

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 221**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00** (2006.01)  
**C09D 5/33** (2006.01)  
**C09D 5/02** (2006.01)  
**C09D 7/40** (2008.01)  
**C09D 7/43** (2008.01)  
**C09D 7/61** (2008.01)  
**C09D 7/62** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2020 PCT/EP2020/082283**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2021 WO21099270**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2020 E 20804289 (5)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023 EP 4061888**

54 Título: **Composición de gel pseudoplástico acuoso retrorreflectante para pulverización industrial**

30 Prioridad:

**18.11.2019 EP 19209807**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.04.2024**

73 Titular/es:

**INK INVENT IP B.V. (100.0%)  
Twentehaven 5  
3433 PT Nieuwegein, NL**

72 Inventor/es:

**KNOOTE, JACQUES ARTHUR;  
MIJNEN, PAUL WILLEM;  
KERRES, HARALD PAUL;  
MUIS, PHILIPPUS JACOB y  
KNOOTE, MENNO ARTHUR**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 965 221 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de gel pseudoplástico acuoso retrorreflectante para pulverización industrial

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a una composición de gel pseudoplástico acuoso y a métodos para su preparación. La invención se refiere además a un proceso para recubrir un sustrato con una capa retrorreflectante usando dicha composición de gel pseudoplástico acuoso y a sustratos recubiertos con una capa retrorreflectante que puede obtenerse mediante dicho proceso.

**Antecedentes de la invención**

Las pinturas, tintas y recubrimientos retrorreflectantes se utilizan en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, para mejorar la visibilidad de señales de tráfico, señalizadores de carriles, textiles, coches, etc., en condiciones de oscuridad. Las pinturas, tintas y recubrimientos se dotan normalmente de propiedades retrorreflectantes mediante la adición de perlas de vidrio esféricas que tienen un índice de refracción específico. La retrorreflexión se produce por la acción en tándem de la refracción de la luz incidente a través de la superficie superior de una perla de vidrio esférica, la reflexión interna desde la superficie lateral inferior de la perla de vidrio esférica y la posterior refracción de la luz a medida que sale de la superficie superior de la perla de vidrio esférica, que se desplaza de vuelta a la dirección desde la que procedía la luz incidente.

El documento WO 2004/017104 A2 describe composiciones retrorreflectantes que comprenden microesferas retrorreflectantes, un sistema aglutinante y una mezcla tixotrópica que comprende al menos dos agentes tixotrópicos en una cantidad de desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 5 % en peso, basado en la composición retrorreflectante. La composición puede comprender agua. Las composiciones retrorreflectantes están destinadas a usarse como pinturas, tintas y recubrimientos y se aplican a un sustrato usando aplicadores de aerosoles con un propelente. La tabla 1 del documento WO 2004/017104A2 describe cantidades típicas y preferidas de las clases de componentes en las composiciones. El ejemplo 1 del documento WO 2004/017104A2 describe una composición en donde el disolvente es una nafta alifática o aromática no definida, los gránulos de resina sólida son de un tipo acrílico no definido, el primer tixotropo es de un tipo de poliurea no definido, y el segundo tixotropo es de un complejo de sulfonato de calcio no definido. La viscosidad acompañante de la composición del ejemplo 1, medida con el husillo n.º 3 de Brookfield a 25 °C estaría entre 9000 y 30000 cps a 0,5 rpm y entre 600 y 1900 cps a 20 rpm.

El documento WO01/16223A1 se refiere a tintas retrorreflectantes para imprimir en textiles. El ejemplo único del documento WO01/16223A1 describe una tinta de serigrafía. Esta tinta de serigrafía consiste en:

- 3 partes de base 409 AG Reflective Clear LF (que comprende agua y perlas de vidrio esféricas y un material de matriz);
- 1 parte de agente de unión y de acabado Grancill PWX (que comprende agua como componente volátil); y
- 2 en volumen de agente reticulante CX100, basado en el volumen combinado de base 4409 AG Reflective Clear LF y Grancill PWX.

Se describe que la viscosidad de la base 409 AG Reflective Clear LF es de aproximadamente 0,090 a 0,110 centistokes. La viscosidad cinemática  $v$  [cSt] está relacionada con la viscosidad dinámica  $\mu$  [Pa·s] de la siguiente manera:

$$v[\text{cSt}] = 1,10^{+6} \mu[\text{Pa} \cdot \text{s}] * \rho[\text{kg}/\text{m}^3]$$

Dada una estimación realista de la densidad  $\rho$  de la base 409 AG Reflective Clear LF de 1300 g/m<sup>3</sup>, la viscosidad dinámica  $\mu$  de la base 409 AG Reflective Clear LF es de entre 0,12 y 0,14 mPas. Como apreciará el experto en la técnica, una viscosidad que es más de 7 veces menor que la del agua simplemente no es posible para una mezcla de agua, (una cantidad considerable de) perlas de vidrio, agente aglutinante, agente de acabado y componentes volátiles adicionales. La viscosidad de la tinta de serigrafía final no se describe en el ejemplo del documento WO01/16223A1. La serigrafía es una técnica de impresión en donde se utiliza una malla para transferir tinta tipo pasta sobre un sustrato, salvo en áreas hechas impermeables a la tinta mediante un patrón de bloqueo. Una cuchilla o rasqueta se mueve a través de la pantalla para llenar las aberturas de malla abierta con tinta, y una carrera inversa hace que la pantalla toque el sustrato momentáneamente a lo largo de una línea de contacto. Esto hace que la tinta humedezca el sustrato y se extrae de las aberturas de malla cuando la pantalla vuelve a pasar después de que haya pasado la cuchilla. Como es generalmente conocido por el experto en el campo de la impresión, las características reológicas de las tintas y tintas de serigrafía para pulverización profesional o industrial (alta velocidad) son fundamentalmente diferentes debido a las distintas técnicas utilizadas para aplicarlas a un sustrato. Las tintas de serigrafía no son adecuadas para la pulverización profesional o industrial (alta velocidad).

El documento WO00/42113A1 se refiere a tintas retrorreflectantes que comprenden microperlas en un medio portador líquido. El medio portador líquido puede ser agua. Las tintas están destinadas a serigrafía sobre textiles. El documento WO00/42113A1 describe que la viscosidad de una tinta de serigrafía es de 10 a 30 Pa·s a temperatura ambiente tal como se mide con un viscosímetro Brookfield usando un husillo n.º 5 que gira a 10 rpm. Las tintas descritas en las tablas 1-4 y 6 comprenden agua, un agente espesante y perlas de vidrio. Las viscosidades están entre 12,3 y 32 Pa·s a temperatura ambiente tal como se mide con un viscosímetro Brookfield usando un husillo n.º 5 que gira a 10 rpm. Tal como se ha explicado anteriormente en el contexto del documento WO01/16223A1, es generalmente conocido por el experto en el campo de la impresión, las características reológicas de las tintas y tintas de serigrafía para pulverización profesional o industrial (alta velocidad) son fundamentalmente diferentes debido a las técnicas fundamentalmente diferentes utilizadas para aplicarlas a un sustrato.

El desarrollo de composiciones retrorreflectantes que tienen una buena estabilidad y capacidad de pulverización es un desafío porque los modificadores de la reología necesarios para mantener las partículas retrorreflectantes, tales como perlas de vidrio esféricas, que tienen normalmente una densidad que es sustancialmente mayor que la del portador de fluido distribuido homogéneamente a través del portador de fluido, generalmente afectan negativamente al comportamiento reológico durante la pulverización.

Existe la necesidad de tintas, recubrimientos y pinturas retrorreflectantes que sean estables en el estante y que todavía puedan aplicarse fácilmente a una variedad de sustratos, preferiblemente usando pulverización profesional o industrial (alta velocidad), lo que da como resultado capas o recubrimientos retrorreflectantes con buena calidad.

Por consiguiente, es un objeto de la invención proporcionar composiciones retrorreflectantes acuosas que puedan aplicarse de manera profesional o industrial, como pintura, tinta o recubrimiento, a una variedad de sustratos, en donde dichas composiciones retrorreflectantes acuosas pueden aplicarse al sustrato mediante pulverización, tal como pulverización profesional o industrial (alta velocidad), y en donde dichas composiciones retrorreflectantes acuosas tienen una estabilidad o vida útil suficiente.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar composiciones retrorreflectantes acuosas que puedan aplicarse de manera profesional o industrial, como pintura, tinta o recubrimiento, a una variedad de sustratos mediante pulverización, tal como pulverización profesional o industrial (alta velocidad), dando como resultado una calidad de impresión o recubrimiento buena o mejorada, tal como una homogeneidad buena o mejorada de la capa y la retrorreflectividad en ángulos amplios, y preferiblemente una lisura y capacidad de limpieza buenas o mejoradas de la capa.

### Resumen de la invención

Los inventores han establecido inesperadamente que uno o más de los objetivos pueden cumplirse mediante el uso de una composición retrorreflectante acuosa que es una composición de gel pseudoplástico acuoso, que tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 200 Pas y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 10 y 1000 veces menor que la primera viscosidad.

Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se refiere a una composición de gel pseudoplástico acuoso, preferiblemente para pulverización profesional o industrial (alta velocidad) que tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 200 Pas y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 10 y 1000 veces menor que la primera viscosidad, en donde el gel pseudoplástico acuoso consiste en, basado en el peso total de la composición:

- 15-60 % en peso de agua;
- 20-60 % en peso de perlas de vidrio esféricas que tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, entre 5 y 150  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 20 y 150  $\mu\text{m}$ , y un índice de refracción, medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, entre 1,8 y 2,8, en donde opcionalmente al menos parte de las perlas de vidrio esféricas se recubren de manera hemiesférica con un recubrimiento reflectante de luz;
- 0,15-1,5 % en peso de un espesante; y
- 0-50 % en peso de uno o más componentes adicionales;

en donde la viscosidad se mide con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C.

Los inventores han establecido que esta composición de gel pseudoplástico acuoso puede aplicarse, por ejemplo, usando pulverización industrial de alta velocidad, a diversos sustratos dando como resultado capas de recubrimiento retrorreflectantes con excelente calidad de impresión o recubrimiento, tal como homogeneidad y retrorreflectividad en ángulos amplios. Si el recubrimiento retrorreflectante está provisto de una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales, puede obtenerse una capa retrorreflectante con elevada lisura y buena capacidad de limpieza.

Inesperadamente, estos resultados también pueden obtenerse cuando la composición de gel pseudoplástico acuoso se aplica a la superficie de un sustrato que se coloca verticalmente.

5 En un segundo aspecto, se proporciona un proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso como se define en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

(i) añadir agua, las perlas de vidrio esféricas tal como se definen en el presente documento, el espesante tal como se define en el presente documento y el uno o más componentes opcionales tal como se definen en el presente documento a un recipiente;

10 (ii) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos; y

15 (iii) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11.

En un tercer aspecto, se proporciona un proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

20 (i) añadir agua, las perlas de vidrio esféricas tal como se definen en el presente documento, al menos parte del espesante tal como se define en el presente documento y opcionalmente parte del uno o más componentes opcionales tal como se definen en el presente documento a un recipiente;

25 (ii) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos;

(iii) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11;

30 (iv) añadir al menos parte del uno o más componentes adicionales tal como se definen en el presente documento a la composición obtenida en la etapa (ii) o (iii), añadir opcionalmente parte del espesante tal como se define en el presente documento y opcionalmente añadir agua;

35 (v) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (iv), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos; y

(vi) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (v), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11.

40 En un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

45 (i) añadir agua, las perlas de vidrio esféricas tal como se definen en el presente documento, al menos parte del espesante tal como se define en el presente documento y opcionalmente parte del uno o más componentes opcionales tal como se definen en el presente documento a un recipiente;

50 (ii) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 5 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos, para obtener una composición intermedia de gel pseudoplástico acuoso que tiene la composición y propiedades de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento;

(iii) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11;

55 (iv) añadir al menos parte del uno o más componentes adicionales tal como se definen en el presente documento a la composición intermedia de gel pseudoplástico acuoso obtenida en la etapa (ii) o (iii), añadir opcionalmente parte del espesante tal como se define en el presente documento y opcionalmente añadir agua;

60 (v) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (iv), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos, para obtener la composición de gel pseudoplástico acuoso; y

(vi) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (v), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11.

65

En un quinto aspecto, la invención se refiere a un proceso para recubrir un sustrato con una capa retrorreflectante, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- 5 a) proporcionar un sustrato;
- b) aplicar opcionalmente una capa de imprimación al sustrato de la etapa (a);
- 10 c) pulverizar la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento sobre el sustrato de la etapa (a) o sobre el sustrato imprimado de la etapa (b) para proporcionar un sustrato recubierto con una capa retrorreflectante;
- d) secar opcionalmente el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (c); y
- 15 e) recubrir opcionalmente el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (c) o el sustrato seco recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (d) con una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales seguido de secado o curado.

En un sexto aspecto, la invención se refiere a sustratos recubiertos con una capa retrorreflectante que puede obtenerse mediante el proceso para recubrir un sustrato tal como se define en el presente documento.

20 **Definiciones**

El término “*gel pseudoplástico*” tal como se usa en el presente documento se refiere a geles que presentan un comportamiento de adelgazamiento por cizalladura y que no tienen límite de elasticidad.

25 El término “*comportamiento de adelgazamiento por cizalladura*” en el contexto del gel pseudoplástico de la presente invención se refiere a una reducción de la viscosidad cuando el gel pseudoplástico, inicialmente en una situación estática, se somete a una velocidad de cizalladura.

30 El término “*tan (δ)*”, en donde δ es el desplazamiento de fase, definido por la razón  $G''/G'$ , como se conoce comúnmente en el campo de la reología.  $G''$  representa el módulo de pérdida y caracteriza el carácter viscoso o el comportamiento similar a un líquido de la muestra.  $G'$  representa el módulo de almacenamiento y caracteriza el carácter elástico o el comportamiento similar a un sólido de la muestra. Si una muestra un comportamiento puramente viscoso y no hay un comportamiento elástico,  $\delta = 90^\circ$ ,  $G'=0$  y  $\tan(\delta) = \infty$ . Si una muestra un comportamiento puramente elástico y no hay un comportamiento viscoso,  $\delta = 0^\circ$ ,  $G'' = 0$  y  $\tan(\delta) = 0$ . Si la muestra tiene un desplazamiento de fase distinto de cero δ de menos de 45°,  $\tan(\delta)$  es inferior a 1,  $G'$  es mayor que  $G''$  y la muestra muestra un comportamiento similar a un gel en el sentido de que el comportamiento elástico domina al comportamiento viscoso.

40 **Breve descripción de las figuras**

La Figura 1 representa un perfil de viscosidad frente a velocidad de cizalladura de composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la invención.

45 La Figura 2 representa el comportamiento tixotrópico de las composiciones de gel pseudoplástico acuoso de la Figura 1.

La Figura 3 representa perfiles de  $\tan(\delta)$  en función de la frecuencia oscilatoria de composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la invención.

50 **Descripción detallada**

En un primer aspecto, la invención se refiere a una composición de gel pseudoplástico acuoso, preferiblemente para pulverización profesional o industrial (alta velocidad) que tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 200 Pa·s y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 10 y 1000 veces menor que la primera viscosidad, en donde el gel pseudoplástico acuoso consiste en, basado en el peso total de la composición:

- 15-60 % en peso de agua;
- 60 • 20-60 % en peso de perlas de vidrio esféricas que tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, entre 5 y 150 μm, preferiblemente entre 20 y 150 μm, y un índice de refracción, medido a una longitud de onda λ de 589 nm, entre 1,8 y 2,8, en donde opcionalmente al menos parte de las perlas de vidrio esféricas se recubren de manera hemiesférica con un recubrimiento reflectante de luz;
- 65 • 0,15-1,5 % en peso de un espesante; y

- 0-50 % en peso de uno o más componentes adicionales;

en donde la viscosidad se mide con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C.

5 En realizaciones preferidas, la composición de gel pseudoplástico acuoso es estable durante al menos 1 día, más preferiblemente al menos 2 días, al menos 5 días, al menos 10 días, al menos 1 mes, al menos 2 meses, al menos 6 meses, al menos 1 año, al menos 2 años, en donde la composición se considera estable si tras la inspección visual y táctil no puede observarse ninguna sedimentación, ninguna sinéresis y ninguna separación.

10 La composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento preferiblemente es una tinta, una pintura o una formulación de recubrimiento.

15 Perlas de vidrio esféricas

Tal como se definió anteriormente en el presente documento, el índice de refracción de las perlas de vidrio esféricas, medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, está entre 1,8 y 2,8.

20 El término “*vidrio*” en “*perlas de vidrio esféricas*” tal como se usa en el presente documento se refiere a un material sólido amorfo y transparente no cristalino hecho de óxidos. El índice de refracción de las perlas de vidrio esféricas está estrechamente relacionado con la densidad del vidrio, aunque la relación no es lineal. Debido a la naturaleza del vidrio, la densidad es aproximadamente una función aditiva de su composición. Las densidades de perlas de vidrio esféricas que tienen índices de refracción entre 1,5 y 2,8 normalmente varían entre 2,5 y 4,5 g/cm<sup>3</sup>.

25 Los óxidos que pueden usarse en vidrio son óxidos de silicio, boro, aluminio, sodio, bario, vanadio, titanio, lantano, estroncio, zirconio, potasio, magnesio, hierro, calcio, zinc, litio, bario y plomo. Las perlas de vidrio esféricas pueden comprender, por ejemplo, diferentes combinaciones de sílice (SiO<sub>2</sub>), óxido bórico (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), trióxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de germanio (GeO<sub>2</sub>), óxido de calcio (CaO), óxido de sodio (Na<sub>2</sub>O), óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de potasio (K<sub>2</sub>O), óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de plomo (PbO), óxido de bario (BaO), titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de litio (Li<sub>2</sub>O), óxido de estroncio (SrO), óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>). La sílice y el óxido bórico son generalmente los que tienen menor densidad. Por tanto, los vidrios que contienen grandes porcentajes en peso de estos óxidos dan como resultado, por tanto, perlas de vidrio con bajos índices de refracción. Los índices de refracción pueden aumentarse añadiendo óxidos con pesos moleculares más altos.

35 Preferentemente, las perlas de vidrio esféricas no comprenden PbO.

40 En el documento WO 2014/109564A1 se describen perlas de vidrio que tienen índices de refracción en el intervalo de 1,5-2,51 y su composición en cuanto a óxidos, que se incorporan como referencia en su totalidad. En el documento US4.082.427 se describen perlas de vidrio transparentes libres de PbO con índices de refracción superiores a 2,15, que se incorporan en el presente documento como referencia en su totalidad.

45 Las perlas de vidrio esféricas pueden ser perlas de vidrio esféricas coloreadas siempre que permanezcan transparentes. Tanto las perlas de vidrio esféricas coloreadas fabricadas a partir de vidrio transparente coloreado como las perlas de vidrio esféricas dotadas de un recubrimiento coloreado transparente concéntrico están abarcadas por la invención. El color puede ser el color natural provocado por la composición de los óxidos o puede elegirse deliberadamente añadiendo componentes que tengan un color específico. En el documento WO 2014/109564A1 se describen perlas de vidrio coloreadas que tienen altos índices de refracción y alta transparencia.

50 Por consiguiente, en una realización, al menos parte de las perlas de vidrio esféricas son perlas de vidrio esféricas hechas de vidrio transparente coloreado y/o al menos parte de las perlas de vidrio esféricas está dotada de un recubrimiento coloreado transparente concéntrico.

55 Las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser. Por consiguiente, la mediana de diámetro de partícula D50 es una mediana de volumen, basada en una distribución de volumen. La mediana de diámetro de partícula D50 es el diámetro donde la mitad de la población de perlas de vidrio esféricas se encuentra por debajo. Esta mediana de diámetro de partícula en volumen a menudo se denomina en la técnica Dv50 o D<sub>v0,5</sub>.

60 En una realización preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 25 y 100  $\mu$ m, preferiblemente entre 30 y 75  $\mu$ m, más preferiblemente entre 35 y 50  $\mu$ m.

65 En otra realización preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 5 y 100  $\mu$ m, tal como entre 5 y 75  $\mu$ m, entre 5 y 50  $\mu$ m, entre 5 y 45  $\mu$ m, entre 5 y 40  $\mu$ m o entre 5 y 35  $\mu$ m.

En aún otra realización preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 25 y 150 μm, tal como entre 50 y 150 μm, entre 75 y 150 μm, entre 100 y 150 μm, entre 110 y 150 μm o entre 115 y 150 μm.

Los diámetros D10 y D90 a menudo se denominan en la técnica como Dv10 o D<sub>v0,1</sub> y Dv90 o D<sub>v0,9</sub>, respectivamente. El diámetro D10 es el diámetro donde el 10 % de la población de perlas de vidrio esféricas se encuentra por debajo. De manera similar, el diámetro D90 es el diámetro donde el 90 % de la población de perlas de vidrio esféricas se encuentra por debajo.

La amplitud, tal como se mide por difracción láser, de la distribución del tamaño de partícula de las perlas de vidrio esféricas se define por:

$$Amplitud = \frac{D90 - D10}{D50}$$

En todavía otras realizaciones preferidas adicionales, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 25 y 100 μm y una amplitud de entre 0 y 1, preferiblemente entre 0 y 0,7, más preferiblemente entre 0 y 0,5, todavía más preferiblemente entre 0 y 0,2, incluso más preferiblemente entre 0 y 0,1. En una realización más preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 30 y 75 μm y una amplitud de entre 0 y 1, preferiblemente entre 0 y 0,7, más preferiblemente entre 0 y 0,5, todavía más preferiblemente entre 0 y 0,2, incluso más preferiblemente entre 0 y 0,1. En una realización todavía más preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 35 y 50 μm y una amplitud de entre 0 y 1, preferiblemente entre 0 y 0,7, más preferiblemente entre 0 y 0,5, todavía más preferiblemente entre 0 y 0,2, incluso más preferiblemente entre 0 y 0,1.

En otra realización más preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 5 y 35 μm y una amplitud de entre 0 y 2, tal como entre 0 y 1,8, entre 0 y 1,5, entre 0 y 1,25 y entre 0 y 1, o tal como entre 0,5 y 2, entre 1 y 2 y entre 1,25 y 2.

En otra realización todavía más preferida, las perlas de vidrio esféricas tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, de entre 10 y 25 μm y una amplitud de entre 0 y 2, tal como entre 0 y 1,8, entre 0 y 1,5, entre 0 y 1,25 y entre 0 y 1, o tal como entre 0,5 y 2, entre 1 y 2 y entre 1,25 y 2.

Tal como apreciarán los expertos en la técnica, *amplitud* = 0 corresponde a perlas de vidrio esféricas monodispersas.

En una realización preferida, al menos parte de las perlas de vidrio esféricas se recubre de manera hemiesférica con un recubrimiento reflectante de luz. Un ejemplo es un recubrimiento de aluminio hemisférico. Aunque esto es posible, no es esencial proporcionar los efectos tal como se describen en el presente documento. Por consiguiente, en una realización, las perlas de vidrio esféricas no se recubren de manera hemiesférica con un recubrimiento reflectante de luz.

En una realización preferida, la cantidad de perlas de vidrio esféricas es del 25-55 % en peso, más preferiblemente el 26-52 % en peso, incluso más preferiblemente el 27-50 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.

En las realizaciones, la cantidad de perlas de vidrio esféricas es del 20-55 % en peso, el 20-50 % en peso, el 20-45 % en peso, el 20-40 % en peso, el 20-35 % en peso, el 20-30 % en peso o el 20-25 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.

En otras realizaciones, la cantidad de perlas de vidrio esféricas es del 22-60 % en peso, el 25-60 % en peso, el 30-60 % en peso, el 35-60 % en peso, el 40-60 % en peso, el 45-60 % en peso, el 50-60 % en peso o el 55-60 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.

La aplicación particular de la composición de gel pseudoplástico acuoso determina el índice de refracción óptimo de las perlas de vidrio esféricas. Si la composición va a aplicarse en un entorno seco o sobre un sustrato que es para mostrar retrorreflectividad en condiciones secas y en donde la capa aplicada de perlas de vidrio esféricas retrorreflectantes no está recubierta por una capa adicional, el índice de refracción de las perlas de vidrio esféricas, medido a una longitud de onda λ de 589 nm, puede ser de entre 1,8 y 2,8.

En una realización, la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento comprende perlas de vidrio esféricas que tienen un índice de refracción, medido a una longitud de onda λ de 589 nm, de entre 1,8 y 2,0.

Si, por otro lado, la composición va a aplicarse en un entorno húmedo o sobre un sustrato que es para mostrar retrorreflectividad en condiciones húmedas o la capa aplicada de perlas de vidrio esféricas retrorreflectantes está recubierta por una o más capas transparentes adicionales, el índice de refracción de las perlas de vidrio esféricas, medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, preferiblemente está entre 2,0 y 2,8, más preferiblemente entre 2,2 y 2,4.

5 Las composiciones que deben mostrar retrorreflectividad en condiciones tanto secas como húmedas y en donde la capa aplicada de perlas de vidrio esféricas retrorreflectantes está recubierta o no recubierta por una o más capas transparentes adicionales puede comprender diferentes tipos de perlas de vidrio que tienen diferentes índices de refracción y opcionalmente tamaños diferentes. En una realización, la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento comprende perlas de vidrio esféricas que tienen un índice de refracción, medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, de entre 2,0 y 2,8, preferiblemente entre 2,2 y 2,4.

10

En otra realización, la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento comprende al menos dos tipos de perlas de vidrio esféricas en donde al menos un tipo de perlas de vidrio esféricas tiene un índice de refracción medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, de entre 1,8 e inferior a 2,0 y al menos un tipo adicional de perlas de vidrio esféricas tiene un índice de refracción medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, de entre 2,0 y 2,8.

15

#### Espesante

La composición de gel pseudoplástico acuoso comprende un espesante. Sin querer restringirse a la teoría, se cree que el espesante limita o impide la decantación y/o sedimentación de las perlas de vidrio esféricas y opcionalmente de materia particulada adicional en la composición de gel pseudoplástico acuoso. Además, de nuevo sin querer restringirse a la teoría, se cree que el espesante proporciona la composición de gel con comportamiento de adelgazamiento por cizalladura.

20

En las realizaciones, el espesante abarca mezclas de diferentes espesantes. En realizaciones preferidas, el espesante consiste en un único espesante.

25

Un grupo preferido de espesantes son los polímeros de ASE (emulsión hinchable alcalina; estos polímeros se producen usando polimerización en emulsión). Los polímeros de ASE se basan en un equilibrio de monómeros de ácido (met)acrílico hidrófilos y monómeros de éster de (met)acrilato hidrófobos y pueden suministrarse a sólidos de alto volumen en forma líquida. Los polímeros de ASE dependen de un cambio de pH bajo a alto (neutralización) para desencadenar el espesamiento. El "desencadenante" se incorpora al polímero creando una razón de aproximadamente 50:50 de ácido (met)acrílico, que es soluble en agua y un éster de (met)acrilato, que no es soluble en agua. Cuando el ácido no se neutraliza (pH bajo), el polímero es insoluble en agua y no se espesa. Cuando el ácido se neutraliza completamente (pH alto), el polímero se vuelve soluble y se espesa. Los polímeros de ASE se suministran a pH bajo (<5) y mantienen una viscosidad baja tal como se suministra (<100 cP) a sólidos de hasta el 35 %. Cuando se somete a un pH de aproximadamente 7 o superior, los polímeros de ASE solubilizan, hinchan y espesan la composición a través de la exclusión por volumen. El grado de espesamiento puede estar relacionado con el peso molecular del polímero. Debido a que su rendimiento depende de la absorción de agua e hinchamiento, los polímeros de ASE tienden a ser muy altos en peso molecular, lo que les permite espesar de manera eficiente. Los perfiles de reología de los polímeros de ASE crean normalmente adelgazamiento por cizalladura abrupto (pseudoplástico) y, por tanto, los polímeros de ASE son adecuados para crear una alta viscosidad a velocidades de cizalladura muy bajas.

30

35

40

En una realización, los monómeros hidrófilos del polímero de ASE se eligen del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido maleico y combinaciones de los mismos.

45

En otra realización, los monómeros hidrófobos del polímero de ASE se eligen del grupo que consiste en los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, en particular de acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

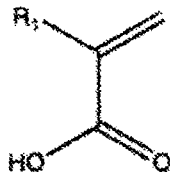
50

En otra realización preferida más, los monómeros hidrófilos del polímero de ASE se eligen del grupo que consiste en ácido (met)acrílico, ácido maleico y combinaciones de los mismos y los monómeros hidrófobos del polímero de ASE se eligen del grupo que consiste en los ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, en particular acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

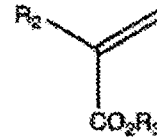
55

En una realización, el polímero de ASE es un copolímero que consiste en el 10-90 % en peso, basado en el peso del polímero de ASE, de unidades de repetición basadas en uno o más monómeros hidrófilos A y el 10-90 % en peso de unidades de repetición basadas en uno o más monómeros hidrófobos B, en donde las cantidades de los monómeros A y B se añaden hasta el 100 % en peso;

60



(A)



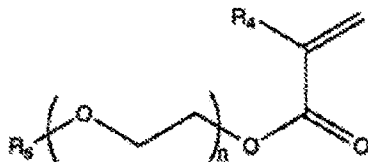
(B)

en donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente hidrógeno o metilo y en donde R<sub>3</sub> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

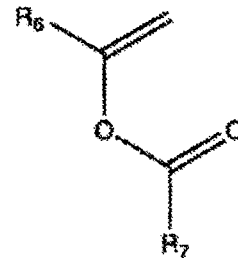
Otro grupo preferido de espesantes son los polímeros de HASE (emulsión hinchable alcalina modificada de manera hidrófoba, estos polímeros se producen usando polimerización en emulsión). Los polímeros de HASE son copolímeros que se incorporan en la química del polímero de ASE añadiendo uno o más monómeros asociativos hidrófobos, tales como un monómero de éster acrílico y/o éster vinílico, a la composición de polímero de ASE. Los polímeros de HASE conservan el comportamiento dependiente del pH de sus homólogos de ASE, pero además de absorber agua, los polímeros de HASE también espesan mediante una asociación hidrófoba. Este mecanismo se conoce como espesamiento asociativo (es decir, asociación con cualquier resto hidrófobo en la composición).

Los monómeros hidrófilos e hidrófobos de los polímeros de HASE pueden ser los mismos que los descritos con respecto a los polímeros de ASE. Los monómeros asociativos hidrófobos preferidos son monómeros de éster (met)acrílico de ácido (met)acrílico y alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y/o monómeros de éster vinílico de alcoholes vinílicos (sustituidos) y ácidos alquílicos C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>. En otra realización preferida, el uno o más monómeros asociativos hidrófobos se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato de estearil éter-20, metacrilato de behenil éter-25, neodecanoato de vinilo y combinaciones de los mismos.

En una realización, el polímero de HASE es un copolímero que consiste en el 10-90 % en peso, basado en el peso del polímero de HASE, de unidades de repetición basadas en uno o más monómeros hidrófilos A tal como se definió anteriormente en el presente documento, el 10-90 % en peso de unidades de repetición basadas en uno o más monómeros hidrófobos B tal como se definió anteriormente en el presente documento, y del 0,01 al 2 % en peso de unidades de repetición basadas en uno o más monómeros asociativos hidrófobos C y/o D, en donde las cantidades de los monómeros A, B, C y D se añaden hasta el 100 % en peso;



(C)



(D)

en donde R<sub>4</sub> es hidrógeno o metilo, en donde R<sub>5</sub> es alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>, en donde n es un número entero de desde 0 hasta 50, en donde R<sub>6</sub> es hidrógeno o metilo y en donde R<sub>7</sub> es alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>.

Aún otro grupo preferido de espesantes son polímeros de uretano etoxilados modificados de manera hidrófoba (HEUR). A diferencia de los espesantes de tipo ASE o HASE, los polímeros de HEUR son no iónicos y solubles a cualquier pH. Esta solubilidad se debe a la estructura principal de óxido de etileno del polímero, que es soluble en agua y constituye la mayoría de la estructura del polímero. Por tanto, los polímeros de HEUR requieren un resto hidrófobo en la composición para interactuar con la estructura principal de óxido de etileno para conferir estructura.

Los ejemplos de polímeros de ASE incluyen Rheovis<sup>®</sup> 1125 (comercializado por BASF Corporation), ACULYN<sup>™</sup> 33; ACULYN<sup>™</sup> 38, ACUSOL<sup>™</sup> 810A, ACUSOL<sup>™</sup> 830, ACUSOL<sup>™</sup> 835, ACUSOL<sup>™</sup> 842 (todos disponibles de DOW Chemical), y polímero Carbopol<sup>®</sup> Aqua 30 (de Lubrizol Corporation).

Los ejemplos de polímeros de HASE incluyen ACULYN<sup>™</sup> Excel, ACRY SOL<sup>™</sup> TT615, ACULYN<sup>™</sup> 22; ACULYN<sup>™</sup> 88, ACUSOL<sup>™</sup> 801S, ACUSOL<sup>™</sup> 805S, ACUSOL<sup>™</sup> 820 y ACUSOL<sup>™</sup> 823 (todos disponibles de DOW Chemical).

Los ejemplos de polímeros de HEUR incluyen ACUSOL<sup>™</sup> 880, ACUSOL<sup>™</sup> 882, ACULYN<sup>™</sup> 44 y ACULYN<sup>™</sup> 46N (todos disponibles de DOW Chemical).

- 5 En aún otra realización, el espesante se selecciona del grupo que consiste en crosopolímeros de acrilatos, polímeros de poli(ácido acrílico) reticulados y copolímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, particularmente de productos poliméricos Carbopol® de Lubrizol Corporation, tales como polímero Carbopol® AQUA SF-1, polímero Carbopol® AQUA SF-1 OS y polímero Carbopol® Aqua SF-3.
- 10 En todavía otra realización, el espesante se selecciona del grupo que consiste en dispersiones líquidas acrílicas reticuladas o de copolímero.
- 15 En aún otra realización, el espesante se elige de emulsiones acuosas no iónicas de una cera de copolímero de etileno-acetato de vinilo modificada, tal como Aquatix 8421, disponible de BYK.
- 20 En aún otra realización, el espesante se elige de urea modificada o poliamidas modificadas con urea, tales como Rheobyk-420, disponibles de BYK.
- 25 En una realización, el espesante se elige del grupo que consiste en polímeros de ASE, polímeros de HASE, polímeros de HEUR, dispersiones líquidas acrílicas reticuladas o de copolímero, crosopolímeros de acrilatos, polímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, copolímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, emulsiones acuosas no iónicas de una cera de copolímero de etileno-acetato de vinilo modificada, urea modificada o poliamidas modificadas con urea, y combinaciones de los mismos.
- 30 En otra realización, el espesante se elige del grupo que consiste en polímeros de ASE, polímeros de HASE, polímeros de HEUR, dispersiones líquidas acrílicas reticuladas o de copolímero, crosopolímeros de acrilatos, polímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, copolímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, emulsiones acuosas no iónicas de una cera de copolímero de etileno-acetato de vinilo modificada, y combinaciones de los mismos.
- 35 En otra realización, el espesante se elige del grupo que consiste en polímeros de ASE, polímeros de HASE, polímeros de HEUR, dispersiones líquidas acrílicas reticuladas o de copolímero, polímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, copolímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, y combinaciones de los mismos.
- 40 En aún otra realización, el espesante se selecciona del grupo que consiste en polímeros de ASE, polímeros de HASE y combinaciones de los mismos. En una realización, el espesante se selecciona del grupo que consiste en polímeros de ASE y combinaciones de los mismos. En otra realización, el espesante se selecciona del grupo que consiste en polímeros de HASE y combinaciones de los mismos.
- 45 En una realización preferida, la cantidad del espesante es del 0,20-1,4 % en peso, más preferiblemente el 0,25-1,3 % en peso, incluso más preferiblemente el 0,30-1,2 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.
- 50 En las realizaciones, la cantidad del espesante es del 0,15-1,4 % en peso, el 0,15-1,3 % en peso, el 0,15-1,2 % en peso, el 0,15-1,1 % en peso, el 0,15-1,0 % en peso, el 0,15-0,9 % en peso, el 0,15-0,8 % en peso, el 0,15-0,7 % en peso, el 0,15-0,6 % en peso, el 0,15-0,55 % en peso, el 0,15-0,5 % en peso o el 0,15-0,45 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.
- 55 En otras realizaciones, la cantidad del espesante es del 0,20-1,5 % en peso, el 0,25-1,5 % en peso, el 0,30-1,5 % en peso, el 0,35-1,5 % en peso, el 0,40-1,5 % en peso, el 0,45-1,5 % en peso, el 0,50-1,5 % en peso, el 0,55-1,5 % en peso o el 0,6-1,5 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.
- 60 La cantidad de agua en la composición de gel pseudoplástico acuoso se especifica independientemente. Si se aplica un espesante en la forma o por ejemplo una dispersión en agua, la cantidad de espesante tal como se definió anteriormente en el presente documento se refiere al peso seco del espesante.
- Componentes adicionales
- 65 En una realización preferida, el uno o más componentes adicionales se eligen del grupo que consiste en humectantes, conservantes, tintes, agentes luminiscentes tales como agentes fosforescentes y agentes fluorescentes, pigmentos, absorbentes de UV, aglutinantes y resinas, pigmentos de escamas de mica y escamas o polvos metálicos.
- Los ejemplos no limitativos de humectantes que pueden usarse son 2,3-propanodiol, etilenglicol y butilenglicol.
- 60 Los ejemplos de aglutinantes y resinas que pueden usarse son aglutinantes y resinas al agua, tales como dispersiones acuosas de aglutinantes y resinas.
- Pueden usarse escamas o polvos metálicos como pigmentos reflectantes. Ejemplos son escamas de aluminio, bronce, cobre, oro, plata, estaño y níquel, preferiblemente escamas de aluminio. El tamaño de las escamas es normalmente sustancialmente más pequeño que el de las perlas de vidrio esféricas.

El pigmento de escamas de mica también puede usarse como pigmento reflectante, tal como pigmentos perlados basados en escamas de mica.

5 En realizaciones, la cantidad del uno o más componentes adicionales es del 0-45 % en peso, el 0-40 % en peso, el 0-35 % en peso, el 0-30 % en peso, el 0-25 % en peso, el 0-20 % en peso, el 0-15 % en peso, el 0-10 % en peso o el 0-5 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.

10 En otras realizaciones, la cantidad del uno o más componentes adicionales es del 5-50 % en peso, el 10-50 % en peso, el 15-50 % en peso, el 20-50 % en peso, el 25-50 % en peso, el 30-50 % en peso, el 35-50 % en peso, el 40-50 % en peso o el 45-50 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.

15 La cantidad de agua en la composición de gel pseudoplástico acuoso se especifica independientemente. Si uno o más componentes adicionales se aplican en forma o, por ejemplo, una dispersión en agua, la cantidad del uno o más componentes adicionales definidos anteriormente en el presente documento se refiere al peso seco, es decir, el peso sin agua, del uno o más componentes adicionales.

#### Comportamiento reológico

20 La composición de gel acuosa tiene un comportamiento pseudoplástico, lo que significa que tiene un comportamiento de adelgazamiento por cizalladura sin presentar un límite de elasticidad. Esto significa que la composición es similar a un gel pero todavía puede fluir en una situación estática/estable (sin cizalladura) y también es similar a gel (y puede fluir) a velocidades de cizalladura aumentadas. Dicho de otro modo, la composición de gel acuoso es similar a un gel pero no obstante puede verterse. Además, la viscosidad disminuye cuando se perturba la situación estática/estable sometiendo el gel a una determinada velocidad de cizalladura aumentada (comportamiento de adelgazamiento por cizalladura).

25 Las composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la invención se caracterizan preferiblemente por valores de  $\tan(\delta)$ , medidos con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C, que son inferiores a 1 en frecuencias oscilatorias entre 10 y 0,1 Hz. En realizaciones preferidas, los valores de  $\tan(\delta)$ , medidos con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C, son entre 0,1 y 0,9, más preferiblemente entre 0,2 y 0,8 en frecuencias oscilatorias entre 10 y 0,1 Hz.

30 Tal como apreciarán los expertos en la técnica, los valores de  $\tan(\delta)$  se miden en deformaciones por cizalladura adecuadas en el intervalo viscoelástico lineal.

35 Tal como se definió anteriormente en la presente descripción, la composición acuosa de gel pseudoplástico tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 200 Pa s y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 10 y 1000 veces menor que la primera viscosidad. En una realización preferida, la primera viscosidad está entre 10 y 190 Pa s, más preferiblemente entre 14 y 180 Pa s, incluso más preferiblemente entre 16 y 150 Pa s, todavía más preferiblemente entre 18 y 120 Pa s, aún más preferiblemente entre 20 y 80 Pa s. En otra realización preferida, la segunda viscosidad está entre 0,05 y 2 Pa s, más preferiblemente entre 0,08 y 1 Pa s, incluso más preferiblemente entre 0,1 y 0,8 Pa s, todavía más preferiblemente entre 0,12 y 0,7 Pa s, aún más preferiblemente entre 0,15 y 0,6 Pa s, lo más preferiblemente entre 0,2 y 0,5 Pa s.

40 En todavía otra realización, la composición acuosa de gel pseudoplástico tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 50 Pa s y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 10 y 200 veces menor que la primera viscosidad.

45 En otra realización más, la composición de gel pseudoplástico acuoso tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 50 Pa s y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que está entre 0,15 y 0,6 Pa s, preferiblemente entre 0,2 y 0,5 Pa s.

50 En aún otra realización, la composición acuosa de gel pseudoplástico tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 100 y 200 Pa s y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 200 y 1000 veces menor que la primera viscosidad.

55 En otra realización, la composición de gel pseudoplástico acuoso tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 100 y 200 Pa s y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que está entre 0,15 y 0,6 Pa s, preferiblemente entre 0,2 y 0,5 Pa s.

60 La estructura de gel y la primera viscosidad de la composición de gel pseudoplástico acuoso determinada a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  son suficientes para mantener las perlas de vidrio esféricas y los materiales particulados adicionales opcionales en suspensión durante un periodo prolongado. La velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  es típica para condiciones de pulverización (industrial) en las que la composición de gel pseudoplástico acuoso

65

puede aplicarse a un sustrato. La segunda viscosidad se mide a  $100 \text{ s}^{-1}$  y es suficientemente baja para proporcionar composiciones de gel pseudoplástico acuoso que pueden pulverizarse fácilmente.

5 Los inventores han establecido que las composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la invención recuperan la primera viscosidad a lo largo de un periodo de tiempo relativamente corto después de aplicar una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  (prueba de tixotropía). Este fenómeno es muy ventajoso para obtener capas lisas y homogéneas que no muestran comportamiento de flexión.

10 Por consiguiente, en una realización preferida, la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento tiene una tercera viscosidad  $\eta_3$  a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , en donde la composición de gel pseudoplástico acuoso recupera al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 %, todavía más preferiblemente al menos el 70 % del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en el plazo de 10 s, preferiblemente en el plazo de 5 s, más preferiblemente en el plazo de 2 s desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii) del siguiente proceso que comprende las etapas consecutivas de:

- 15 (i) someter la composición de gel pseudoplástico acuoso a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  durante al menos 30 segundos y medir la tercera viscosidad  $\eta_3$ ;
- 20 (ii) someter la composición de gel pseudoplástico acuoso a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 30 segundos;
- (iii) reducir la velocidad de cizalladura a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ; y
- 25 (iv) medir la viscosidad de la composición de gel pseudoplástico acuoso en función del tiempo y compararla con el valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$ ;

en donde la viscosidad se mide con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

30 El término “recuperar al menos un x % del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en un momento determinado” tal como se usa en el contexto de la presente invención significa que la viscosidad realmente alcanza un valor  $x \cdot \eta_3 / 100$  en ese momento.

35 Esta realización también puede expresarse como sigue. En una realización preferida, la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento tiene una tercera viscosidad  $\eta_3$  a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , en donde la composición de gel pseudoplástico acuoso alcanza, presenta o tiene una cuarta viscosidad  $\eta_4$  de al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 %, todavía más preferiblemente al menos el 70 % del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en el plazo de 10 s, preferiblemente en el plazo de 5 s, más preferiblemente en el plazo de 2 s desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii) del siguiente proceso que comprende las etapas consecutivas de:

- 40 (i) someter la composición de gel pseudoplástico acuoso a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  durante al menos 30 segundos y medir la tercera viscosidad  $\eta_3$ ;
- 45 (ii) someter la composición de gel pseudoplástico acuoso a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 30 segundos;
- (iii) reducir la velocidad de cizalladura a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ; y
- 50 (iv) medir una cuarta viscosidad  $\eta_4$  de la composición de gel pseudoplástico acuoso en función del tiempo;

en donde la viscosidad se mide con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

55 En las realizaciones, la composición de gel pseudoplástico acuoso recupera al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 %, incluso más preferiblemente al menos el 70 %, todavía más preferiblemente al menos el 90 % en peso del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en el plazo de 10 s desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii).

60 En las realizaciones, la composición de gel pseudoplástico acuoso recupera al menos preferiblemente el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 %, del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en el plazo de 5 s desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii).

65 En las realizaciones, la composición de gel pseudoplástico acuoso recupera al menos preferiblemente el 20 %, preferiblemente al menos el 30 % del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en el plazo de 2 s desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii).

Como se resultará evidente a partir de los ejemplos adjuntos, las composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la presente invención pueden recuperar aproximadamente el 100 % del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  después de un cierto periodo de tiempo desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii).

5

Proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso

En términos generales, los componentes de la composición de gel pseudoplástico acuoso pueden añadirse en cualquier orden. Después de mezclar todos los componentes, la composición se agita o homogeneiza preferiblemente a una temperatura de entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos. En una realización preferida, el espesante se añade después de mezclar agua, perlas de vidrio esféricas y cualquier componente adicional. La agitación u homogeneización se realiza preferiblemente a velocidades de cizalladura bajas para evitar la inclusión de burbujas de aire en la composición de gel pseudoplástico acuoso.

10

Tal como se ha explicado anteriormente en el presente documento, el efecto espesante del espesante puede depender del valor del pH. Por consiguiente, el proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso puede comprender una etapa de ajuste del pH, por ejemplo, ajustando el pH a un valor entre 6,0 y 11, tal como entre 7,0 y 11, entre 7,0 y 9,5 o entre 7,4 y 7,9. El pH puede ajustarse adecuadamente usando neutralizadores de NaOH o aminometil propanol diluidos, tales como AMP Ultra® PC 2000.

15

20

Por consiguiente, en un segundo aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

(i) añadir agua, las perlas de vidrio esféricas tal como se definieron anteriormente en el presente documento, el espesante tal como se definió anteriormente en el presente documento y el uno o más componentes opcionales tal como se definieron anteriormente en el presente documento a un recipiente;

25

(ii) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos; y

30

(iii) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11.

El pH en la etapa (iii) se ajusta preferiblemente a un valor entre 7,0 y 9,5.

35

Sin embargo, añadir los diferentes componentes también puede realizarse en diferentes etapas del proceso. En consecuencia, en un tercer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se define en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

40

(i) añadir agua, las perlas de vidrio esféricas tal como se definieron anteriormente en el presente documento, al menos parte del espesante tal como se definió anteriormente en el presente documento y opcionalmente parte del uno o más componentes opcionales tal como se definieron anteriormente en el presente documento a un recipiente;

45

(ii) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos;

(iii) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11;

50

(iv) añadir al menos parte del uno o más componentes adicionales tal como se definieron anteriormente en el presente documento a la composición obtenida en la etapa (ii) o (iii), añadir opcionalmente parte del espesante tal como se definió anteriormente en el presente documento y opcionalmente añadir agua;

55

(v) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (iv), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos; y

(vi) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (v), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11.

60

El pH en la etapa (vi) se ajusta preferiblemente a un valor entre 7,0 y 9,5.

En las realizaciones, el tiempo entre realizar las etapas (i) a (iii) por un lado y las etapas (iv) a (vi) por otro lado puede ser días o meses o incluso más.

65

El proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso también puede abarcar la producción de una composición intermedia de gel pseudoplástico acuoso que tiene la composición y propiedades tal como se definieron anteriormente en el presente documento, seguido de la adición y el mezclado de otra composición para obtener una composición de gel pseudoplástico acuoso final, con la condición de que la composición de gel pseudoplástico acuoso final todavía tenga una composición y las propiedades tal como se definieron anteriormente en el presente documento.

En consecuencia, en un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se definió anteriormente en el presente documento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

(i) añadir agua, las perlas de vidrio esféricas tal como se definieron anteriormente en el presente documento, al menos parte del espesante tal como se definió anteriormente en el presente documento y opcionalmente parte del uno o más componentes opcionales tal como se definieron anteriormente en el presente documento a un recipiente;

(ii) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos, para obtener una composición intermedia de gel pseudoplástico acuoso que tiene la composición y propiedades de la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se definieron anteriormente en el presente documento;

(iii) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11;

(iv) añadir al menos parte del uno o más componentes adicionales tal como se definieron anteriormente en el presente documento a la composición intermedia de gel pseudoplástico acuoso obtenida en la etapa (ii) o (iii), añadir opcionalmente parte del espesante tal como se definió anteriormente en el presente documento y opcionalmente añadir agua;

(v) agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (iv), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos, para obtener la composición de gel pseudoplástico acuoso; y

(vi) opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (v), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11, más preferiblemente un valor entre 7,0 y 11.

El pH en la etapa (vi) se ajusta preferiblemente a un valor entre 7,0 y 9,5.

En las realizaciones, el tiempo entre realizar las etapas (i) a (iii) por un lado y las etapas (iv) a (vi) por otro lado puede ser días o meses o incluso más.

Proceso para recubrir un sustrato

En un quinto aspecto, la invención se refiere a un proceso para recubrir un sustrato con una capa retrorreflectante, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

a) proporcionar un sustrato;

b) aplicar opcionalmente una capa de imprimación al sustrato de la etapa (a);

c) pulverizar la composición de gel pseudoplástico acuoso tal como se definió anteriormente en el presente documento sobre el sustrato de la etapa (a) o sobre el sustrato imprimado de la etapa (b) para proporcionar un sustrato recubierto con una capa retrorreflectante;

d) secar opcionalmente el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (c); y

e) recubrir opcionalmente el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (c) o el sustrato seco recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (d) con una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales seguido de secado o curado.

La etapa (c) de pulverización de la composición de gel pseudoplástico acuoso puede comprender pulverizar una sola capa en una etapa o múltiples capas una encima de la otra en etapas de pulverización posteriores.

En una realización, se realiza la etapa (b). La capa de imprimación aplicada en la etapa (b) puede ser, por ejemplo, una capa de imprimación coloreada que comprende pigmentos de escamas de mica o escamas o polvos metálicos.

La geometría del sustrato que va a recubrirse no está limitada en ningún sentido siempre que pueda recubrirse mediante pulverización, es decir, siempre que las gotitas de la composición de gel pseudoplástico acuoso puedan alcanzar la superficie del sustrato. En las realizaciones, el sustrato es plano. En otras realizaciones, el sustrato es curvo. En realizaciones adicionales, el sustrato comprende partes planas y partes curvadas.

5 Los inventores han establecido que la composición de gel pseudoplástico acuoso puede aplicarse, por ejemplo, usando pulverización industrial de alta velocidad, a diversos sustratos dando como resultado capas de recubrimiento retrorreflectantes con excelente calidad de impresión o recubrimiento, tal como homogeneidad y retrorreflectividad en ángulos amplios. Si la capa de recubrimiento retrorreflectante está provista de una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales (es decir, se realiza la etapa (e) del proceso para recubrir un sustrato tal como se definió anteriormente en el presente documento, se obtiene una capa retrorreflectante con elevada lisura y buena capacidad de limpieza. Inesperadamente, estos resultados también pueden obtenerse cuando la composición de gel pseudoplástico acuoso se aplica a la superficie de un sustrato que se coloca verticalmente.

15 En realizaciones preferidas, el sustrato se elige de textiles, cuero, metal, hormigón, caucho, plásticos, fibras de carbono y combinaciones de los mismos. Los textiles tal como se usan en el presente documento abarcan materiales textiles tejidos o tricotados tales como algodón, poliésteres, nailon, seda, lana, viscosa y acrílicos.

20 Independientemente del tipo de material, el sustrato está hecho de, el sustrato puede elegirse del grupo que consiste en ropa, señales de tráfico, chasis de automóviles, cuadros de bicicleta, carreteras, pavimentos y guardarraíles.

25 Un sustrato dotado de un recubrimiento retrorreflectante según la presente invención puede proporcionarse en la etapa (e) con una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales. Estas una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales pueden servir para proteger la capa retrorreflectante contra el desgaste superficial y/o contra la humedad. Además, pueden usarse para dotar al sustrato recubierto de la capa retrorreflectante con un aspecto específico mate o brillante/satinado. La una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales pueden colorearse. La una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales aplicadas en la etapa opcional (e) pueden comprender capas de recubrimiento líquido, capas de recubrimiento de polvo o combinaciones de las mismas, que posteriormente se curan o se secan.

30 La pulverización en la etapa (c) se realiza preferiblemente usando una pistola pulverizadora. En una realización, la pulverización se realiza usando un propelente. En una realización preferida, la pulverización se realiza sin usar un propelente.

35 El secado en la etapa (d) opcional y el secado o curado en la etapa (f) pueden realizarse en condiciones ambientales. Alternativamente, puede realizarse bajo una temperatura y/o presión reducida.

40 En realizaciones preferidas, la composición de gel pseudoplástico acuoso se aplica en la etapa (c) en una cantidad de 60-250 g por m<sup>2</sup> del sustrato, más preferiblemente en una cantidad de 80-225 g por m<sup>2</sup> del sustrato, todavía más preferiblemente en una cantidad de 90-20 g por m<sup>2</sup> del sustrato. Estas cantidades pueden pulverizarse como una sola capa en una etapa o como múltiples capas una encima de la otra en etapas posteriores de pulverización.

45 En un sexto aspecto, la invención se refiere a sustratos recubiertos con una capa retrorreflectante que puede obtenerse mediante el proceso tal como se definió anteriormente en el presente documento. El sustrato recubierto con la capa retrorreflectante puede tener un aspecto mate o brillante.

50 En una realización preferida, el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante, preferiblemente recubierto con una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales (es decir, se realiza la etapa (e) del proceso para recubrir un sustrato tal como se definió anteriormente en el presente documento), muestra retrorreflexión de la capa retrorreflectante en cualquier ángulo entre 0 y 80°, tal como entre 0 y 78°, entre 0 y 75°, entre 0 y 70°, entre 0 y 65°, entre 0 y 60°, entre 0 y 55°, entre 0 y 50°, entre 0 y 45° y entre 0 y 40°, desde la perpendicular del sustrato recubierto. Esta retrorreflexión de la capa retrorreflectante se determina dirigiendo el haz de una lámpara a la capa retrorreflectante, en donde la línea de visión de los ojos coincide sustancialmente con el haz de la lámpara, y determinando visualmente si se observa retrorreflexión. El experimento comienza en ángulo cero con la perpendicular del sustrato recubierto después de lo cual el ángulo se aumenta gradualmente hasta que ya no se detecta retrorreflexión.

60 Por tanto, la invención se ha descrito haciendo referencia a determinadas realizaciones analizadas anteriormente. Se reconocerá que estas realizaciones son susceptibles a diversas modificaciones y formas alternativas bien conocidas por los expertos en la técnica.

65 Además, para una comprensión adecuada de este documento y sus reivindicaciones, debe entenderse que el verbo “*para comprender*” y sus conjugaciones se usan en su sentido no limitativo para significar que se incluyen elementos que siguen a la palabra, pero no se excluyen los elementos que no se mencionan específicamente. Además, la referencia a un elemento por el artículo indefinido “*un/uno*” o “*una*” no excluye la posibilidad de que más de uno del

elemento esté presente, a menos que el contexto requiera claramente que haya uno y sólo uno de los elementos. Por tanto, el artículo indefinido “*un/uno*” o “*una*”, generalmente significa “*al menos uno*”.

## Ejemplos

- 5 Ejemplo 1
- 10 Se prepararon cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la invención añadiendo componentes a temperatura ambiental (~20 °C) en el siguiente orden a un recipiente: (1) agua desmineralizada, (2) perlas de vidrio esféricas, (3) componentes adicionales, (4) espesante. Cuando fue necesario, se añadió AMP Ultra PC 2000 (un componente adicional) para ajustar el pH. Se mezclaron las mezclas resultantes durante aproximadamente 10 minutos, de nuevo a temperatura ambiental. Las cantidades de los diferentes componentes se enumeran en la tabla 1. Se usaron los siguientes componentes.
- 15 Perlas de vidrio esféricas:
- SFX 2.2, obtenido de Jianxi Sunflex Light Retroreflective Material Co, Ltd., que tiene un índice de refracción de aproximadamente 2,2, medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, que tiene una mediana de diámetro de partícula D50 de 40,37  $\mu\text{m}$ , un diámetro D10 de 37,32  $\mu\text{m}$  y un diámetro D90 de 44,11  $\mu\text{m}$ , tal como se mide con difracción láser, y un peso específico de aproximadamente 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Estas perlas de vidrio esféricas comprenden TiO<sub>2</sub>, BaO, ZnO y CaO.
- 20 Componentes adicionales
- 25 Kuncai Gold Finch 10-60  $\mu\text{m}$ , obtenido de Kuncai; mica
- Syntran KL219 CG, obtenido de Interpolymer; polímero formador de película
- 30 Optiphen, obtenido de Ashland Specialty Ingredients; conservante
- Syntran 5778, obtenido de Interpolymer; polímero formador de película
- Citrofol, obtenido de Jungbunzlauer; plastificante
- 35 Worlee Colour Yellow, obtenido de Worle; pigmento
- AMP Ultra PC 2000, obtenido de Angus Chemical Company; neutralizador
- 40 Glitsa® Normaal Gebruik Parketlak Kleurloos, obtenido de Akzo Nobel; barniz al agua para parqueté
- Ceta Bever® Schuur & Tuinhuis Beits, Blank Transparant Zijdeglans, Akzo Nobel; tinte al agua
- Sikkens Autowave™ MM 2.0, obtenido de Akzo Nobel, revestimiento de base al agua para automóviles Acticide MBL, obtenido de Thor; conservante
- 45 Espesantes
- Carbopol® Aqua SF-1, obtenido de Lubrizol, espesante de copolímero de acrilato reticulado
- 50 Aquatix 8421, obtenido de BYK; espesante, emulsión acuosa no iónica de una cera de copolímero de etileno-acetato de vinilo modificada
- Rheobyk-420, obtenido de BYK, espesante de urea modificada
- 55 Rheovis® AS 1152, obtenido de BASF, espesante de ASE
- ACULYN™ Excel, obtenido de DOW Chemical, espesante de HASE

60 Tabla 1

60

65

ES 2 965 221 T3

Muestra	T00340	T00345	T00395	T00382	T00397
Componentes	cantidad [% en peso]	cantidad [% en peso]	cantidad [% en peso]	cantidad [% en peso]	cantidad [% en peso]
<b>Agua</b>					
<b>Agua<sup>(1)</sup></b>	<b>34,55</b>	<b>46,54</b>	<b>48,12</b>	<b>49,17</b>	<b>53,10</b>
<b>Perlas de vidrio esféricas</b>					
<b>SFX 2.2</b>	<b>47,35</b>	<b>29,96</b>	<b>30,98</b>	<b>30,46</b>	<b>28,48</b>
<b>Componentes adicionales<sup>(2)</sup></b>					
Kuncai Gold Finch 10-60 µm	5,27	6,66			
Butilenglicol	0,53	0,67			
Syntran KL219 CG	0,57	0,73			
Optiphen	0,32	0,40			
Syntran 5778	9,26	11,91			
Citrofol	1,62	2,00			
Worlee Colour Yellow	0,07	0,11			
AMP Ultra	0,10	0,14			
Glitsa® Normaal Gebruik Parketlak			20,24		
Sikkens Autowave™ MM 2.0				19,12	
Ceta Bever® Schuur & Tuinhuis Beits					17,59
Acticide MBL				0,01	
AMP Ultra PC 2000			0,24		0,21
<i>N</i> -metilpirrolidona <sup>(3)</sup>				0,60	
<b>Subtotal de componentes adicionales<sup>(2)</sup></b>	<b>17,74</b>	<b>22,62</b>	<b>20,48</b>	<b>19,72</b>	<b>17,80</b>
<b>Espesasante</b>					
Carbopol Aqua SF-1	0,36				
Aquatix 8421		0,88			
Rheovis AS 1125			0,42		
Rheobyk-420 <sup>(3)</sup>				0,65	
ACULYN Excel					0,62
<b>Subtotal de espesante<sup>4</sup></b>	<b>0,36</b>	<b>0,88</b>	<b>0,42</b>	<b>0,65</b>	<b>0,62</b>
<b>Composición total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
<p>(1) Agua desmineralizada + agua de otros componentes                      (2) La concentración de componentes adicionales se basa en masa seca. El agua se enumera por separado.                      (3) <i>N</i>-metilpirrolidona es disolvente para Rheobyk-420                      (4) La concentración de espesantes se basa en masa seca. Los disolventes no acuosos se enumeran en "componentes adicionales", el agua se enumera por separado.</p>					

Ejemplo 2

La estabilidad de las cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso dadas en la tabla 1 se midió mediante inspección visual y táctil de si la muestra muestra sedimentación, sinéresis o separación (de fases o de otra manera). Una muestra se considera estable si tras la inspección visual y táctil no puede observarse ninguna sedimentación,

ninguna sinéresis y ninguna separación. El pH de las cinco composiciones directamente después de la síntesis y la estabilidad a continuación se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2

Muestra	T00340	T00345	T00395	T00382	T00397
pH	7,77	7,73	8,84	8,60	8,1
Estabilidad	>49 días	>43 días	1 día	11 días	4 días

Ejemplo 3

El comportamiento reológico de las cinco composiciones dadas en la tabla 1 se midió usando un reómetro Malvern Kinexus con una geometría de placa-placa (placa PL40) y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25,0 °C.

Se midió un perfil de viscosidad frente a velocidad de cizalladura de las cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso según la invención a velocidades de cizalladura que varían entre aproximadamente 0,0001 s<sup>-1</sup> y 1000 s<sup>-1</sup> con 10 muestras por decena. Los perfiles de viscosidad frente a velocidad de cizalladura se proporcionan en la Figura 1. Tal como puede deducirse a partir de la Figura 1, todas las composiciones de gel pseudoplástico acuoso muestran un comportamiento de adelgazamiento por cizalladura. La forma del perfil de viscosidad frente a velocidad de cizalladura en el límite de velocidad de cizalladura cero sugiere que las composiciones no tienen límite de elasticidad. Las cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso fueron todas verticales.

Se realizó una prueba de tixotropía aplicando posteriormente tres regímenes de velocidad de cizalladura y midiendo la viscosidad en función del tiempo. En un primer régimen, se aplicó una velocidad de cizalladura de 0,1 s<sup>-1</sup> durante entre aproximadamente 30 y 60 segundos y la viscosidad se midió en un intervalo de muestreo de 2 segundos. En el segundo régimen, se aumentó la velocidad de cizalladura hasta 100 s<sup>-1</sup> y la viscosidad se midió durante 30 segundos a un intervalo de muestreo de 2 segundos. En un tercer régimen, se redujo la velocidad de cizalladura a 0,1 s<sup>-1</sup> y la viscosidad se midió durante 600 segundos a un intervalo de muestreo de 1 segundo. La Figura 2 representa el comportamiento tixotrópico de las cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso de la Figura 1. Tal como puede deducirse de la Figura 2, todas las composiciones de gel pseudoplástico acuoso recuperan al menos el 50 % de la viscosidad medida en el primer régimen en el plazo de unos pocos segundos desde el inicio del tercer régimen. Además, las composiciones de gel pseudoplástico acuoso son capaces de recuperar aproximadamente el 100 % del valor de la viscosidad del primer régimen.

Además, se realizaron pruebas de barrido de frecuencia para evaluar el comportamiento viscoelástico de cuatro de las composiciones de gel pseudoplástico acuoso. Se midieron el módulo de pérdida G'', el módulo de almacenamiento G' y tan(δ) en deformaciones por cizalladura adecuadas en el intervalo viscoelástico lineal y en frecuencias oscilatorias que varían entre 10 Hz y 0,1 Hz con 10 muestras por decena. Los resultados se presentan en la tabla 3. Los valores de tan(δ) están todos por debajo de 1 en el intervalo de frecuencias oscilatorias, lo que indica el comportamiento similar a un gel en el sentido de que el comportamiento elástico domina al comportamiento viscoso.

Ejemplo 4

Las cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso descritas en el ejemplo 1 se aplicaron a placas de prueba de metal planas (10 x 15 cm), colocadas verticalmente usando una pistola pulverizadora (eVILBISS HVLP, DV1-C1 Plus) con una boquilla de 1,3 mm a una presión de 2,2 bar en una cantidad de aproximadamente 130 g por m<sup>2</sup> del sustrato. Las capas pulverizadas se secaron al aire a temperatura ambiental. Después del secado, se obtuvieron capas retrorreflectantes visualmente atractivas con muy buena calidad en cuanto a lisura y homogeneidad. En consecuencia, la pulverización industrial sobre sustratos que se colocan verticalmente es posible sin conducir, por ejemplo, a capas con flexión o no homogéneas.

Las placas de prueba de metal recubiertas con las cinco composiciones de gel pseudoplástico acuoso se recubrieron adicionalmente con un reactivo Sikkens® Aerodry 2 component lacquer (Akzo Nobel) y posteriormente se curaron. La retrorreflexión de las capas retrorreflectantes resultantes se determina dirigiendo el haz de una lámpara a la capa retrorreflectante, en donde la línea de visión de los ojos coincide sustancialmente con el haz de la lámpara, y determinando visualmente si se observa retrorreflexión. El experimento comienza en ángulo cero con la perpendicular del sustrato recubierto después de lo cual el ángulo se aumenta gradualmente hasta que ya no se detecta retrorreflexión. Los sustratos recubiertos con las capas retrorreflectantes mostraron una clara retrorreflexión de la capa retrorreflectante en todos los ángulos entre 0 y 80° desde la perpendicular del sustrato recubierto.

Ejemplo 5

## ES 2 965 221 T3

Las viscosidades de las composiciones en la tabla 1 del ejemplo 1 se midieron con un viscosímetro Brookfield usando un husillo n.º 5 que gira a 10 rpm. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3: Viscosidad de Brookfield usando un husillo n.º 5 que gira a 10 rpm a aproximadamente 20 °C

Muestra	Viscosidad
T00340	2,4 Pa·s
T00345	2,0 Pa·s
T00395	1,4 Pa·s
T00382	5,8 Pa·s
T00397	6,0 Pa·s

Las viscosidades de Brookfield resultantes usando un husillo n.º 5 que gira a 10 rpm están por tanto entre 1,4 y 6 Pa.s, que está muy por debajo del valor inferior requerido para la serigrafía (tinta) tal como se describe en el documento WO00/42113A1.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de gel pseudoplástico acuoso, que tiene una primera viscosidad  $\eta_1$  a una velocidad de cizalladura de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  de entre 5 y 200 Pas y una segunda viscosidad  $\eta_2$  a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  que es entre 10 y 1000 veces menor que la primera viscosidad, en donde el gel de pseudoplástico acuoso consiste en, basado en el peso total de la composición:
- 15-60 % en peso de agua;
  - 20-60 % en peso de perlas de vidrio esféricas que tienen una mediana de diámetro de partícula D50, tal como se mide con difracción láser, entre 5 y 150  $\mu\text{m}$ , y un índice de refracción, medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, entre 1,8 y 2,8, en donde opcionalmente al menos parte de las perlas de vidrio esféricas se recubren de manera hemiesférica con un recubrimiento reflectante de luz;
  - 0,15-1,5 % en peso de un espesante; y
  - 0-50 % en peso de uno o más componentes adicionales;
- en donde la viscosidad se mide con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C.
2. Composición de gel pseudoplástico acuoso según la reivindicación 1, que tiene una tercera viscosidad  $\eta_3$  a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , en donde la composición de gel pseudoplástico acuoso recupera al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, más preferiblemente al menos el 50 %, todavía más preferiblemente al menos el 70 % del valor de la tercera viscosidad  $\eta_3$  en el plazo de 10 s, preferiblemente en el plazo de 5 s, más preferiblemente en el plazo de 2 s desde la reducción de la velocidad de cizalladura en la etapa (iii) del siguiente proceso que comprende las etapas consecutivas de:
- (i) someter la composición de gel pseudoplástico acuoso a una velocidad de cizalladura de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  durante al menos 30 segundos y medir la tercera viscosidad  $\eta_3$ ;
  - (ii) someter la composición de gel pseudoplástico acuoso a una velocidad de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 30 segundos;
  - (iii) reducir la velocidad de cizalladura a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ; y
  - (iv) medir la viscosidad de la composición de gel pseudoplástico acuoso en función del tiempo;
- en donde la viscosidad se mide con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C.
3. Composición de gel pseudoplástico acuoso según la reivindicación 1 o 2, en donde los valores de  $\tan(\delta)$ , medidos con un reómetro con una geometría de placa-placa y una distancia de separación de 0,5 mm a una temperatura de 25 °C, en frecuencias oscilatorias entre 10 y 0,1 Hz son inferiores a 1, preferiblemente entre 0,1 y 0,9, más preferiblemente entre 0,2 y 0,8.
4. Composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las perlas de vidrio esféricas tienen un índice de refracción medido a una longitud de onda  $\lambda$  de 589 nm, entre 2,0 y 2,8, preferiblemente entre 2,2 y 2,4.
5. Composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende 0,20-1,4 % en peso del espesante, más preferiblemente 0,25-1,3 % en peso, incluso más preferiblemente 0,30-1,2 % en peso, basado en el peso total de la composición de gel pseudoplástico acuoso.
6. Composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el espesante se elige del grupo que consiste en polímeros de ASE, polímeros de HASE, polímeros de HEUR, dispersiones líquidas acrílicas reticuladas o de copolímero, copolímeros de acrilatos, polímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, copolímeros de poli(ácido acrílico) reticulados, emulsiones acuosas no iónicas de una cera de copolímero de etileno-acetato de vinilo modificada, urea modificada o poliamidas modificadas con urea, y combinaciones de los mismos.
7. Composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que es estable durante al menos 1 día, en donde la composición se considera estable si tras la inspección visual y táctil no puede observarse ninguna sedimentación, ninguna sinéresis y ninguna separación.
8. Composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que es una tinta, una pintura o una formulación de recubrimiento.
9. Proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

- (i)añadir agua, las perlas de vidrio esféricas, el espesante y el uno o más componentes adicionales opcionales a un recipiente;
- (ii)agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos; y
- (iii)opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11.
- 5
10. Proceso para la preparación de la composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 10
- (i)añadir agua, las perlas de vidrio esféricas, al menos parte del espesante y opcionalmente parte del uno o más componentes adicionales a un recipiente;
- (ii)agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (i), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos;
- 15
- (iii)opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (ii), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11;
- (iv)añadir al menos parte del uno o más componentes adicionales a la composición obtenida en la etapa (ii) o (iii), añadir opcionalmente parte del espesante y opcionalmente añadir agua;
- 20
- (v)agitar u homogeneizar la mezcla obtenida en la etapa (iv), preferiblemente a una temperatura entre 15 y 30 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 5 y 15 minutos; y
- (vi)opcionalmente ajustar el pH antes o después de la etapa (v), preferiblemente a un valor entre 6,0 y 11.
11. Proceso para recubrir un sustrato con una capa retrorreflectante, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 25
- a)proporcionar un sustrato;
- b)aplicar opcionalmente una capa de imprimación al sustrato de la etapa (a);
- 30
- c)pulverizar la composición de gel pseudoplástico acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 sobre el sustrato de la etapa (a) o sobre el sustrato imprimado de la etapa (b) para proporcionar un sustrato recubierto con una capa retrorreflectante;
- d)secar opcionalmente el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (c); y
- 35
- e)recubrir opcionalmente el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (c) o el sustrato seco recubierto con la capa retrorreflectante obtenida en la etapa (d) con una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales seguido de secado o curado.
12. Proceso según la reivindicación 11, en donde la composición de gel pseudoplástico acuoso se aplica al sustrato en la etapa (c) usando una pistola pulverizadora.
- 40
13. Sustrato recubierto con una capa retrorreflectante que puede obtenerse mediante el proceso según la reivindicación 11 o 12.
14. Sustrato recubierto con una capa retrorreflectante según la reivindicación 13 que tiene un aspecto mate o brillante.
- 45
15. Sustrato recubierto con una capa retrorreflectante según la reivindicación 13 o 14, en donde el sustrato recubierto con la capa retrorreflectante está preferentemente recubierto con una o más capas de recubrimiento transparentes adicionales, que muestran retrorreflexión de la capa retrorreflectante en cualquier ángulo entre 0 y 80° desde la perpendicular del sustrato recubierto.
- 50

Figura 1

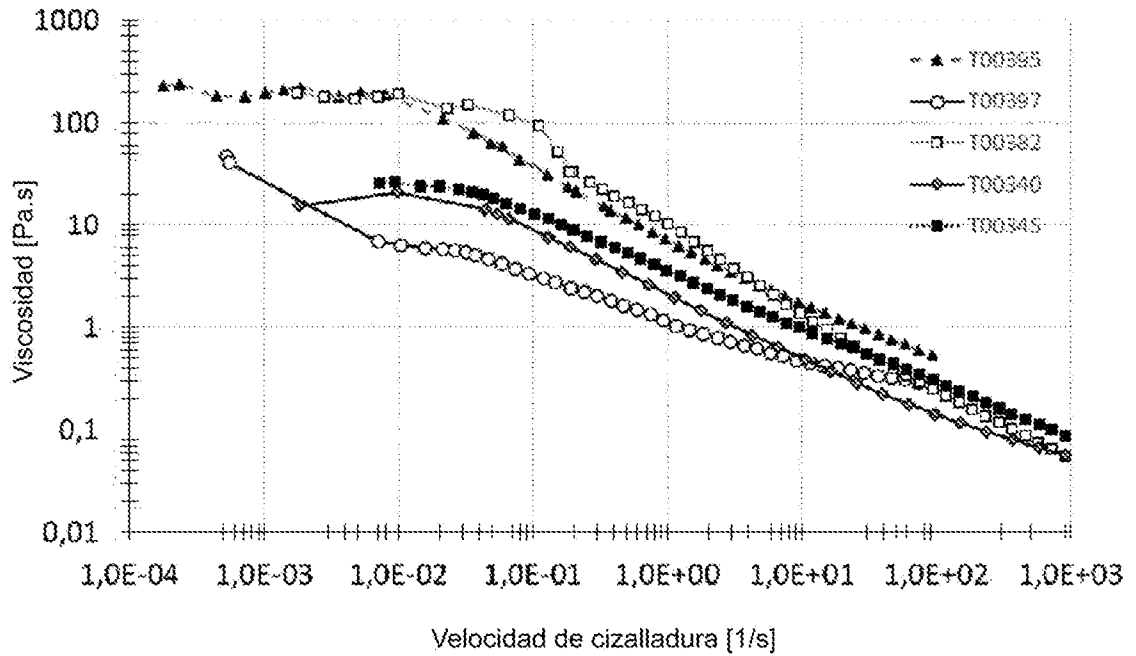


Figura 2

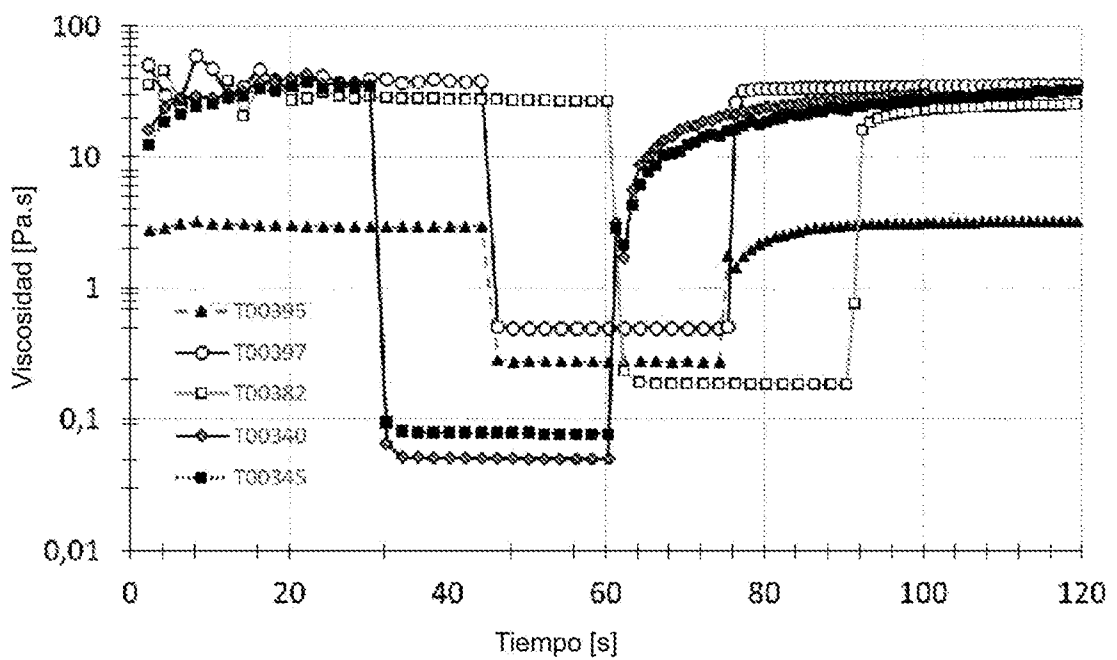


Figura 3

