反射制品的至少一部分上。在大多数情况下，受热的逆向反射制品的温度高于室温。优选的特定温度将取决于逆向反射制品、施加油墨的方法、固化方法和制品的预期用途。这就是说，示例性的优选温度包括（但不限于）大于 97 °F (36 °C) 的温度，更优选大于 110 °F (43 °C) 的温度。

[0018] 在一个示例性实施方式中，逆向反射制品为具有两个主表面（第一主表面和第二主表面）的片材或膜。将辐射固化性油墨施加到两个主表面中至少一个的至少一部分上。在一些示例性实施方式中，可将辐射固化性油墨施加到第一主表面和第二主表面上。可采用本领域已知的任何方法，包括（例如）数字印刷或喷墨印刷进行此类施加。示例性的打印机包括（例如）压电式紫外线喷墨印刷机，该印刷机的样式或型号包括平推式、卷对卷式或递纸式。使用喷墨印刷机和 / 或数字印刷来制造标牌可降低制造成本，归因于这两类技术可以（例如）降低制造标牌（特别是具有复杂图像或定制图像的标牌）所需的总劳动量、替代昂贵并耗时的丝网印刷、缩短制造周期、提高短期生产能力、减少库存并提高生产率。一项研究表明，在制造多色悬挂式导向指示牌的过程中，采用数字化工作流程和紫外线喷墨印刷可削减多达 75% 的劳动量。

[0019] 然后将辐射固化性油墨固化，从而形成包括辐射固化图像的制品。用于实现辐射固化性油墨交联的能量可为光化学辐射（例如波长在光谱的紫外线或可见光区的辐射）、加速粒子（例如电子束辐射）、热辐射（例如加热或红外线辐射）等。在一些实施例中，优选的能量为光化学辐射或加速粒子，因为此类能量可对交联的引发和速率进行极好的控制。另外，如果使用热固化技术，则需要采用相对较高的温度来引发辐射固化

性基团的交联，此时那些对相对较高温度敏感的组分可能会发生降解；光化学辐射和加速粒子在相对较低的温度下就可以进行固化，因此避免了此类降解情况的发生。合适的光化学辐射源包括汞灯、氙灯、碳弧灯、钨丝灯、激光器、电子束能、日光等。

[0020] 在一些实施例中，优选紫外线辐射，尤其是来自中压汞灯的紫外线辐射。在紫外线辐射下固化的油墨可得益于至少一种光引发剂的存在。然而，就电子束固化而言，则不需要光引发剂。所用光引发剂的类型取决于油墨组合中选用的着色剂和辐射波长。市售的可生成自由基的光引发剂包括（但不限于）二苯甲酮、安息香醚和酰基膦类光引发剂，例如可从 Ciba Specialty Chemicals 商购获得的商品名为“Irgacure”和“Darocur”的光引发剂。辐射固化性油墨还可为自交联的。

[0021] 在一些示例性实施方式中，可在制品固化后，将保护层（例如外涂层、重叠层、覆膜、层合物、透光涂层、清漆等）施加到逆向反射制品上。保护层可为、或可包括压敏粘合剂，并且一些示例性压敏粘合剂在名称为“HIGH REFRACTIVE INDEX PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVES”（高折射率的压敏粘合剂）并转让给本专利申请受让人的美国专利申请 No.11/875,894 中有所描述。可将保护层应用为（例如）涂层、压敏粘合剂、层合物或热熔胶。优选的保护层将（1）使逆反射系数最大化；（2）保护油墨和基材；并且（3）附着到紫外线油墨表面和逆向反射基材上。保护层可提供其他功能，例如抗涂写。透光、透明或半透明的保护层优选用于一些实施方式中。示例性保护层包括（例如）含丙烯酸树脂、氨基甲酸酯、环氧树脂、聚氯乙烯、聚酯在内的物质，以及部分氟化或完全氟化的材料。在至少一些实施方式中，将透光的和相对光滑的保护层施加到固化油墨上有助于使所需观察者角度上的逆向反射性始终符合所施加油墨的透射率。

[0022] 在至少一些优选的实施例中，油墨和保护层的折射率在彼此 10% 的范围内，更优选地在彼此 5% 的范围内，最优选地在彼此 2% 的范围内。通过使油墨和保护层的折射率匹配，可保持或改善片材的逆向反射性。在一个示例性实施方式中，紫外线固化油墨的折射率为大约 1.51 至 1.54。示例性丙烯酸酯 PSA 的折射率为大约 1.47。保护层可以使片材上的固化图像具有保持或改善的逆向反射性和 / 或可以使片材上的固化图像具有保持或改善的耐久性。可将不止一个保护层施加到固化图像上。

[0023] 在一些示例性实施方式中，第二主表面可以邻近由隔离衬片保护的压敏粘合剂层。可将隔离衬片移除，并且可将成像基材（例如片材或膜）附着到诸如指示牌背衬或基材（例如金属或非金属）、车牌背衬或基材、车牌、告示、汽车、卡车、飞机、建筑、遮篷、窗户、地板之类的目标表面上。

[0024] 在一些示例性实施方式中，将辐射固化性油墨施加到受热片材后得到的成像制品，其逆向反射性等于或大于未施加油墨的片材部分。因为在施加油墨时逆向反射制品的受热温度可影响成像制品的逆向反射性，所以使用者在施加油墨时可选择逆向反射制品的温度，以使成像制品获得所需的逆向反射性。

[0025] 本发明所述的方法和制品可采用任何辐射固化性油墨或紫外线固化油墨，这些油墨包括至少一种辐射固化性聚合物、低聚物、大分子单体、单体或它们的混合物，并提供合格的油墨附着力和图像质量。因此，可采用多种辐射固化性油墨组合物。辐射固化性油墨组合物可为（但不必是）自交联的。可将所选油墨施加到逆向反射制品、基材、膜或片材的整个表面上或它们的其中一部分表面上。辐射固化性油墨组合物可包含单一

的辐射固化性单体、低聚物、大分子单体或聚合物，或这些组分各种混合物。就辐射固化性部分而言，辐射固化性成分可为单官能团、双官能团、三官能团、四官能团或其他多官能团组分。辐射固化性油墨组合物可包含非辐射固化性成分，前提条件是至少一种成分为辐射固化性的。

[0026] 特定油墨组合物的最佳粘度特性将取决于所需的施加参数，包括施加温度和用于将油墨组合物施加到逆向反射制品、基材、片材或膜上的油墨施加系统的类型。优选用于一些喷墨应用的示例性油墨在印刷头温度下其粘度介于约 3 厘泊和约 30 厘泊之间。

[0027] 优选用于一些喷墨应用的示例性油墨组合物在固化前具有中等至较低的表面张力性质。示例性的优选制剂在印刷头温度下其表面张力在约 20mN/m 至约 50mN/m 的范围内，更优选地在约 22mN/m 至约 40mN/m 的范围内。一些示例性的优选油墨可包含扩散到逆向反射制品、基材、片材或膜的表面中的液体组分。油墨还可以包含以下物质中的至少一种：高玻璃化转变温度组分、多官能团单体、低表面张力组分、光泽组分以及它们的混合物。一些优选的油墨基本上不含溶剂。

[0028] 油墨组合物可包含多种可选的添加剂。此类可选的添加剂包括一种或多种流动控制剂、光引发剂、着色剂、助滑剂、触变剂、发泡剂、消泡剂、流动或其他流变控制剂、蜡类、油类、聚合成型剂、粘结剂、抗氧化剂、光引发剂稳定剂、光泽剂、杀真菌剂、杀菌剂、有机和 / 或无机填料颗粒、均化剂、遮光剂、抗静电剂、分散剂等。为了提高印刷图像图形的耐久性，特别是在暴晒于阳光的户外环境中的耐久性，可将多种市售的稳定用化学物质可选地添加到油墨组合物中，这些化学物质包括（但不限于）热稳定剂、紫外线光稳定剂和自由基清除剂。

[0029] 一些优选的油墨组合物至少和基材一样柔韧。“柔韧性”是指这样的物理特性：在 25°C 下将厚度为 50 微米的基材成像部分皱折起来时，油墨上无任何可见裂纹。

[0030] 采用 ASTM 810 《逆向反射片材逆反射系数的标准测试方法》测试时，一些示例性的油墨组合物（包含不透明着色剂（例如炭黑、二氧化钛或有机黑色染料）的油墨组合物除外）可为透明的。也就是说，将这些油墨组合物涂覆到逆向反射基材上后，照射到膜表面上的可见光可以透过逆向反射片材组分。这种性质使得制品特别适用于户外标识用途，尤其是交通管制标识系统。另外，经干燥和 / 或固化的油墨组合物基本上不发粘，因此印刷图像具有抗灰尘累积等性质。对得益于提高的户外使用耐久性的实施例而言，油墨组合物可优选为脂肪族的，基本上不含芳香族成分。在一些应用中，优选聚氨酯和 / 或丙烯酸类的底漆组合物。

[0031] 用于本发明的代表性的喷墨组合物包括美国专利 No.5,275,646、5,981,113 和 6,720,042，以及国际专利申请 No.WO 97/31071 和 WO 99/29788 中所述的油墨组合物。

[0032] 用作基材的合适材料为逆向反射材料，包括（但不限于）多种膜和片材，其优选地由热塑性或热固性聚合物材料构成。本发明的方法对于低表面能的基材有一些特别的优势。“低表面能”是指表面张力低于约 50 达因 / 厘米（也等同于 50 毫牛顿 / 米）的材料。一些优选的聚合物型基材为非孔的。然而，也可以使用微孔、开孔以及包括吸水颗粒（例如二氧化硅和 / 或超吸收性聚合物）的基材，前提是这些基材在接触水后和暴露于极端温度时不会变质或分层。其他适用的基材包括织造织物和非织造织物，特别是由合成纤维（例如聚酯、尼龙和聚烯烃）构成的那些。

[0033] 用作基材的聚合物材料（例如片材、薄膜）的代表性例子包括（但不限于）单层和多层构造的含丙烯酸薄膜（例如聚（甲基）丙烯酸甲酯 [PMMA]）、含聚（氯乙烯）的薄膜（例如乙烯、聚合成形乙烯（polymeric materialized vinyl）、增强乙烯、乙烯/丙烯酸类混合物）、含聚（氟乙烯）的薄膜、含氨基甲酸酯的薄膜、含三聚氰胺的薄膜、含聚乙烯醇缩丁醛的薄膜、含聚烯烃的薄膜、含聚酯的薄膜（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯）和含聚碳酸酯的薄膜。另外，基材可以包含这些聚合物质的共聚物。

[0034] 示例性的市售薄膜包括通常用于标牌用途的大量薄膜，例如得自 3M 公司的商品名为“DG³”、“Diamond Grade”、“High Intensity Prismatic”和“Engineer Grade”的那些。

[0035] 根据对基材的聚合物材料和厚度选择的不同，基材（例如片材、薄膜）可为刚性或柔性。基材（例如片材、薄膜、聚合物材料）可为透光的、半透明的或不透明的。另外，基材可为无色、纯色或具有彩色图案。有关与本文所述的方法和标牌结合使用的基材的其他信息，可参见美国专利 No.6,720,042。

[0036] 至少一些优选的标牌制品具有户外使用耐久性。“户外使用耐久性”是指制品在经受极端温度、与水分（小到露水，大到暴雨）接触以及暴露于太阳光的紫外线辐射时维持色彩稳定的能力。耐久性的阈值因制品可能暴露的环境不同而有所变化。然而，阈值的最低限度是：制品浸入环境温度（25℃）下的水中保持 24 小时后、或暴露在约 -40℃ 至约 60℃（140°F）的温度下（潮湿或干燥）时不会分层或变质。

[0037] 就用于交通管制的标牌而言，制品优选具有足够的耐久性，使得制品能耐候至少一年，更优选地为至少三年。可根据 ASTM D4956-99 《交通管制用逆向反射片材标准规范》测定制品的耐候性，该标准规范描述了若干种类型的逆向反射片材在初始状态以及经户外加速风化后、依用途不同而需具备的最低性能。初始状态时，反射基材具备的逆反射系数应达到或超过最低逆反射系数。对于第 I 类的白色片材（“工程级”），在观察角为 0.2°、入射角为 -4° 时，测得最低逆反射系数为 70cd/fc/ft²，而对于第 III 类的白色片材（“高强度”），在观察角为 0.2°、入射角为 -4° 时，测得最低逆反射系数为 250cd/fc/ft²。另外，优选满足收缩性、柔韧性、附着力、耐冲击性和光泽度的最低要求。逆向反射片材经户外加速风化 12、24 或 36 个月后，根据其类型和用途的不同，在指定的测试周期后不应显示出可测量的裂纹、剥落、凹陷、起泡、边缘翘起或卷曲，也不应出现超过 0.8 毫米的收缩或膨胀。另外，被风化的逆向反射制品优选具有至少达到最低要求的逆反射系数和色坚牢度。例如，用于持久标识应用的第 I 类“工程级”逆向反射片材在经过 24 个月的户外风化后，其逆反射系数需保持在初始最低逆反射系数的至少 50% 的水平；而用于持久标识应用的第 III 类高强度类型逆向反射片材在经过 36 个月的户外风化后，其逆反射系数需保持在初始最低逆反射系数的至少 80% 的水平，才能满足要求。由于逆向反射基材上存在辐射固化性喷墨图像，因此，初始逆反射系数值和经户外风化后的逆反射系数值通常会下降约 50%。

[0038] 成像制品适于用作卷起标志物、各种旗帜、横幅和包括其他交通警示标识（例如卷起片材、锥形包绕片材、柱形包绕片材、圆筒形包绕片材、牌照片材、路障片材和标牌片材）在内的其他制品；车辆标记和车辆分隔标记；道路标记带和片材；以及逆向反射带。此类制品还可用于多种逆向反射安全装置，包括（例如）服装制品、施工作业

背心、救生衣、雨衣、徽标、臂章、促销品、行李、公文包、书包、背包、救生筏、手杖、伞、动物项圈、卡车标记、拖车罩以及窗帘。每个这类制品的观测表面的逆反射系数将取决于成品所需性质。

[0039] 在膜、片材或成像制品可能暴露于水分中的实施例，可用密封膜将立体角逆向反射元件封装。在将立体角片材用作逆向反射层的例子中，可应用背衬层，目的在于使层合物或制品变得不透明、并提高其抗划伤性和 / 或消除密封膜的粘连趋势。基于立体角的逆向反射片材的示例性例子在美国专利 No.5,138,488、5,387,458、5,450,235、5,605,761、5,614,286 和 5,691,846 中有所公开。珠状逆向反射片材的示例性例子在美国专利 No.4,025,159、4,983,436、5,064,272、5,066,098、5,069,964 和 5,262,225 中有所公开。

[0040] 本发明的目的和优点可进一步由以下的实例来说明，但是这些实例中所叙述的具体物质和其使用量、以及其他条件和细节不应被不当地解释为是对本发明的限制。除非另外指明，本文中所有的份数、百分比和比率均按重量计。所有以下实例包括使用 3M 公司出售的商品名为“3M Print 2500 紫外线打印机”(3M Print 2500 UV Printer) 的喷墨印刷机，其装配情况如下所述。然而，本领域的技术人员将会知道，可使用由其他打印机制造商(包括(例如)Durst)生产的打印机。

[0041] 加热组件设置在打印机前板上。加热组件包括 12 英寸 × 24 英寸 (30.48cm × 60.96cm)、功率密度为 2.4 瓦特 / 平方英寸的热敷垫，此热敷垫(由 BH Thermal Corporation (Ohio, United States) 制造和销售，其商品名为“BriskHeat SRL 1224 硅橡胶加热毯”(BriskHeat SRL 1224 Silicone Rubber Heating Blanket))设置在两块铝板之间，每块铝板的厚度为约 1/8 英寸 (0.3175cm)。使用金属夹片将热敷垫和铝板结合在一起。由 McMaster-Carr (Ohio, United States) 制造和销售的商品名为“台式可变电电压输出变压器”(Bench Top Variable Voltage Output Transformer) 的单相变压器(输入：120V，输出：0 至 120V，电流：12 安培)与热敷垫相连，用于调整电压，从而调整热敷垫的温度。

[0042] 以下三种油墨设置在其各自在打印机中的位置(不同的是，红色油墨设置在品红位置处)：红色油墨，以商品名“3M 压电式喷墨油墨系列 8812 紫外红”(3M Piezo Ink Jet Ink Series 8812 UV Red) 从 3M 公司商购获得；黄色油墨，以商品名“3M 压电式喷墨油墨系列 8814 紫外黄”(3M Piezo Ink Jet Ink Series 8814 UV Yellow) 从 3M 公司商购获得；和青色油墨，以商品名“3M 压电式喷墨油墨系列 8816 紫外青”(3M Piezo Ink Jet Ink Series 8816 UV Cyan) 从 3M 公司商购获得。使用表 I 中所示的填充含量，打印机能够打印以下四种颜色：交通红、交通黄、交通蓝和交通橙。

[0043] 表 I. 填充含量

[0044]

交通色	青色	红色	黄色
红色	无	70M	无
蓝色	100C	无	无

橙色	无	18M	80Y
黄色	无	4M	100Y

[0045] 使用 Adobe Illustrator® 软件创建测试图案。测试图案包括 4 个 4×9 英寸 (10.2cm×22.86cm) 的矩形，这些矩形打印为彼此相邻，间隔大约 1/2 英寸 (1.27cm)。使用以下四种颜色中的每一种打印其中一个矩形：交通红、交通黄、交通蓝和交通橙。RIP 设置如下：使用测试图模式，其中所有颜色的光点尺寸为 1，分辨率为 726×600 点 / 英寸 (dpi)。采用由 3M 公司制造并以商品名“3M 图形制作 RIP” (3M Graphic Maker RIP) 出售的软件将测试图案文件转换成可打印文件。

[0046] 实例 1

[0047] 将测得尺寸为大约 12×20 英寸 (30.5cm×50.8cm) 的一片棱柱状逆向反射片 (由 3M 公司 (St.Paul, Minnesota) 制造和销售，并且商品名为“3M Diamond Grade™”) 置于上述打印机的最上层铝板上，并使之变暖。在棱柱状片材达到所需的起始温度后，使用上述打印机 (采用双行程 XY 打印模式，分辨率设置为 726×600dpi) 将上述测试图案打印在棱柱状片材上。将打印机中的两盏紫外灯设置为高，并使其在主导“L” (光泽) 固化模式下运行。在紧邻打印图像之前和之后，使用手持式数字温度计 (装配有热电偶，由 Omega Engineering Inc. (Connecticut, United States) 制造，并以商品名“HH81”出售) 测量棱柱状片材的温度，前一温度在表 II 中指定为“起始温度”，后一温度在表 II 中指定为“结束温度”。印刷头将测试图案打印在棱柱状片材上要花费大约 2 分钟。

[0048] 要确定油墨在棱柱状片材上附着得是否良好，需根据 ASTM D-3359-95 《通过胶带试验测定附着性的标准测试方法》中所述的工序，使用 1 英寸 (2.54cm) 宽的胶带 (由 3M 公司制造和出售，并且商品名为“3M 232 遮蔽胶带” (3M 232 Masking Tape)) 测定附着百分比。下面的表 II 示出施加到棱柱状片材上的每种颜色在各种温度下测得的附着百分比结果。

[0049] 表 II. 在各种温度下通过胶带试验测得的附着百分比结果

测试编号	起始温度 (°F)	结束 温度 (°F)	附着百分比(%)			
			红色	橙色	黄色	蓝色
1	72	79	12	0	0	0
2	72	79	2	0	0	0
3	72	79	56	0	0	2
4	72	79	0	0	0	3
5	72	79	2	0	0	0
6	72	79	1	0	0	9
7	97	104	98	0	0	80
8	97	104	98	0	2	64
9	97	104	95	0	6	95
10	110	114	99	94	80	99
11	110	114	99	96	42	99
12	110	114	99	92	36	99
13	125	130	100	99	98	100
14	125	130	100	99	98	100
15	125	130	100	99	98	100
16	145	147	100	100	100	100
17	145	147	100	100	100	100
18	145	147	100	100	100	100

[0050]

[0051] 表 II 示出了随着施加油墨时片材温度的升高, 可观察到油墨在片材上的附着力增强。特别地, 当棱柱状片材加热到 97 °F (36°C) 以上时, 可观察到附着力增强。

[0052] 实例 2

[0053] 可采用另一种方式确定油墨在棱柱状片材上附着得是否良好, 该方式涉及测试油墨在棱柱状片材上的剥离力。可采用拉伸测试设备(例如由 MTS Systems Corporation (Minnesota, United States) 制造、并以商品名“MTS-1122”出售的设备)测量剥离力。根据 ASTM D-6862 《胶粘剂耐 90 度剥离的标准测试方法》中所述的工序, 使用 90 度剥离测试夹具和由 3M 公司制造的商品名为“3M 390 布基胶带”(3M 390 Cloth Duct Tape) 的 1.0 英寸 (2.54cm) 宽胶带进行测试。使用 0 至 200 磅 (0 至 90.7kg) 的测力传感器, 其牵拉速度为 16、20 和 30 英寸 / 分钟 (分别为 40.64、50.8 和 76.2 厘米 / 分钟)。对实例 1 中打印的交通黄测试图案进行测试。使用 0.025 英寸 (0.05cm) 的 5052H38 刚性铝粘附体制备试验样本, 并将其置于 70 °F (21°C) 和 70% 的相对湿度下适应 12 至 24 个小时。下方的表 III 示出了将交通黄牵拉至少 0.25 英寸 (0.63cm) 后所记录的平均剥离力。

[0054] 表 III. 各种温度下耐剥离度的测试结果

[0055]

测试编号	起始温度 (°F)	结束温度 (°F)	16 英寸/分钟下 的剥离力 (磅力/英寸)	20 英寸/分钟下 的剥离力 (磅力/英寸)	30 英寸/分钟下 的剥离力 (磅力/英寸)
19	72	79	2.07	1.81	1.6
20	72	79	2.04	1.89	1.56
21	72	79	2.64	2.47	2.32
22	97	104	2.42	2.33	2.25
23	110	114	3.94	3.85	3.19
24	110	114	6.3	6.93	5.19
25	125	130	6.42	7.21	8.22
26	145	147	7.4	7.77	8.13
27	145	147	6.5	8.08	8.57

[0056] 表 III 示出了随着施加油墨时片材温度的升高，可观察到油墨在片材上的附着力增强。特别地，当棱柱状片材加热到 97 °F (36°C) 以上时，可观察到附着力增强。

[0057] 实例 3

[0058] 此实例提供了实例 1 中制备的交通红标牌的耐剥离度结果。下方的表 IV 示出了交通红的耐剥离度测试结果，其中剥离力以磅力 / 英寸表示。

[0059] 表 IV. 各种温度下耐剥离度的测试结果

[0060]

测试编号	起始温度 (°F)	结束温度 (°F)	16 英寸/分钟下 的剥离力 (磅力/英寸)	20 英寸/分钟 下的剥离力 (磅力/英寸)	30 英寸/分钟下 的剥离力 (磅力/英寸)
28	72	79	2.05	1.88	1.81
29	72	79	2.68	2.47	2.35
30	97	104	2.68	2.95	2.61
31	110	114	6.36	6.78	7.37
32	125	130	6.95	7.1	7.68
33	145	147	6.56	6.76	7.17
34	145	147	6.13	6.04	7.14

[0061] 表 IV 示出了随着施加油墨时片材温度的升高，可观察到油墨在片材上的附着力增强。特别地，当棱柱状片材加热到 97 °F 以上时，可观察到附着力增强。

[0062] 耐剥离度测试获得的结果指示“油墨粘合失效”（100%的油墨从基材转移到胶带上）、“附着失效”（其中 100%的油墨留在基材上）以及“混合失效”（其中油墨的一部分转移到胶带上，另一部分留在基材上）。本专利申请的发明人发现，在温度高于 97 °F 时通常可观察到附着失效，而在温度低于 97 °F 时通常可观察到油墨粘合失效。这支持了随着施加油墨时片材温度的升高，观察到油墨在片材上的附着力增强的发现。

[0063] 实例 4

[0064] 本专利申请的发明人还测试了逆向反射片材成像部分的逆向反射性。使用 16 英寸 (40.64cm) 宽的层合机将丙烯酸类重叠层（由 3M 公司制造，并以商品名“TSS 1170NP”商购获得）层合到实例 1 的打印逆向反射片材上，该层合机由直径为 9 英寸 (22.86cm) 的钢制加热罐（加热到 125 °F (51.67°C)）和 9 英寸 (22.86cm) 的橡胶压料辊组

成。层合机在约 25 至 30 磅 / 平方英寸 (170 至 207 千帕 (KPa)) 的压力的设置下运行, 并将该压力施加到压料辊上, 其中该压力是由直径为 6 英寸 (15.24cm) 的气缸产生的。幅材的线速度范围从约 1.7 至约 2.0 英尺 / 分钟 (从约 0.86 至约 1.01cm/s)。

[0065] 根据 ASTM E-810 《逆反射系数的标准测试方法》, 使用根据 ASTM E-810 制造的 RM2 光谱仪测量与重叠层层合的打印逆向反射片材的逆向反射性。下方的表 V 至表 IX 示出了测试图案中四种颜色的每一种的逆反射系数测试结果, 这些测试分别在 72 °F、97 °F、110 °F、125 °F 和 145 °F (分别为 22.2°C、36.1°C、43.3°C、51.7°C 和 62.8°C) 下进行。表 X 示出在每种温度下每种颜色的平均逆反射系数, 其单位为坎德拉 / 勒克斯平方米 (cd/lux.m²)。在表 V 至表 X 中, 逆反射系数的单位为坎德拉 / 勒克斯平方米 (cd/lux.m²)。另外, 仅在一组角度 (5.0° 的入射角、0.33° 的观察角、0° 的取向角和 0° 的显示角 (光点尺寸为 1 英寸)) 下测量逆反射系数。

[0066] 表 V.72 °F 下的逆反射系数测试结果

[0067]

测试编号	逆反射系数(cd/lux.m ²)			
	蓝色	橙色	红色	黄色

[0068]

35	46.2	44	209	221	122	116	326	312
36	45.9	42.3	236	216	120	115	306	299
37	48.4	43.9	230	224	124	119	316	297
38	46.7	45.8	225	218	132	122	332	254
39	43.7	47.1	241	230	122	127	318	290
40	45	42.2	224	216	130	117	305	278
41	47.5	39.9	217	230	124	119	295	275
42	50.6	45.1	237	208	130	124	282	282
43	46.5	42.1	244	231	132	113	343	317
44	46.7	41.2	234	231	125	124	299	310

[0069] 表 VI.97 °F 下的逆反射系数测试结果

[0070]

测试编号	逆反射系数(cd/lux.m ²)			
	蓝色	橙色	红色	黄色
45	50.4	232	140	365
46	51.3	252	138	339
47	52.3	265	134	362
48	46.3	245	137	352
49	54.1	253	138	350
50	47.9	262	143	356
51	51.8	247	135	357
52	49.6	267	130	346
53	49.6	265	136	335
54	52.3	250	138	335

[0071] 表 VII.110 °F 下的逆反射系数测试结果

[0072]

测试编号	逆反射系数(cd/lux.m ²)			
	蓝色	橙色	红色	黄色
55	47.1	258	137	371
56	50.9	272	134	337
57	52.3	269	145	377
58	47.4	248	133	336
59	49.2	267	138	356
60	49.9	254	143	371
61	54.8	266	142	336
62	50.6	249	142	392
63	48.8	268	140	363
64	50.2	252	137	361

[0073] 表 VIII.125 °F 下的逆反射系数测试结果

[0074]

测试编号	逆反射系数(cd/lux.m ²)			
	蓝色	橙色	红色	黄色
65	50.2	251	130	372
66	47.9	256	149	315
67	51.3	249	141	391
68	47.2	263	132	375
69	52.3	267	127	355
70	47.9	280	140	363
71	50	238	142	358
72	52.3	258	136	387
73	50.8	255	139	367
74	47.2	280	138	370

[0075] 表 IX.145 °F 下的逆反射系数测试结果

[0076]

测试编号	逆反射系数(cd/lux.m ²)			
	蓝色	橙色	红色	黄色
75	43.7	220	109	345
76	40	225	104	280
77	43.5	235	111	313
78	38.1	222	109	272
79	42.5	197	105	336
80	41.2	217	105	310
81	44.6	242	113	327
82	40.7	213	107	265
83	39.2	220	111	327
84	42	232	100	292

[0077] 表 X. 表 V 至表 IX 的数据汇总

[0078]

温度 (°F)	平均逆反射系数(cd/lux.m ²)			
	蓝色	橙色	红色	黄色
72	45	226	123	302
97	51	254	137	350
110	50	260	193	360
125	50	260	137	365
145	42	222	107	307

[0079] 表 V 至表 X 示出了包括固化图像的片材部分的逆向反射性随施加油墨时片材温度的升高而增大。特别地，对于蓝色、橙色和黄色，在温度未达到 145 °F 时它们的平均逆反射系数随温度升高而增大；而当温度升至 145 °F 时，其平均逆反射系数回落到与室温下打印片材的平均逆反射系数相差无几的程度。对于红色，片材在 107° 打印时，其逆反射系数降低。另外，当温度在 97 °F 至 125 °F 的范围内时，根据颜色的不同其逆反射系数增大 10% 至 21%。这些逆向反射性的增加是意料不到的有益效果。

[0080] 实例 5

[0081] 可重复实例 1 的操作过程，但需使打印机中的两盏紫外灯在后续“T”（无光泽）固化模式下运行。表 XI 示出了在各温度下施加到棱柱状片材上的每种颜色的附着百分比测试结果。

[0082] 表 XI. 在各种温度下通过胶带试验测得的附着结果

[0083]

测试编号	起始温度 (°F)	结束温度 (°F)	红色	橙色	黄色	蓝色
85	102	111	92	0	0	88
86	102	111	94	3	12	95
87	102	111	92	1	0	90
88	113	119	99	50	8	99
89	113	119	98	98	75	99
90	113	119	99	97	45	99
91	127	130	100	99	97	100
92	127	130	100	98	97	100
93	127	130	100	98	97	100

[0084] 表 XI 示出了随着施加油墨时片材温度的升高，可观察到油墨在片材上的附着力增强。特别地，当将棱柱状片材加热到 102 °F (38.9°C) 以上时，可观察到附着力增强。

[0085] 本领域的技术人员将会知道，可以在不脱离本发明基本原理的前提下对上述实施例和实施方式的细节做出多种更改。因此，本专利申请的范围应当仅由以下权利要求书确定。