



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2007 002 821 T5** 2009.11.19

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2008/063834**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2007 002 821.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2007/083080**
(86) PCT-Anmeldetag: **31.10.2007**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **29.05.2008**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **19.11.2009**

(51) Int Cl.⁸: **G02B 5/12 (2006.01)**
G02B 5/124 (2006.01)
B29D 11/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
11/562,507 **22.11.2006** **US**

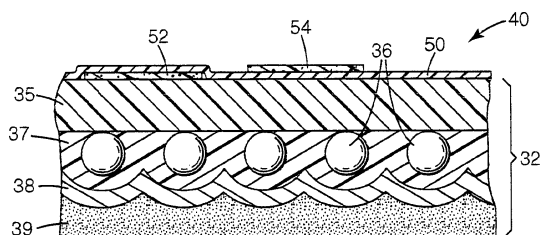
(71) Anmelder:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
Lee, Jennifer Lynn, Eagan, Minn., US; Leverty, Mark W., Roberts, Wis., US; Boyd, Scott A., White Bear Lake, Minn., US; Carlson, Eugene H., Apple Valley, Minn., US; Nelson, Lisa F., Inver Grove Heights, Minn., US

(54) Bezeichnung: **Farblose Thermomassentransferzusammensetzungen und -artikel**

(57) Hauptanspruch: Retroreflektierendes Bahnenmaterial mit einer Sichtfläche und einer Nichtsichtfläche sowie einer farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung, die auf der Sichtfläche angeordnet ist, wobei die Zusammensetzung eine homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung mit mindestens einem Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten aufweist, die bei Umgebungstemperatur opak sind.



Beschreibung

Hintergrund

[0001] Thermodruck ist ein Begriff, der zur Beschreibung mehrerer unterschiedlicher Technologiegruppen zum Erzeugen eines Bilds auf einem Substrat weithin verwendet wird. Zu diesen Technologien zählen Heißprägen, Thermodirektdruck, Farbdiffusionsdruck und Thermo(massen)transferdruck.

[0002] Beim Heißprägen handelt es sich um ein mechanisches Drucksystem, bei dem ein Muster durch ein (Farb-)Band auf ein Substrat gepreßt oder geprägt wird, z. B. wie in der Offenbarung der WO 95/12515. Das Muster wird auf das Substrat gedruckt, indem Wärme und Druck auf das Muster einwirken. Dadurch wird farbiges Material auf dem Band, z. B. ein Farbstoff oder eine Tinte, auf das Substrat dort übertragen, wo das Muster einwirkte. Vor dem Bedrucken des Substrats mit dem Muster kann das Substrat vorgewärmt werden. Da das Pragemuster fest ist, kann Heißprägen nicht ohne weiteres genutzt werden, um variable Markierungen oder Bilder auf das Substrat aufzutragen. Folglich ist Heißprägen normalerweise nicht zum Aufdrucken variabler Informationen von Nutzen, z. B. zum Bedrucken von Blechen, um Nummernschilder herzustellen.

[0003] Thermodirektdruck wurde in Faxgeräten älterer Bauart verbreitet genutzt. Diese Systeme benötigten ein spezielles Substrat, das ein Färbemittel aufweist, damit lokalisierte Wärme die Farbe an der festgelegten Stelle ändern kann. Im Betrieb wird das Substrat an einer Anordnung aus winzigen individuellen Heizelementen oder Pixeln vorbeigeführt, die das Substrat selektiv erwärmen (oder nicht erwärmen). Überall dort, wo die Pixel das Substrat erwärmen, ändert das Substrat seine Farbe. Durch Koordinieren des Erwärmungsvorgangs der Pixel lassen sich Bilder, z. B. Buchstaben und Zahlen, auf dem Substrat erzeugen. Allerdings kann das Substrat seine Farbe ungewollt ändern, z. B. bei Einwirkung von Licht, Wärme oder mechanischen Kräften.

[0004] Farbdiffusionsthermotransfer beinhaltet den Farbstofftransport durch das physikalische Diffusionsverfahren aus einer Farbstoff abgebenden Schicht in ein Farbstoffaufnahme-substrat. Normalerweise verfügt die Oberfläche des zu bedruckenden Films ferner über eine farbstoffaufnahme-fähige Schicht, um eine solche Diffusion zu fördern. Ähnlich wie beim Thermodirektdruck werden das farbstoffhaltige Band und das Substrat an einer Anordnung aus Heizelementen (Pixeln) vorbeigeführt, die das Band selektiv erwärmen. Überall dort, wo die Pixel das Band erwärmen, verflüssigt sich fester Farbstoff und geht über Diffusion zum Substrat über. Einige bekannte Farbstoffe wirken chemisch mit dem Substrat zusammen, nachdem sie durch Farbstoffdiffusion transferiert wurden. Die Farberzeugung im Substrat kann von einer chemischen Reaktion abhängen. Folglich entwickelt sich die Farbdichte möglicherweise nicht voll, wenn die Wärmeenergie (die erreichte Temperatur oder die abgelaufene Zeit) zu gering ist. Daher wird die Farbentwicklung mit Hilfe von Farbstoffdiffusion oft durch einen Schritt nach Drucken ergänzt, z. B. durch Thermofixierung.

[0005] Thermomassentransferdruck, auch als Thermotransferdruck, anschlagfreier Druck, Thermographie-druck und Thermographie bekannt, ist zur Erzeugung von Zeichen auf einem Substrat populär und kommerziell erfolgreich geworden. Wie beim Heißprägen kommen Wärme und Druck zum Einsatz, um ein Bild von einem Band auf ein Substrat zu übertragen. Wie beim Thermodirektdruck und Farbdiffusionsdruck erwärmen Pixelheizelemente das Band selektiv, um das Färbemittel auf das Substrat zu transferieren. Allerdings weist das zum Thermomassentransferdruck verwendete Färbemittel auf dem Band ein Polymerbindemittel mit einer Wachs-basis, Harzbasis oder Mischung daraus auf, die normalerweise Pigmente und/oder Farbstoffe enthält. Beim Drucken ist das Band zwischen dem Druckkopf und der freiliegenden Oberfläche des Polymerfilms positioniert. Der Druckkopf kontaktiert das Thermomassentransferband, und das Pixelheizelement erwärmt das Band, so daß es das Färbemittel vom Band zum Film überträgt, wenn der Film den Thermomassentransferdrucker durchläuft.

[0006] Thermomassentransfer wurde zum Bedrucken von retroreflektierendem Bahnenmaterial beschrieben. Siehe dazu z. B. die WO 94/19769 und US-A-5508105.

[0007] Die US-A-6730376 beschreibt eine photochemisch härtbare thermotransferierbare Zusammensetzung, die ein multifunktionelles Monomer, das bei Raumtemperatur im wesentlichen nicht-flüssig ist, und ein thermoplastisches Bindemittel enthält. Die Zusammensetzung ist zum Gebrauch in Thermotransferbändern geeignet. Nach dem Thermotransfer werden die Zusammensetzungen photochemisch gehärtet, um für ein haltbares, wetterfestes Bild auf einem graphischen Artikel zu sorgen.

[0008] Die US-A-6726982 beschreibt Thermotransferartikel mit einem Träger, einer optionalen Trennschicht, einer daran lösbar haftenden Farbschicht und optional einer Haftschrift auf der Unterseite der Farbschicht.

Die Transferartikel werden nach dem Transfer so strahlungsvernetzt, daß ein haltbares Bild erzeugt wird.

[0009] Die US-A-6190757 beschreibt beschichtungsfähige Thermomassentransfer-Vorläuferzusammensetzungen mit einem Polyalkylen-Bindemittelvorläufer, einem Acrylbindemittelvorläufer, einer effektiven Pigmentmenge und einem Verdünnungsmittel (vorzugsweise Wasser). Wie in Spalte 4, Zeilen 54–56 beschrieben, sind die Polyalkylenlatex- und Acryllatex-Bindemittelvorläufer nicht mischbar. Das Acryllatexbindemittel bildet Inseln in dem durch das Polyalkylenbindemittel gebildeten Film.

[0010] Farblose Thermomassentransferbinder kamen zum Einsatz, um die Oberseite von retroreflektierenden Bahnenmaterial zu bedrucken, das durch Thermomassentransfer bebildert wie auch nicht bebildert ist. Festgestellt wurde, daß solches retroreflektierendes Bahnenmaterial, das mit handelsüblichen farblosen Thermomassentransferbändern bedruckt ist, reduzierten Glanz und niedrigere retroreflektierte Helligkeit zeigt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Obwohl verschiedene Thermomassentransferzusammensetzungen beschrieben wurden, die zum Bedrucken von retroreflektierendem Bahnenmaterial geeignet sind, wären alternative Zusammensetzungen für die Industrie von Vorteil. Beispielsweise wären haltbare farblose Zusammensetzungen für die Industrie vorteilhaft, die keine Strahlungshärtung benötigen. Außerdem wären bebilderte Artikel für die Industrie von Vorteil, z. B. retroreflektierendes Bahnenmaterial mit verbessertem Glanz und/oder verbesserter retroreflektierter Helligkeit.

[0012] Die Erfindung betrifft eine farblose thermomassentransferierbare Zusammensetzung, bei der es sich um eine homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung handelt, die mindestens ein Acrylharz aufweist und unter 3 Gew.-% Komponenten enthält, die bei Umgebungstemperatur opak sind. In einigen Aspekten weist die farblose Thermomassentransferzusammensetzung ein oder mehrere (d. h. reaktionsunfähige) Acrylharze in einer Menge im Bereich von etwa 50 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% der Polymerkomponenten der Zusammensetzung und optional bis etwa 50 Gew.-% eines oder mehrerer zusätzlicher modifizierender thermoplastischer (z. B. Nichtacryl-)Harze auf. Vorzugsweise ist das modifizierende thermoplastische Harz aus einem Polyvinylharz, einem Polyester, einem Polyurethan und deren Mischungen ausgewählt. In einigen Aspekten hat das Acrylharz ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 80.000 g/Mol.

[0013] In einer Ausführungsform werden Artikel (z. B. retroreflektierendes Hahnenmaterial) beschrieben, die einen Polymerfilm mit mindestens einer Sichtfläche und die farblose Thermomassentransferzusammensetzung aufweisen, die im optischen Weg der Sichtfläche angeordnet ist. In einigen Aspekten liegt der Prozentsatz des maximalen diffusen Lichttransmissionsgrads zum gesamten Lichttransmissionsgrad (maximaler diffuser Lichttransmissionsgrad dividiert durch gesamten Lichttransmissionsgrad multipliziert mit 100) der Zusammensetzung vorzugsweise unter 50%.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform wird ein Verfahren beschrieben, das aufweist: Bereitstellen eines Polymerfilmsubstrats mit mindestens einer Sichtfläche und Thermomassentransferbedrucken der Sichtfläche mit der farblosen homogenen reaktionsunfähigen thermoplastischen Zusammensetzung.

[0015] In noch einer weiteren Ausführungsform wird ein Thermomassentransfer-Bandartikel beschrieben, der einen Träger und eine farblose homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung mit mindestens einem Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten aufweist, die bei Umgebungstemperatur opak sind.

[0016] In jeder dieser Ausführungsformen kann die farblose Thermomassentransferzusammensetzung in Kombination mit einer farbigen Thermomassentransferzusammensetzung verwendet werden. Die farbige und farblose Thermomassentransferzusammensetzung können nacheinander aufgedruckt werden. In einem Aspekt wird eine haltbare farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung als Oberflächenschicht über einem farbigen thermomassentransferierten Bild bereitgestellt. In einem weiteren Aspekt kann eine farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung als Grundierung zum Einsatz kommen, indem sie auf der Substratoberfläche unter dem farbigen thermomassentransferierten Bild vorgesehen wird. In diesem Aspekt hat die farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung normalerweise eine höhere Konzentration eines modifizierenden Polymers.

[0017] Alternativ können die farbige und farblose Thermomassentransferzusammensetzung gleichzeitig aufgedruckt werden, indem ein Thermomassentransferband bereitgestellt wird, das eine farblose Zusammensetzung zwischen dem Träger und der farbigen Zusammensetzung und/oder über der farbigen Zusammensetzung

zung hat. Vorzugsweise weist die farbige Thermomassentransferzusammensetzung auch Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten auf, die bei Umgebungstemperatur opak sind.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0018] Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher beschrieben.

[0019] [Fig. 1](#) ist eine schematische Querschnittansicht eines retroreflektierenden Artikels mit eingeschlossenen Linsen, der ein thermomassenttransferiertes Bild hat.

[0020] [Fig. 2](#) ist eine schematische Querschnittansicht eines retroreflektierenden Artikels mit Würfecken, der ein thermomassenttransferiertes Bild hat.

Nähere Beschreibung

[0021] Beschrieben werden hier Artikel (z. B. aus retroreflektierendem Bahnenmaterial) mit einem farblosen thermomassenttransferierten Bild, Verfahren zum Thermomassentransferbedrucken von Substraten, z. B. Polymerfilmen, mit einer farblosen thermomassenttransferierbaren Zusammensetzung sowie Thermomassentransfer-Bandartikel mit einer farblosen thermomassenttransferierbaren Zusammensetzung.

[0022] Farblos heißt, daß Farbe fehlt. Folglich sind die hier beschriebenen farblosen Thermomassentransferzusammensetzungen im wesentlichen frei von Pigmenten oder Farbstoffen, die Licht absorbieren. Farblose Zusammensetzungen, die in einer Dicke von etwa 20 Mikrometern gebildet sind, haben normalerweise ein Absorptionsvermögen bzw. eine Extinktion unter 0,2 für sichtbares Licht, d. h. Wellenlängen im Bereich von etwa 400 nm bis 700 nm.

[0023] Transparent bezeichnet die Fähigkeit, Licht durchzulassen. Sowohl farbige als auch farblose Zusammensetzungen können transparent sein.

[0024] Der Artikel oder das Substrat (z. B. Folie bzw. Film, Tafel bzw. Bahn) hat zwei Hauptflächen. Die erste Oberfläche, hier als "Sichtfläche" bezeichnet, weist die farblose thermomassenttransferierte Zusammensetzung auf. Die gegenüberliegende Fläche des Artikels kann auch die farblose thermomassenttransferierte Zusammensetzung aufweisen, optional in Kombinationen mit einem farbigen Druckbild. Alternativ und am häufigsten ist aber die Gegenfläche eine Nichtsichtfläche, die normalerweise einen durch eine Trennlage geschützten Haftkleber aufweist. Die Trennlage wird anschließend entfernt, und das bebilderte Substrat (z. B. Bahnmateriale, Film) wird an eine Zielfläche geklebt, z. B. einen Schilduntergrund, eine Werbefläche, ein Auto, einen Lkw, ein Flugzeug, ein Gebäude, eine Markise, ein Fenster, ein Fußboden usw.

[0025] Die Substrate sowie der bebilderte Artikel (z. B. Bahnen, Filme, Polymermaterialien) zum Gebrauch in der Erfindung können klar, durchscheinend oder opak sein. Ferner können das Substrat und der bebilderte Artikel farblos sein, eine Vollfarbe aufweisen oder ein Muster aus Farben aufweisen. Zusätzlich können das Substrat und die bebilderten Artikel (z. B. Filme) durchlässig, reflektierend oder retroreflektierend sein.

[0026] Zu handelsüblichen Filmen gehören zahlreiche Filme, die normalerweise für Beschilderungs- und kommerzielle Graphikzwecke verwendet werden, z. B. die von 3M unter den Handelsnamen "Panaflex" "Nomad" "Scotchcal" "Scotchlite" "Controltac" und "Controltac Plus" erhältlichen. Retroreflektierendes Bahnenmaterial ist im Handel von 3M Company, St. Paul, MN unter den Handelsnamen "3M" und "Diamond Grade" zu beziehen.

[0027] Die Artikel der Erfindung werden anhand von Artikeln aus retroreflektierendem Bahnenmaterial beschrieben. Gewöhnlich verwendet man solche Artikel an Verkehrszeichen und Nummernschildern sowie an anderen Verkehrswarneinrichtungen, z. B. Einrollschildern; Bahnenmaterial zum Umwickeln von Kegeln, Pfosten und Tonnen; Bahnenmaterial für Absperrungen und Fahrbahnmarkierungsbänder.

[0028] [Fig. 1](#) ist eine veranschaulichende Ausführungsform. Ein Artikel **40** weist ein optisch vollständiges retroreflektierendes Bahnenmaterial **32** und eine farblose thermomassenttransferierte Schutzzusammensetzung **50** auf, die auf einer Thermomassentransfer-Aufnahmeschicht **35** vorgesehen ist. Alternativ können mehrere Schichten aus der farblosen thermomassenttransferierten Zusammensetzung auf ein optisch unvollständiges Bahnenmaterial (in dem z. B. die Schicht **35** fehlt) aufgebracht sein. Normalerweise ist die farblose thermomassenttransferierte Zusammensetzung **50** die Oberfläche des Artikels, die zur Umgebung (z. B. im Freien)

freiliegt. Das retroreflektierende Bahnenmaterialsubstrat **32** kann eine Monoschicht aus retroreflektierenden Elementen **36** aus Glas- oder Keramikmikrokügelchen aufweisen, die in einer Bindemittelschicht **37** mit einer darunter liegenden reflektierenden Schicht **38** eingebettet sind. Solche retroreflektierenden Basisbahnen sind bekannt und z. B. in den US-A-4664966 (Bailey et al.) und 4983436 (Bailey et al.) offenbart. Zu veranschaulichenden Beispielen für Materialien, die in der Bindemittelschicht **37** verwendet werden, gehören Polyvinylbutyral und Polyurethanalkyd. Ferner weist der retroreflektierende Artikel **40** vorzugsweise eine optionale Klebeschicht **39** auf, die eine optionale Trennschicht (Liner) darauf haben kann (nicht gezeigt).

[0029] Eine weitere Ausführungsform ist in [Fig. 2](#) gezeigt, in der ein Artikel **60** ein retroreflektierendes Substrat **62** und die farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung **72** auf einer Thermomassentransfer-Aufnahmeschicht **65** aufweist. Das Substrat **62** weist ein retroreflektierendes Würfecken-Bahnenmaterial **64** mit einer flachen Vorderseite **66** und mehreren Würfeckenelementen **68** auf, die von seiner Rückseite **70** vorstehen. Offenbart sind veranschaulichende retroreflektierende Würfecken-Bahnenmaterialien in den US-A-3712706 (Stamm), 4243618 (Van Arnam), 4349598 (White), 4588258 (Hoopman), 4775219 (Appledorn et al.) und 4895428 (Nelson et al.) sowie in der US-Veröffentlichung Nr. 20060007542. Normalerweise sind die Würfeckenelemente **68** mit Hilfe eines Dichtungsfilms (nicht gezeigt), z. B. wie in der Offenbarung der US-A-4025159 (McGrath), verkapselt.

[0030] Normalerweise kommt die farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung in Kombination mit einer farbigen thermomassentransferierten Zusammensetzung (z. B. **52**, **54** und **74**) zum Einsatz, wobei die farbige Zusammensetzung ein sichtbares Bild erzeugt, z. B. die alphanumerischen Zeichen eines Nummern- oder anderen (z. B. Verkehrs-)Schildes. Das farbige thermomassentransferierte Bild ist normalerweise von der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung überdeckt (wie z. B. **52** von [Fig. 1](#)). Der retroreflektierende Artikel kann eine Kombination aus mindestens einem freiliegenden farbigen thermomassentransferierten Bild **54** und mindestens einem nicht freiliegenden farbigen thermomassentransferierten Bild **52** z. B. gemäß [Fig. 1](#) haben. Ferner kann optional ein Abdeckfilm oder eine Deckschicht über **50** oder **72** aufgebracht sein. Allerdings sorgt die farblose thermomassentransferierte Schutzschicht normalerweise für ausreichende Schutzigenschaften, so daß ein Abdeckfilm oder eine Deckschicht nicht erforderlich ist.

[0031] Unabhängig davon, ob das retroreflektierende Bahnenmaterial Elemente aus Mikrokügelchen oder Würfecken aufweist, ist die farblose thermotransferierte Zusammensetzung im optischen Weg der retroreflektierenden Basisbahn vorgesehen, was bedeutet, daß die farblose Zusammensetzung auf dem Weg liegt, den einfallendes Licht durchläuft, das durch den resultierenden Artikel retroreflektiert wird. Folglich ist die farblose thermotransferierte Zusammensetzung zwischen den retroreflektierenden Elementen (z. B. **68** oder **36** in Kombination mit **38**) und der Sichtfläche des Bahnenmaterials angeordnet.

[0032] Das Substrat oder die Aufnahmeschicht der aufgedruckten Thermomassentransferzusammensetzung (z. B. **35**, **65** von [Fig. 1-Fig. 2](#)) kann verschiedene Polymermaterialien aufweisen, darunter z. B. Acryl enthaltende Filme (z. B. Poly(methyl)methacrylat [PMMA], Poly(vinylchlorid) enthaltende Filme (z. B. Vinyl, polymerisiertes Vinyl, verstärktes Vinyl, Vinyl/Acryl-Mischungen), Poly(vinylfluorid) enthaltende Filme, Urethan enthaltende Filme, Melamin enthaltende Filme, Polyvinylbutyral enthaltende Filme, Polyolefin enthaltende Filme, Polyester enthaltende Filme (z. B. Polyethylenterephthalat) und Polycarbonat enthaltende Filme. Die Aufnahmeschichten der farbigen oder farblosen aufgedruckten Thermomassentransferzusammensetzung können ein säure- oder säure-/acrylatmodifiziertes Ethylenvinylacetatharz aufweisen, was in der US-A-5721086 (Emslander et al.) offenbart ist. Die Aufnahmeschichten der farbigen oder farblosen aufgedruckten Thermomassentransferzusammensetzung können eine Acrylpolymer-Deckschicht auf Wasserbasis aufweisen. Die getrocknete und optional gehärtete Deckschicht kann einen Elastizitätsmodul in der Nanoeindrückprüfung im Bereich von 0,2 GPa bis 2,0 GPa haben, was in der veröffentlichten US-Patentanmeldung Nr. 2004/0018344 beschrieben ist. Weiterhin kann die Aufnahmeschicht Oberflächen-(z. B. korona-)behandelt sein und/oder eine Grundierung aufweisen, um Haftung der farblosen oder farbigen thermomassentransferierten Zusammensetzung zu verbessern.

[0033] Die Dicke der farblosen und farbigen thermotransferierten Schicht variiert. Dickere Transferschichten können längere Einwirkungszeiten der Wärmequelle auf das Band und das Barunterliegende retroreflektierende Bahnenmaterial und/oder höhere Wärmequellentemperaturen erfordern. Normalerweise hat das thermomassentransferierte Bild eine Dicke von mindestens 1 und höchstens etwa 10 Mikrometer. Die Dicke kann 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9 Mikrometer betragen. Allerdings kann die Dicke auch bis 25 Mikrometer (1 Milli-Inch) betragen. Übersteigt die gewünschte Dicke die Dicke der farbigen oder farblosen Schicht eines einzelnen Bands kann das retroreflektierende Bahnenmaterial zweimal oder öfter durch Thermomassentransfer bedruckt werden, um die Dicke aufzubauen.

[0034] Die hierin beschriebenen (z. B. retroreflektierenden) Artikel sind "haltbar für den Außeneinsatz", was das Vermögen des Artikels bezeichnet, extremen Temperaturen, Feuchtigkeitseinwirkung im Bereich von Tau bis zu Regengüssen und ultravioletter Sonnenlichtstrahlung farbecht zu widerstehen. Die Haltbarkeitsschwelle ist von den Bedingungen abhängig, denen der Artikel wahrscheinlich ausgesetzt ist, und kann somit variieren. Mindestens kommt es aber nicht zu Delaminierung oder Beeinträchtigung der Artikel der Erfindung bei 24 stündigem Eintauchen in Wasser mit Umgebungstemperatur (25°C) oder bei Einwirkung von Temperaturen (naß oder trocken) im Bereich von etwa -40°C bis etwa 140°F (60°C).

[0035] Im Fall von Schildern zur Verkehrsregelung sind die Artikel vorzugsweise ausreichend haltbar, so daß die Artikel mindestens ein Jahr und stärker bevorzugt mindestens drei Jahre Bewitterung widerstehen können. Bestimmen läßt sich dies mit der Standardspezifikation ASTM D4956-05 für retroreflektierendes Bahnenmaterial zur Verkehrsregelung, in der die anwendungsabhängigen Anforderungen an die Mindestleistung, sowohl anfänglich als auch nach beschleunigter Bewitterung im Freien, mehrerer Arten von retroreflektierendem Bahnenmaterial beschrieben sind. Anfangs erfüllt oder überschreitet das reflektierende Substrat den minimalen Retroreflexionskoeffizienten. Für weiße Bahnenmaterialien vom Typ I ("technische Qualität") beträgt der minimale Retroreflexionskoeffizient 70 cd/fc/ft² bei einem Beobachtungswinkel von 0,2° und einem Eintrittswinkel von -4°, wogegen für weiße Bahnenmaterialien vom Typ III ("hohe Intensität") der minimale Retroreflexionskoeffizient 250 cd/fc/ft² bei einem Beobachtungswinkel von 0,2° und einem Eintrittswinkel von -4° beträgt. Ferner beträgt für weiße Bahnenmaterialien vom Typ IX der minimale Retroreflexionskoeffizient 380 cd/fc/ft² bei einem Beobachtungswinkel von 0,2° und einem Eintrittswinkel von -4°. Zusätzlich sind vorzugsweise Mindestspezifikationen für Schrumpfung, Flexibilität, Haftung, Stoßfestigkeit und Glanz erfüllt. Nach 12-, 24- oder 36monatiger beschleunigter Bewitterung im Freien zeigt je nach Art und Anwendung des Bahnenmaterials das retroreflektierende Bahnenmaterial vorzugsweise keine merkliche Rißbildung, Abblätterung, Grübchenbildung, Blasenbildung, Kantenabhebung oder Kräuselung oder mehr als 0,8 Millimeter Schrumpfung oder Dehnung nach der festgelegten Versuchsperiode. Außerdem zeigen die bewitterten retroreflektierenden Artikel vorzugsweise mindestens den minimalen Retroreflexionskoeffizienten und die minimale Farbechtheit. Beispielsweise behält retroreflektierendes Bahnenmaterial vom Typ I "technische Qualität", das für dauerhafte Beschilderungsanwendungen bestimmt ist, mindestens 50 des anfänglichen minimalen Retroreflexionskoeffizienten nach 24 Monaten Bewitterung im Freien, und retroreflektierendes Bahnenmaterial vom Typ III und IX "hohe Intensität", das für dauerhafte Beschilderungsanwendungen bestimmt ist, behält mindestens 80 des anfänglichen minimalen Retroreflexionskoeffizienten nach 36 Monaten Bewitterung im Freien, um die Spezifikation zu erfüllen. Die Sollwerte für den anfänglichen und bewitterten Retroreflexionskoeffizientenwert für farbiges Bahnenmaterial sind in der ASTM-D4956-05 beschrieben.

[0036] Hierin werden bestimmte farblose Thermomassentransferzusammensetzungen beschrieben. Die hier beschriebenen Thermomassentransferzusammensetzungen sind reaktionsunfähig. Im wesentlichen sind die Thermomassentransferzusammensetzungen frei von Bestandteilen, die vernetzbar sind (z. B. bei Einwirkung aktinischer Strahlung).

[0037] Die Bildung einer sichtbar homogenen Mischung (die Mischung sieht homogen und gleichmäßig aus) ist wichtig, da sichtbar inhomogene Polymermischungen keinen kontinuierlich transparenten Film bilden, der für die Darstellung retroreflektierender Farben notwendig ist. Hohe Transparenz wird erreicht, indem Ähnlichkeit zwischen den Brechzahlen aller Komponenten der Zusammensetzung der Erfindung gewahrt wird. Außerdem enthält die Thermomassentransferzusammensetzung nur kleine Konzentrationen oder ist stärker bevorzugt frei von Komponenten, die bei Umgebungstemperatur opak sind, z. B. anorganische Füllstoffe und Wachse. Die Konzentration opaker Komponenten in der festen farblosen Thermotransferzusammensetzung liegt normalerweise unter 3 Gew.-% und bevorzugt unter 1 Gew.-%.

[0038] Die Begriffe "Opazität" und "opak" werden in verschiedenen Zusammenhängen verwendet, um etwas zu beschreiben, das nicht transparent ist. Zwei Faktoren führen zu Trübungseigenschaften eines Films, d. h. der Streuung und Absorption von Licht. Farbige Pigmente absorbieren vorrangig Licht in einem spezifischen Abschnitt des Spektrums. Die beobachtete Farbe ist eine Funktion des Abschnitts des Spektrums, in dem das Licht reflektiert wird. Andererseits wird Licht aufgrund seiner unterschiedlichen Geschwindigkeiten in unterschiedlichen Medien als Ergebnis von Brechzahldifferenzen gebeugt und gestreut. Klar ist, daß anorganische Füllstoffe und Kristallkomponenten, z. B. bestimmte Polymere und Wachse, angesichts ihrer Lichtstreuungseigenschaften primär zur Opazität beitragen.

[0039] Ein Weg, vorhandene Lichtstreuungskomponenten zu detektieren, ist der diffuse Lichttransmissionsgrad in der Bestimmung gemäß dem Prüfverfahren, das in der veröffentlichten US-Anmeldung Nr. 2007/0004065 beschrieben ist. Das retroreflektierende Bahnenmaterial ist vorzugsweise mit einer farblosen Thermomassen-

transferzusammensetzung bedruckt, die einen Prozentsatz des maximalen diffusen Lichttransmissionsgrads zum gesamten Lichttransmissionsgrad unter 50% hat. Stärker bevorzugt liegt der Prozentsatz des maximalen diffusen Lichttransmissionsgrads zum gesamten Lichttransmissionsgrad unter 40%, 30% oder 20%.

[0040] Kommt die farblose Thermomassentransferzusammensetzung in Kombination mit einer farbigen Thermomassentransferzusammensetzung zum Einsatz, ist bevorzugt, daß die farbige Zusammensetzung auch die gleichen Eigenschaften hat, die für die farblose Thermomassentransferzusammensetzung beschrieben wurden (z. B. eine niedrige Konzentration opaker Komponenten usw., wie hierin beschrieben).

[0041] Die farblose und die optionale farbige Thermotransferzusammensetzung weisen ein oder mehrere reaktionsunfähige thermoplastische Acrylpolymeren auf. Mindestens in einigen Ausführungsformen weist die thermoplastische Zusammensetzung mindestens 50 Gew.-% eines oder mehrerer reaktionsunfähiger thermoplastischer Acrylpolymeren auf. Normalerweise weist die Thermotransferzusammensetzung mindestens 55 Gew.-% bis 60 Gew.-% und höchstens etwa 80 Gew.-% reaktionsunfähiges thermoplastisches Acrylpolymer auf.

[0042] Im allgemeinen werden Acrylharze aus verschiedenen (Meth)acrylatmonomeren hergestellt, z. B. Methylmethacrylat (MMA), Ethylacrylat (EA), Butylacrylat (BA), Butylmethacrylat (BMA), n-Butylmethacrylat (n-BMA), Isobutylmethacrylat (IBMA), Ethylmethacrylat (EMA) usw. allein oder in Kombination miteinander. Zu exemplarischen Acrylharzen zählen solche, die im Handel von Rohm und Haas, Co., Philadelphia, PA unter dem Handelsnamen "Paraloid", von Lucite International, Inc., Cordova, TN unter dem Handelsnamen "Elvacite" und von Dianal America, Inc., Pasadena, TX unter dem Handelsnamen "Dianal"-Harze zu beziehen sind. Zu anderen geeigneten Polyacrylmaterialien gehören solche von S. C. Johnson, Racine, WI unter dem Handelsnamen "Joncryl"-Acrylharze.

[0043] Das reaktionsunfähige thermoplastische Acrylpolymer kann optional mit einem zweiten oder zusätzlichen modifizierenden reaktionsunfähigen thermoplastischen Polymer(en) kombiniert sein. Das modifizierende Polymer ist mit dem reaktionsunfähigen thermoplastischen Polymer verträglich (d. h. mischbar), was zu einer homogenen Mischung führt. Das modifizierende Polymer kann zum Einsatz kommen, um die Tg des Acrylpolymeren einzustellen. Außerdem kann das modifizierende Polymer die Viskosität der Mischung mit dem Acrylpolymer reduzieren. Die Menge von modifizierendem Polymer kann im Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% liegen.

[0044] Zu geeigneten thermoplastischen modifizierenden Polymeren gehören die folgenden (z. B. mit niedrigerem Molekulargewicht oder Butylacrylat enthaltenden): Acrylharz(e), Polyvinylharz(e), Polyester, Polyacrylat(e), Polyurethan(e) und deren Mischungen. Zu Polyvinylharzen zählen Copolymeren und Terpolymere, z. B. zu beziehen von Union Carbide Corp., einem Tochterunternehmen von The Dow Chemical Company ("Dow"), Midland, MI unter den Handelsnamen "UCAR" und "VAGH" ("VAGH" ist ein "UCAR"-Harz). Zu Polyesterharzen zählen Copolyesterharze, die im Handel von Bostik, Inc., Middleton, MA unter dem Handelsnamen "Vitel" erhältlich sind; Copolyesterharze, die von Eastman Chemical, Kingsport, TN unter dem Handelsnamen "Estar" zu beziehen sind, sowie andere Polyesterharze, zu beziehen von Bayer, Pittsburg, PA unter den Handelsnamen "Multron" und "Desmophen"; Spectrum Alkyd & Resins Ltd., Mumbai, Maharashtra, Indien unter dem Handelsnamen "Spectraalkyd" sowie Akzo Nobel, Chicago, IL unter dem Handelsnamen "Setalin"-Alkyd. Bevorzugte Polymerspezies zeigen die zuvor beschriebenen Eigenschaften des diffusen Lichttransmissionsgrads. Bei Gebrauch eines oder mehrerer modifizierender Polymere sind die gemischten Polymere ausreichend kompatibel, so daß die Mischung optisch transparent ist.

[0045] In einigen Ausführungsformen ist das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des reaktionsunfähigen thermoplastischen Polymers (d. h. Acrylpolymeren und optionalen modifizierenden Polymers) so ausgewählt, daß die Haltbarkeit in Kombination mit der Bildung einer Zusammensetzung maximiert ist, die für eine ausreichend niedrige Viskosität sorgen kann, wenn sie in Lösungsmittel (z. B. organischem) dispergiert ist, um durch herkömmliche Techniken auf einen Träger aufgebracht und zu einem Thermomassentransferband ausgebildet zu werden.

[0046] Das durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gemessene Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw) des reaktionsunfähigen thermoplastischen (z. B. Acryl- oder Acrylmischungs-) Polymers beträgt normalerweise mindestens 15.000 g/Mol, liegt aber normalerweise unter 200.000 g/Mol. Vorzugsweise hat das Basispolymer ein Mw unter 165.000 g/Mol, stärker bevorzugt unter etwa 150.000 g/Mol. Mindestens in einigen Ausführungsformen beträgt das Mw des Acrylharzes mindestens 80.000 g/Mol. Ist eine haltbare farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung über einer gefärbten thermomassentransferierten Zusammensetzung vorgesehen, kann das Polymermaterial der gefärbten thermomassentransferierten Zusammensetzung

ein niedrigeres Molekulargewicht angesichts der Schutzeigenschaften haben, die von der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung beigetragen werden.

[0047] Falls das reaktionsunfähige thermoplastische Polymer eine Mischung aus zwei oder mehr Polymerspezies aufweist, bezeichnet das M_w der Mischung im Sinne der Erfindung das M_w in der Berechnung mit der folgenden Gleichung:

$$M_w (\text{Mischung}) = \sum w_x M_x;$$

wobei M das Gewichtsmittel des Molekulargewichts jeder Polymerspezies und w_x der Gewichtsanteil solcher Polymerspezies im Hinblick auf die Mischung ist.

[0048] Folglich ist im Fall einer bimodalen Mischung das M_w der Mischung normalerweise ein Mittelwert zwischen den Peaks.

[0049] Zusätzlich hat das reaktionsunfähige thermoplastische Polymer der Thermomassentransferzusammensetzung eine Glasübergangstemperatur (T_g) in der Messung nach Differenzial-Scanning-Kalorimetrie (DSC) von etwa 30°C bis etwa 110°C und vorzugsweise von etwa 50°C bis etwa 100°C. Bei einer T_g unter etwa 30°C kann sich Schmutz auf der bebilderten Oberfläche ansammeln. Bei einer T_g über etwa 110°C ist das thermomassentransferierte Bild normalerweise brüchig, so daß die Grundierbeschichtung beim Biegen oder Falten rißanfällig ist. Allerdings können Polymere mit relativ hoher T_g durch Kombination mit einem verträglichen modifizierenden Polymer mit einer niedrigeren T_g mindestens in gewissem Maß nutzbringend zum Einsatz kommen.

[0050] Bei reaktionsunfähigen thermoplastischen Polymerzusammensetzungen mit zwei oder mehr Polymeren, bei denen jedes einen ausgeprägten Peak hat, bezeichnet die T_g der Mischung im Sinne der Erfindung die T_g in der Berechnung nach der folgenden Gleichung:

$$1/T_g (\text{Mischung}) = \sum w_x / T_{g_x};$$

wobei T_{g_x} die T_g jeder Polymerspezies und w der Gewichtsanteil solcher Polymerspezies im Hinblick auf die Mischung ist. T_g -Werte in der o. g. Gleichung sind in Grad Kelvin gemessen.

[0051] Das Molekulargewicht jedes verwendeten modifizierenden Polymers kann unter 50.000 g/Mol, unter 40.000 g/Mol oder unter 30.000 g/Mol liegen. Das modifizierende Polymer kann ein noch niedrigeres Molekulargewicht haben, sofern das modifizierende Polymer bei Umgebungstemperatur fest ist.

[0052] Die chemische Zusammensetzung, das Molekulargewicht und die T_g verschiedener reaktionsunfähiger thermoplastischer Acrylharze, die bei der Herstellung der farblosen und farbigen thermomassentransferierbaren Zusammensetzungen verwendet werden können, sind in Tabelle 1 wie folgt dargestellt:

Tabelle 1

Handelsname	Chemische Zusammensetzung	Molekulargewicht (M_w) g/Mol	T_g (°C)
"Paraloid A-11"	PMMA	125.000	100
"Paraloid A-14"	PMMA	90.000	95
"Paraloid A-21"	PMMA	120.000	105
"Paraloid B-44"	MMA/EA	140.000	60
"Paraloid B-60"	MMA/BMA	50.000	75
"Elvacite 2010"	PMMA	84.000	98
"Elvacite 2021"	MMA/EA 95-5	119.000	100
"Elvacite 2044"	n-BMA	140.000	15
"Elvacite 2046"	n-BMA/IBMA	165.000	35
"Elvacite 4028"	PMMA	108.000	85
"Dianal BR-80"	PMMA	95.000	113

[0053] Repräsentative farblose und farbige thermomassentransferierbare Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 wie folgt aufgeführt:

Tabelle 2

Acrylharz	Acrylharz-Konzentration	VAGH-Konzentration	Pigment Grün 7
"Paraloid A-11"	40 Gew.-%	30 Gew.-%	30 Gew.-%
"Paraloid A-11"*	64 Gew.-%	28 Gew.-%	-
"Paraloid A-14"	40 Gew.-%	30 Gew.-%	30 Gew.-%
"Paraloid A-14"*	64 Gew.-%	28 Gew.-%	-
"Paraloid A-21"	40 Gew.-%	30 Gew.-%	30 Gew.-%
"Paraloid A-21"*	64 Gew.-%	28 Gew.-%	-
"Paraloid B-44"	55 Gew.-%	15 Gew.-%	30 Gew.-%
"Paraloid B-60"	50 Gew.-%	20 Gew.-%	30 Gew.-%
"Elvacite 2010"	40 Gew.-%	30 Gew.-%	30 Gew.-%
"Elvacite 2010"*	64 Gew.-%	28 Gew.-%	-
"Elvacite 021"	40 Gew.-%	30 Gew.-%	30 Gew.-%
"Elvacite 2021"*	64 Gew.-%	28 Gew.-%	-
"Elvacite 2044"	70 Gew.-%	-	30 Gew.-%
"Elvacite 2046"	70 Gew.-%	-	30 Gew.-%
"Elvacite 4028"	50 Gew.-%	15 Gew.-%	30 Gew.-%
"Dianal BR-80"*	64 Gew.-%	28 Gew.-%	-

*Enthält 8 Gew.-% Stabilisatoren

[0054] Die farblosen und optionalen farbigen Thermotransferzusammensetzungen der Erfindung haben eine Erweichungs- oder Schmelztemperatur, die ausreichend niedrig ist, um schnellen, vollständigen Transfer unter Produktionsbedingungen mit hoher Geschwindigkeit zu ermöglichen, aber ausreichend hoch, um Erweichung oder Verklebung bei Routinelagerung zu vermeiden, z. B. Lagerung als Rollenware. In einigen Ausführungsformen hat die thermotransferierbare Zusammensetzung eine Erweichungs- oder Schmelztemperatur von mindestens etwa 50°C, 60°C oder 70°C. Ferner liegt die Erweichungs- oder Schmelztemperatur normalerweise unter 140°C, 130°C oder 120°C.

[0055] Die hier beschriebenen optionalen farbigen thermomassentransferierten Zusammensetzungen weisen ein oder mehrere Färbemittel auf, z. B. organische oder anorganische Pigmente oder Farbstoffe. Bei Bedarf können die Farbmittel fluoreszierend sein.

[0056] Um normalerweise in einer retroreflektierenden Anwendung von Nutzen zu sein, ist das Färbemittel transparent, so daß die Farbe ähnlich ist, betrachtet man sie unter gewöhnlichen diffusen Lichtbedingungen (z. B. bei Tageslicht) oder unter retroreflektierenden Bedingungen (z. B. nachts bei Beleuchtung durch Fahrzeugscheinwerfer). Dies erfordert normalerweise Pigmente mit einem relativ schmalen Absorptionsband, um eine gesättigte Farbe zu ergeben, und Pigmentteilchen mit einer mittleren Brechzahl von etwa 1,5 und einem mittleren Durchmesser unter 1 Mikrometer, um Lichtstreuung zu minimieren. Bevorzugt ist auch, daß das Teilchen eine Brechzahl hat, die nahe der der umgebenden Matrix liegt, um eine etwaige Diskontinuität weniger sichtbar zu machen. Besonders bevorzugt bei der Verwendung organischer Pigmente ist, daß solche Pigmente eine kleine Teilchengröße haben, um Lichtstreuung zu minimieren, wenn Licht die Farbschicht durchläuft. Auch Farbstoffe reduzieren Lichtstreuung, zeigen aber allgemein eine größere Wanderungsneigung in diesen Materialien und sind daher für Anwendungen mit kürzerer Lebensdauer eher geeignet.

[0057] Zu veranschaulichenden Beispielen für geeignete organische Pigmente zählen Phthalocyanine, Anthrachinone, Perylene, Carbazole, Monoazo- und Diazobenzimidazol, Isoindolinone, Monoazonaphthol, Diarylidpyrazolon, Rhodamin, Indigoid, Chinacridon, Disazopyranthron, Dinitranilin, Pyrazolon, Dianisidin, Pyranthron, Tetrachloroisoindolinon, Dioxazin, Monoazoacrylid, Anthrapyrimidin. Dem Fachmann wird klar sein, daß organische Pigmente unterschiedlich schattiert oder sogar unterschiedlich gefärbt sein können, was von den

funktionellen Gruppen abhängt, die am Hauptmolekül hängen. Allerdings zeigten viele der aufgeführten organischen Pigmente gute Witterungsbeständigkeit im simulierten Freiluftgebrauch, da sie einen Großteil ihrer anfänglichen Helligkeit und Farbe behalten, was später hierin exemplarisch dargestellt ist.

[0058] Zu kommerziellen Beispielen für nützliche organische Pigmente gehören die unter den folgenden Handelsnamen bekannten: PB 1, PB 15, PB 15:1, PB 15:2, PB 15:3, PB 15:4, PB 15:6, PB 16, PB 24 und PB 60 (Blaupigmente); PB 5, PB 23 und PB 25 (Braunpigmente); 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 und PY 175 (Gelbpigmente); PG 1, PG 7, PG 10 und PG 36 (Grünpigmente); PO 5, PO 15, PO 16, PO 31, PO 34, PO 36, PO 43, PO 48, PO 51, PO 60 und PO 61 (Orangepigmente); 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 und PR 224 (Rot); PV 19, PV 23, PV 37, PV 32 und PV 42 (Violettpigmente).

[0059] Pigmente können in einem Verdünnungsmittel (z. B. organischen Lösungsmittel) dispergierbar gemacht werden, indem die Teilchen mit einem Polymerbindemittel gemahlen werden oder indem die Teilchen gemahlen und ihre Oberfläche mit einem geeigneten oberflächenaktiven Polymermaterial behandelt werden.

[0060] Zur Erhöhung der Haltbarkeit des bebilderten Substrats, besonders im Freien unter der Einwirkung von Sonnenlicht, können vielfältige handelsübliche Stabilisierungschemikalien den Grundierungszusammensetzungen optional zugegeben sein. Diese Stabilisatoren lassen sich in die folgenden Kategorien einteilen: Wärmestabilisatoren, UV-Stabilisatoren und Radikalfänger.

[0061] Wärmestabilisatoren kommen verbreitet zum Einsatz, um die resultierende Bildgraphik vor den Auswirkungen von Wärme zu schützen, und sind im Handel von Witco Corp., Greenwich, CT unter dem Handelsnamen "Mark V 1923" und Ferro Corp., Polymer Additives Div., Walton Hills, OH unter den Handelsnamen "Synpron 1163", "Ferro 1237" und "Ferro 1720" erhältlich. Solche Wärmestabilisatoren können in Mengen vorhanden sein, die im Bereich von etwa 0,02 bis etwa 0,15 Gewichtsprozent liegen.

[0062] Ultraviolettstabilisatoren können in der Thermomassentransferzusammensetzung in Mengen vorhanden sein, die im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent liegen. Im Handel sind UV-Absorber zu beziehen von BASF Corp., Parsippany, NJ unter dem Handelsnamen "Uvinol 400"; Cytec Industries, West Paterson, NJ unter dem Handelsnamen "Cyasorb UV1164" und Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, unter den Handelsnamen "Tinuvin 900", "Tinuvin 400" und "Tinuvin 1130".

[0063] Radikalfänger können in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,25 Gewichtsprozent der gesamten Thermomassentransferzusammensetzung vorhanden sein. Zu nicht einschränkenden Beispielen für Radikalfänger zählen gehinderte Aminlichtstabilisator-(HALS) Verbindungen, Hydroxylamine, sterisch gehinderte Phenole u. ä. HALS-Verbindungen sind im Handel von Ciba Specialty Chemicals unter den Handelsnamen "Tinuvin 123" und "Tinuvin 292" sowie von Cytec Industries unter dem Handelsnamen "Cyabsorb UV3581" erhältlich.

[0064] Bei der Herstellung eines Thermomassentransferbands wird eine Thermotransferzusammensetzung normalerweise in einem nicht wässrigen Lösungsmittel dispergiert und auf einen Träger aufgetragen. Allgemein neigen organische Lösungsmittel dazu, leichter zu trocknen, und sind daher zur Herstellung von Thermomassentransferbändern aus solchen Zusammensetzungen bevorzugt. Im Gebrauch hierin bezeichnet "organisches Lösungsmittel" eine Flüssigkeit mit einem Löslichkeitsparameter über 7 (cal/cm³)^{1/2}. Ferner haben organische Lösungsmittel normalerweise einen Siedepunkt unter 250°C und einen Dampfdruck über 5 mm Quecksilbersäule bei 200°F (93°C).

[0065] Das Lösungsmittel kann ein einzelnes Lösungsmittel oder eine Mischung aus Lösungsmitteln sein. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören Alkohole, z. B. Lösungsbenzine, Isopropylalkohol (IPA) oder Ethanol; Ketone, z. B. Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK), Diisobutylketon (DISK); Cyclohexanon oder Aceton; aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol und Xylol; Isophoron; Butyrolacton; N-Methylpyrrolidon; Tetrahydrofuran; Ester, z. B. Lactate, Acetate, darunter Propylenglycolmonomethyletheracetat, das z. B. im Handel von 3M unter dem Handelsnamen "3M Scotchcal Thinner CGS10" ("CGS10") zu beziehen ist, 2-Butoxyethylacetat, das z. B. im Handel von 3M unter dem Handelsnamen "3M Scotchcal Thinner CGS50" ("CGS50") zu beziehen ist, Diethylenglycolethyletheracetat (DE-Acetat), Ethylenglycolbutyletheracetat (EB-Acetat), Dipropylenglycolmonomethyletheracetat (DPMA), Isoalkylester, z. B. Isohexylacetat, Isoheptylacetat, Isooctylacetat, Isononylacetat, Isodecylacetat, Isododecylacetat, Isotridecylacetat oder andere Isoalkyl-

lester; deren Kombinationen u. ä.

[0066] Vorzugsweise enthält die lösungsmittelhaltige Beschichtungszusammensetzung mindestens 5 Gew.-% Feststoffe, mindestens 10 Gew.-% Feststoffe oder mindestens 15 Gew.-% Feststoffe der Thermomassentransferzusammensetzung. Normalerweise weist die lösungsmittelhaltige Beschichtungszusammensetzung höchstens 50 Gew.-% Feststoffe, typischer unter 40 Gew.-% Feststoffe und typischer unter 30 Gew.-% Feststoffe der Thermomassentransferzusammensetzung auf.

[0067] Zur Herstellung der farbigen thermomassentransferierbaren Zusammensetzung können mehrere Techniken verwendet werden, um Pigmente in einer Polymermatrix mit einer Größe unter 1 Mikrometer zu dispergieren. Zu diesen Techniken zählen Feinmedienmahlen, Kugelmahlen und Walzenmahlen. Beispielsweise kann die Zusammensetzung dann zu einer Farbzusammensetzung in Lösungsmittel mit 25–30 Gew.-% Feststoffen durch Mischtechniken hergestellt werden, z. B. Paddelmischen. Danach kann die Zusammensetzung mit Hilfe einer drahtumwickelten Rakel auf Polyesterfilm aufgetragen und mit einer Dicke von etwa 1 bis 3 Mikrometern getrocknet werden.

[0068] Herstellen lassen sich Thermotransferbandartikel durch Auftragen der lösungsmittelhaltigen Zusammensetzung mit Hilfe jedes geeigneten Beschichtungsverfahrens, darunter (z. B. Tiefdruck-)Gravur, Walzenbeschichten, Rakelbeschichten oder Rakelstreichen, auf eine Trägerunterlage und Trocknen der Mischung bei Raumtemperatur oder darüber. Zum Gravurstreichen hat die lösungsmittelhaltige Beschichtungszusammensetzung normalerweise eine Viskosität im Bereich von etwa 20 bis etwa 1000 cP. Beim Rakelstreichen und Rakelbeschichten kann die Viskosität aber bis zu 20.000 cP hoch sein.

[0069] Normalerweise wird die Thermotransferzusammensetzung vor dem Thermotransfer auf einer Trägerunterlage festgehalten. Die Trägerunterlage kann eine Bahn, einen Film, ein Band oder eine andere Struktur aufweisen. Der Trägerfilm ist normalerweise etwa 1 bis etwa 10 Mikrometer dick und typischer etwa 2 bis 6 Mikrometer dick. Eine optionale Antihaft-/Trennbeschichtung kann zwischen dem Trägerfilm und der thermotransferierbaren Zusammensetzung aufgetragen sein. Zu geeigneten Antihaft-/Trennmaterialien zählen u. a. Silikonmaterialien, darunter Poly(niedrigalkyl)siloxane, z. B. Polydimethylsiloxan und Silikon-Harnstoff-Copolymere, sowie perfluorierte Verbindungen, z. B. Perfluorpolyether. Eine Rückseitenbeschichtung kann auf der Gegenfläche des Trägerfilms vorgesehen sein. In einigen Fällen kann eine optionale Trennlage über der thermotransferierbaren Zusammensetzung vorgesehen sein, um sie bei der Handhabung usw. zu schützen.

[0070] Geeignete Trägerfilmmaterialien für Thermotransferartikel der Erfindung bilden eine Einrichtung zum Handhaben des Thermotransferartikels und sind vorzugsweise ausreichend wärmebeständig, um maßhaltig zu bleiben (d. h. im wesentlichen ohne Schrumpfen, Kräuseln und Recken), wenn sie auf eine ausreichend hohe Temperatur erwärmt werden, um Haftvermögen der Haftschrift am gewünschten Substrat zu erreichen. Außerdem sorgt der Trägerfilm vorzugsweise für die gewünschte Haftung an der thermotransferierbaren Zusammensetzung bei Versand und Handhabung sowie für die gewünschten Trenneigenschaften von der thermotransferierbaren Zusammensetzung nach Kontakt mit dem Substrat und Erwärmung. Schließlich zeigen der Träger und die anderen Komponenten des Artikels vorzugsweise eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit, so daß als Bild einwirkende Wärme einen geeigneten Bereich der Farbschicht erwärmt, um ein Graphikmuster mit der gewünschten Auflösung zu übertragen. Geeignete Träger können glatt oder rau, transparent oder opak sowie kontinuierlich (oder bahnenartig) sein. Vorzugsweise sind die Träger im wesentlichen porenfrei. Unter "porenfrei" versteht man, daß Farbe, Lacke und andere flüssige Färbemedien oder Antihaftzusammensetzungen den Träger nicht ohne weiteres durchfließen (z. B. unter 0,05 Millimeter pro Sekunde unter 7 Torr Vakuum, vorzugsweise unter 0,02 Millimeter pro Sekunde unter 7 Torr Vakuum).

[0071] Zu veranschaulichenden Beispielen für Materialien, die zum Gebrauch als Träger geeignet sind, gehören Polyester, besonders Polyethylenterephthalat (PET), das im Handel von E. I. DuPont Demours Company unter dem Handelsnamen "Mylar" zu beziehen ist, Polyethylnaphthalat, Polysulfone, Polystyrole, Polycarbonate, Polyamide, Polyamide, Celluloseester, z. B. Celluloseacetat und Cellulosebutyrat, Polyvinylchloride und Derivate, Aluminiumfolie, gestrichene Papiere u. ä. Allgemein hat der Träger eine Dicke von 1 bis 500 Mikrometern, vorzugsweise 2 bis 100 Mikrometern, stärker bevorzugt 3 bis 10 Mikrometern. Besonders bevorzugte Träger sind mit weißem Füllstoff versehenes oder transparentes PET oder opakes Papier. Der Trägerfilm sollte fähig sein, der während der Anwendung auftretenden Temperatur zu widerstehen. Beispielsweise sind Mylar-Polyesterfilme für Anwendungstemperaturen unter 200°C von Nutzen, wobei andere Polyesterfilme zum Gebrauch bei höheren Temperaturen bevorzugt sind.

[0072] In einem Aspekt wird ein farbloses Thermomassentransferband bereitgestellt, indem die farblose Zu-

sammensetzung wie gerade beschrieben auf einen Träger aufgetragen wird. In einer weiteren Ausführungsform kann ein Band, das gleichzeitig eine farbige Schicht und eine farblose Schicht vorsieht, hergestellt werden, indem die farblose Zusammensetzung auf den Träger aufgebracht wird, woran sich das Aufbringen der farbigen Zusammensetzung über der farblosen Schicht anschließt. Beim Gebrauch eines solchen Bands kann die mit der farblosen Schicht abgedeckte farbige Schicht in einem einzigen Druckschritt auf das Substrat gedruckt werden.

[0073] Das Band kann mit verschiedenen handelsüblichen Thermomassentransferdruckern verwendet werden. Beispiele für repräsentative Thermomassentransferdrucker sind jene, die von Matan Digital Printers Ltd. unter dem Handelsnamen "Matan Spring 12 Thermal Transfer Printer" und von Zebra Technologies Corporation, Vermon Hills, IL unter dem Handelsnamen "Zebra 170xi Printer" produziert werden.

[0074] Das retroreflektierende Bahnenmaterial mit der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung zeigt eine retroreflektierte Helligkeit in der Messung nach dem in den Beispielen beschriebenen Prüfverfahren von mindestens 40 Candela pro Lux pro Quadratmeter (abgekürzt "cpl") für weißes Bahnenmaterial. Die hier beschriebene farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung kann für Verbesserung der retroreflektierten Helligkeit und/oder des Glanzes verglichen mit handelsüblichem farblosem Thermotransferband sorgen. Die Helligkeitsverbesserung kann mindestens 5 bis 30 cpl betragen. In einigen Ausführungsformen wird die Helligkeit um mindestens 50 bis etwa 150 cpl verbessert. Die farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung kann auch den 60-Grad-Glanz in Maschinenrichtung und quer zur Maschinenrichtung um mindestens 5 bis 10 verbessern. Ferner wird die Farbe der farbigen thermomassentransferierten Zusammensetzung nicht beeinflusst und ist unter Einbeziehung der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung somit im wesentlichen gleich.

Beispiele 1–6

[0075] Eine 6 Inch breite und etwa 50 Yard lange Rolle aus retroreflektierendem Bahnenmaterial, das im Handel von 3M unter dem Handelsnamen 3M™ High Intensity Prismatic Reflective Sheeting 3930 ("3930 High Intensity Prismatic") zu beziehen ist, wurde durch Thermomassentransfer mit einem grünen Thermomassentransferband bedruckt, das im Handel von 3M unter dem Handelsnamen 3M Traffic Green Ribbon ("TTR2308") erhältlich ist. Das Bahnenmaterial 3930 High Intensity Prismatic wurde in einem Muster aus 5,5 Inch × 3,25 Inch großen vollflächigen Blöcken bedruckt, die durch einen 0,75 Inch großen unbedruckten Spalt zwischen den grünen aufgedruckten Blöcken getrennt waren.

[0076] Sechs farblose Zusammensetzungen wurden gemäß der folgenden Grundformulierung:

15,5% Acrylharz

6,7% Vinylharz UCAR VAGH

1,3% Tinuvin 400

0,7% Tinuvin 123

75,8% Lösungsmittelgemisch (1:1,75 Toluol:MEK)

unter Verwendung des spezifischen Acrylharzes hergestellt, das in Tabelle 3 angegeben ist.

Tabelle 3

Probe	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Acrylharz	Dianal BR-80	Paraloid A-11	Paraloid A-14	Paraloid A-21	Elvacite 2010	Elvacite 2021

[0077] Jede der Formulierungen in Tabelle 3 wurde auf einen 4,7 Mikrometer dicken, 4,25 Inch breiten und etwa 24 Inch langen PET-Streifen mit Hilfe einer Meyer-Rakel #6 (12,5 Mikrometer naß) aufgetragen. Das beschichtete PET wurde luftgetrocknet, um etwa 3 Mikrometer Trockendicke auf dem PET zu ergeben. Danach wurde das beschichtete PET in bestehende Rollen von handelsüblichem 4,25" breitem Thermomassentransferband (TMT) geschnitten. In die Bandrolle wurde auch ein Teilstück eines handelsüblichen farblosen TMT-Bands geschnitten, das im folgenden als "Vergleich" beschrieben ist. Aufgrund von quantitativer Analyse durch NMR enthält die thermoplastische Zusammensetzung des handelsüblichen farblosen TMT-Bands 72% PMMA und 28% BHT. Die GPC zeigt, daß 64% des PMMA ein Mw von 100.000 g/Mol bezogen auf Polystyrolstandards hat, 33% BHT und 2,8% einer Nebenkompente mit einem Nennmolekulargewicht von 880 g/Mol.

[0078] Die geschnittene Rolle wurde in einen Drucker Zebra 170xi gegeben, und die Druckerhelligkeitsein-

stellung ("Br") am Drucker wurde gemäß den Tabellen 4 und 5 eingestellt. Mit den farblosen Proben wurde sowohl nicht bebildertes Bahnenmaterial 3930 High Intensity Prismatic als auch die Blöcke von grünem, bebildertem Bahnenmaterial 3930 High Intensity Prismatic bedruckt. Die farblosen Proben wurden in einem Muster von 3,5 Quadrat-Inch großen Blöcken mit einem Spalt von 0,25 Inch zwischen den farblosen aufgedruckten Blöcken aufgedruckt.

[0079] Glanz, Helligkeit und Farbe wurden gemäß den folgenden Prüfverfahren gemessen:

Glanz

[0080] Der Glanz wurde bei einer 60°-Geometrie mit einem Instrument gemessen, das von BYK Gardner unter dem Handelsnamen "Micro-TRI-Gloss" zu beziehen ist. Dabei bedeutet "0", daß die lange Achse des Glanzmessers in Maschinenrichtung des Bahnenmaterials verlief, während "90" heißt, daß die lange Achse des Glanzmessers senkrecht zur Maschinenrichtung des Bahnenmaterials während der Messungen verlief.

Anfangshelligkeit und Helligkeitsretention

[0081] Die Helligkeit wurde mit einem Retroluminometer gemäß der Beschreibung in der US Defensive Publication T987003 mit einem Beobachtungswinkel von 0,2° und einem Eintrittswinkel von -4,0° gemessen. Dabei bezeichnen 0 und 90 die Orientierung des Bahnenmaterials bei Durchführung von Messungen. Mit 0 wird ausgedrückt, daß die Bahnrichtung des Bahnenmaterials 3930 High Intensity Prismatic im Meßverlauf zur Rückwand wies, und 90 bedeutet, daß die Bahnrichtung des Bahnenmaterials 3930 High Intensity Prismatic im Meßverlauf parallel zur Rückwand verlief.

Farbe

[0082] Die Farbe wurde mit einem Meßgerät HunterLab ColorFlex CX950 von Hunter Associates Laboratory, Inc., Reston, VA mit einer 0/45-Geometrie, D65/2° Beobachtungswinkel mit Hilfe einer Yxy-Farbskala und einer Portgröße von 1,25 Inch gemessen.

[0083] Tabelle 4 zeigt Datenmessungen an den farblosen aufgedruckten Blöcken über den grünen Blöcken auf Bahnenmaterial 3930 High Intensity Prismatic. Außerdem weist Tabelle 4 Datenmessungen für die "Kontrolle" auf, wobei "Kontrolle" einen benachbarten Bahnenmaterialabschnitt bezeichnet, der nur mit dem Grün durch Thermomassentransfer bedruckt wurde und dem daher die farblose, durch Thermomassentransfer aufgedruckte Schicht fehlte. Retroreflektierende Helligkeit und Glanz wurden mit Bahnenmaterialorientierungen von 0 und 90 gemessen, die Messungen von 0 und 90 wurden gemittelt, und der Retentionsprozentsatz von Probenhelligkeit und Glanz wurde berechnet. Die Berechnung des Retentionsprozentsatzes von Probenhelligkeit und Glanz erfolgte mit Hilfe des cpL-Werts des Vergleichs oder des Beispiels dividiert durch den cpL- oder Glanzwert der Kontrolle und anschließendes Multiplizieren mit 100. Angegeben sind auch die Yxy-Farbskalenwerte. Tabelle 5 zeigt die Messungen der retroreflektierenden Helligkeit an den farblosen aufgedruckten Blöcken über dem Bahnenmaterial 3930 High Intensity Prismatic in den nicht mit Grün bedruckten Flächen. Ziel ist ein Prozentsatz von farblos zu Kontrolle von 100, was bedeutet, daß die Helligkeit eines farbigen Bilds nicht durch das Vorhandensein der farblosen Schicht beeinträchtigt ist, die über der farbigen Schicht aufgedruckt ist.

Tabelle 4

	Br	cpL				Glanz				Farbe		
		0	90	Mittel	%	0	90	Mittel	%	Y	x	y
Vergleich	28	47,2	45,3	46,3	60	72,1	69	70,6	90,1	7,52	0,13 28	0,41 9
Kontrolle	25	72,1	80,9	76,5		79,1	77,5	78,3		7,45	0,13 21	0,41 74
Bsp. 1	26	65,6	58,7	62,2	88	80,6	80,8	80,7	100,9	7,72	0,13 38	0,42 03
Kontrolle	25	71	69,9	70,5		82	78	80,0		7,63	0,13 36	0,41 77
Bsp. 2	20	52,4	60,8	56,6	86	77	75,4	76,2	96,0	7,73	0,13 49	0,41 89
Kontrolle	25	62,2	69,1	65,7		81	77,7	79,4		7,57	0,13 22	0,41 73
Bsp. 3	28	63	71,3	67,2	97	80,6	79,8	80,2	102,0	7,66	0,13 13	0,42 13
Kontrolle	25	77,4	61,2	69,3		80,3	77	78,7		7,49	0,13 11	0,42 01
Bsp. 4	28	52,8	55,6	54,2	79	73,6	75,9	74,8	93,2	7,61	0,13 19	0,42
Kontrolle	25	70,2	67,4	68,8		80,1	80,3	80,2		7,54	0,13 18	0,41 76
Bsp. 5	26	57,6	62,7	60,2	85	79,1	75,6	77,4	96,5	7,59	0,13 23	0,42 02
Kontrolle	25	60,6	80,8	70,7		80,3	80	80,2		7,58	0,13 18	0,42
Bsp. 6	24	58,6	67,3	63,0	94	79	78,6	78,8	101,9	7,56	0,13 3	0,41 86
Kontrolle	25	64	70,5	67,3		79	75,7	77,4		7,57	0,13 21	0,41 63

[0084] Aus den Daten in Tabelle 4 geht hervor, daß Bahnenmaterial, das mit der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung bedruckt wurde, gegenüber dem Vergleich Verbesserungen in retroreflektierter Helligkeit und Glanz zeigte. Außerdem zeigen die Daten, daß das Vorhandensein der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung nicht wesentlich die Farbeigenschaften der farbigen bedruckten Fläche beeinträchtigt.

Tabelle 5

	Br	cpl			
		0	90	Mittel	
Vergleich	28	370	305	337,5	50
Kontrolle	25	656	681	668,5	
Beispiel 1	26	453	515	484,0	78
Kontrolle	25	535	705	620,0	
Beispiel 2	20	336	332	334,0	61
Kontrolle	25	537	567	552,0	
Beispiel 3	28	292	340	316,0	51
Kontrolle	25	533	700	616,5	
Beispiel 4	28	430	470	450,0	81
Kontrolle	25	583	527	555,0	
Beispiel 5	26	340	433	386,5	62
Kontrolle	25	690	555	622,5	
Beispiel 6	24	454	428	441,0	71
Kontrolle	25	570	665	617,5	

[0085] Die Daten in Tabelle 5 zeigen, daß Bahnenmaterial, das mit der farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung der Beispiele 1, 4 und 6 bedruckt wurde, gegenüber dem Vergleich verbesserte retroreflektierte Helligkeit zeigte. Die Beispiele 2, 3 und 5 sind weniger bevorzugte farblose thermomassentransferierte Zusammensetzungen für retroreflektierendes Bahnenmaterial 3930 High Intensity Prismatic.

Zusammenfassung

Farblose Thermomassentransferzusammensetzungen und -artikel

[0086] Beschrieben werden retroreflektierende Bahnenmaterialartikel mit einem farblosen thermomassentransferierten Bild, Verfahren zum Thermomassentransferbedrucken von Substraten, z. B. Polymerfilmen, mit einer farblosen thermomassentransferierbaren Zusammensetzung und Thermomassentransfer-Bandartikel mit einer farblosen thermomassentransferierbaren Zusammensetzung. Die Thermomassentransferzusammensetzung weist eine homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung mit mindestens einem Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten auf, die bei Umgebungstemperatur opak sind.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 95/12515 [\[0002\]](#)
- WO 94/19769 [\[0006\]](#)
- US 5508105 A [\[0006\]](#)
- US 6730376 A [\[0007\]](#)
- US 6726982 A [\[0008\]](#)
- US 6190757 A [\[0009\]](#)
- US 4664966 A [\[0028\]](#)
- US 4983436 A [\[0028\]](#)
- US 3712706 A [\[0029\]](#)
- US 4243618 A [\[0029\]](#)
- US 4349598 A [\[0029\]](#)
- US 4588258 A [\[0029\]](#)
- US 4775219 A [\[0029\]](#)
- US 4895428 A [\[0029\]](#)
- US 20060007542 [\[0029\]](#)
- US 4025159 A [\[0029\]](#)
- US 5721086 A [\[0032\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- ASTM D4956-05 [\[0035\]](#)
- ASTM-D4956-05 [\[0035\]](#)

Patentansprüche

1. Retroreflektierendes Bahnenmaterial mit einer Sichtfläche und einer Nichtsichtfläche sowie einer farblosen thermomassentransferierten Zusammensetzung, die auf der Sichtfläche angeordnet ist, wobei die Zusammensetzung eine homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung mit mindestens einem Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten aufweist, die bei Umgebungstemperatur opak sind.
2. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei die thermoplastische Zusammensetzung unter 3 Gew.-% Material aufweist, das aus anorganischen Füllstoffen, Wachsen, kristallinen Polymeren und deren Kombinationen ausgewählt ist.
3. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei die thermomassentransferierte Zusammensetzung einen Prozentsatz des maximalen diffusen Lichttransmissionsgrads zum gesamten Lichttransmissionsgrad unter 50 hat.
4. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei die thermoplastische Zusammensetzung wachsfrei ist.
5. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei die thermotransferierte Zusammensetzung auf einer freiliegenden Oberfläche des retroreflektierenden Bahnenmaterials vorgesehen ist.
6. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei eine farbige thermotransferierte Zusammensetzung zwischen dem retroreflektierenden Bahnenmaterial und der farblosen thermotransferierten Zusammensetzung vorgesehen ist.
7. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei die thermoplastische Zusammensetzung ein oder mehrere Acrylharze in einer Menge von mindestens 50 Gew.-% aufweist.
8. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 7, wobei mindestens eines der Acrylharze ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 80.000 g/Mol aufweist.
9. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 7, wobei die thermoplastische Zusammensetzung bis etwa 50 Gew.-% eines modifizierenden Polymers aufweist.
10. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 9, wobei das modifizierende Polymer aus einem Acrylharz, einem Polyvinylharz, einem Polyester, einem Polyurethan und deren Mischungen ausgewählt ist.
11. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 10, wobei das modifizierende Polymer Polyvinyl ist.
12. Retroreflektierendes Bahnenmaterial nach Anspruch 1, wobei die farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung eine Dicke im Bereich von etwa 1 bis 10 Mikrometern hat.
13. Artikel mit einem Polymerfilm, der mindestens eine Sichtfläche und eine farblose thermomassentransferierte Zusammensetzung aufweist, die auf der Sichtfläche angeordnet ist, wobei die Zusammensetzung eine homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung mit mindestens einem Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten aufweist, die bei Umgebungstemperatur opak sind.
14. Thermomassentransfer-Bandartikel mit einem Träger und einer farblosen homogenen reaktionsunfähigen thermoplastischen Zusammensetzung, die mindestens ein Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten aufweist, die bei Umgebungstemperatur opak sind.
15. Thermomassentransferierbarer Bandartikel nach Anspruch 14, ferner mit einer farbigen thermomassentransferierbaren Zusammensetzung, die zwischen der farblosen Zusammensetzung und dem Träger angeordnet ist.
16. Verfahren zum Bebildern eines Artikels mit:
Bereitstellen eines Polymerfilmartikels mit mindestens einer Sichtfläche; und
Thermomassentransferbedrucken der Sichtfläche des Artikels mit dem Band nach Anspruch 14.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Artikel retroreflektierendes Bahnenmaterial ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, ferner mit Thermomassentransferbedrucken der Sichtfläche mit einer farbigen thermoplastischen Zusammensetzung.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die farblose homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung auf der Oberfläche des Artikels vorgesehen wird und die farbige thermoplastische Zusammensetzung zwischen der farblosen Oberflächenschicht und dem Film liegt.

20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die farblose homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung auf dem Film als Grundierung vorgesehen wird und die farbige thermoplastische Zusammensetzung auf die farblose Grundierung aufgedruckt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die farbige thermoplastische Zusammensetzung eine homogene reaktionsunfähige thermoplastische Zusammensetzung mit mindestens einem Acrylharz und unter 3 Gew.-% Komponenten aufweist, die bei Umgebungstemperatur opak sind.

22. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die farbige und farblose homogene thermoplastische Zusammensetzung nacheinander aufgedruckt werden.

23. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die farbige und farblose thermoplastische Zusammensetzung gleichzeitig aufgedruckt werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

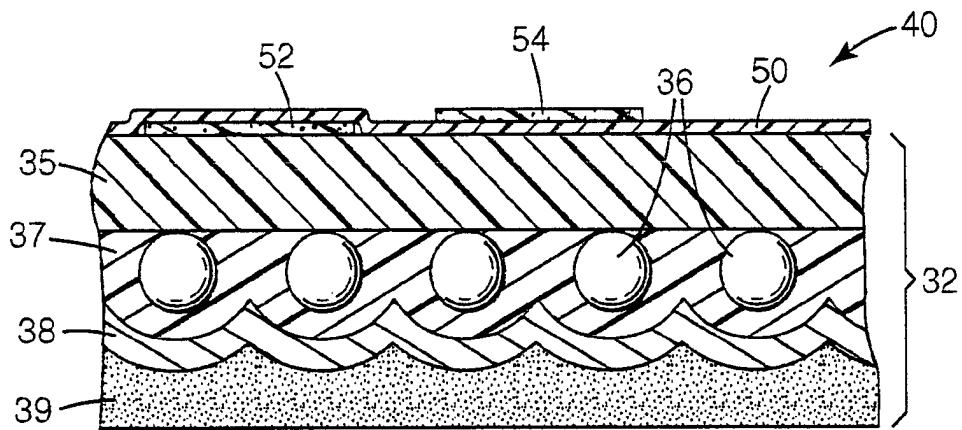


Fig. 1

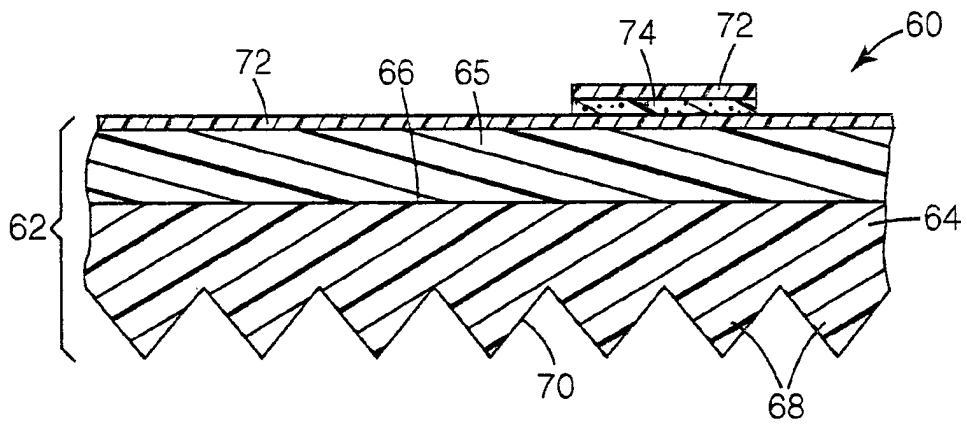


Fig. 2