



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 663**

51 Int. Cl.:
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00900263 .5**

86 Fecha de presentación : **12.01.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1144524**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.10.2001**

54 Título: **Tintas retrorreflectantes.**

30 Prioridad: **14.01.1999 GB 9900654**
19.01.1999 GB 9901031
10.09.1999 GB 9921394
14.09.1999 GB 9921618

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **Reflec plc.**
Road One, Winsford Industrial Estate
Winsford, Cheshire CW7 3QQ, GB

72 Inventor/es: **Sagar, Brian**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 273 663 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).

ES 2 273 663 T3

DESCRIPCIÓN

Tintas retrorreflectantes.

5 La presente invención hace referencia a tintas retrorreflectantes y a los procedimientos para la preparación de las mismas.

10 Las composiciones de revestimientos retrorreflectantes han sido el objetivo de numerosas patentes, por ejemplo las patentes US nº 2.963.378, Palmquist *et al.*, nº 3.099.637, nº 3.228.897 y nº 3.420.597, Nellessen, nº 3.535.019, Longlet *et al.* y nº 4.103.060 y nº 4.263.345, Bingham *et al.* Una tinta retrorreflectante ha estado disponible comercialmente durante varios años, comercializada por la compañía 3 M, encontrándose disponible este producto en color gris oscuro y comercializándose en forma de un sistema de tres paquetes, que comprende un sistema de dispersión ligante, un paquete de microperlas o perlas de cristal revestidas semiesféricamente, y un agente de acoplamiento, que se mezclan inmediatamente antes de su utilización.

15 Se han propuesto tintas en un paquete en las patentes WO 94/06869, M. N. Ellis, y EP 0 729 592, Reflective Technology Industries Limited, y US nº 5.650.213, Reflective Technology Inc., que también revelan la incorporación de pigmento. La patente US nº 5.650.213 especifica un intervalo de tamaños de partículas del pigmento que, de hecho, es el intervalo disponible comercialmente, e intervalos de proporciones en volumen de ligante/perlas y de ligante/(perla y pigmento) que aparentemente son los intervalos de elección para producir una tinta que sea imprimible mediante técnicas convencionales de serigrafía.

20 Algunos de los problemas asociados con el rendimiento de los revestimientos reflectantes, especialmente en la forma práctica de un paquete que no requiere de mezcla inmediatamente antes de su utilización, son la vida de almacenamiento, la resistencia al lavado y la resistencia a la abrasión. Estas áreas cruciales están relacionadas entre sí: el sistema ligante no debe permitir que las perlas sedimenten incluso a lo largo de periodos prolongados de almacenamiento, y además no debe unirse a las perlas durante el almacenamiento, aunque debe, durante la impresión, fijar las perlas al sustrato de una manera razonablemente resistente al lavado y a la abrasión, permitiendo simultáneamente que las perlas puedan exponerse de manera apropiada a la luz retrorreflectante.

30 La severidad de estos problemas podría explicar la comercialización por parte de 3 M del sistema de tres paquetes y el hecho de que las tintas producidas de acuerdo con la patente US nº 5.650.213 se formulen exclusivamente para la producción de tejidos impresos por el titular de la patente, Reflective Technology Inc., y no se encuentren comercialicen a los impresores.

35 La presente invención se refiere a dichos problemas (y a otros problemas) y proporciona sistemas de tinta retrorreflectante de un paquete que presentan una vida de almacenamiento prolongada con una buena resistencia al lavado y a la abrasión.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una combinación de los ingredientes, especialmente para la utilización en la formulación de una tinta retrorreflectante de un paquete o de dos paquetes, que comprende elementos retrorreflectantes, microperlas adicionales a dichos elementos retrorreflectantes y/o que forman parte de dichos elementos retrorreflectantes por lo menos parcialmente, compuestos químicos ligantes para fijar los elementos retrorreflectantes y las microperlas a un sustrato sobre el que se aplica la tinta, y un agente para el acoplamiento de las microperlas y para reticular los compuestos químicos ligantes, siendo el agente de acoplamiento no reactivo hasta que se lleva a cabo el procedimiento de impresión.

45 Una tinta de un solo paquete producida a partir de la combinación de ingredientes indicada anteriormente puede presentar una vida de almacenamiento no inferior a 3 meses, preferentemente no inferior a 6 meses y más preferentemente no inferior a 12 meses cuando se almacena bajo condiciones ambientales (por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 20°C). Además, estas tintas, cuando se almacenan durante largos periodos, de 3 o más meses, bajo condiciones ambientales, no manifiestan cambios significativos de reología, conservando propiedades adecuadas de retrorreflectancia y de resistencia al lavado. Por lo tanto, una tinta retrorreflectante de un solo paquete según la presente invención puede mantener una viscosidad comprendida en el intervalo entre 10 y 30 pascales tras un almacenamiento no inferior a 3 meses, preferentemente no inferior a 6 meses y más preferentemente no inferior a 12 meses, y asimismo puede mostrar una resistencia al lavado que no reduce la retrorreflectancia en más del 40% (preferentemente en no más del 30% y más preferentemente en no más del 20%) cuando se aplica a un sustrato de algodón, nilón o poliéster y se lava durante 5 ciclos de acuerdo con la norma ISO 6330, procedimiento 5A.

60 El agente de acoplamiento habitualmente es sustancialmente no reactivo a temperatura ambiente, es decir a 20°C. Típicamente, el agente de acoplamiento no es reactivo excepto a altas temperaturas, a las que se cura el sustrato impreso, por ejemplo una temperatura comprendida en el intervalo entre 60°C y 200°C, por ejemplo de entre 130°C y 180°C.

65 El agente de acoplamiento puede activarse con una temperatura elevada; sin embargo, los presentes inventores no descartan la posibilidad de que el agente de acoplamiento pueda activarse por otros medios, tales como la exposición a luz ultravioleta o a otras radiaciones de alta energía.

ES 2 273 663 T3

Típicamente, el ligante es polimérico y el agente de acoplamiento sirve para acoplar las perlas al ligante polimérico.

En otro aspecto, la presente invención comprende una tinta retrorreflectante de uno o dos paquetes, que comprende microperlas en un medio líquido portador que incluye compuestos químicos ligantes para unir las microperlas al sustrato sobre el que debe aplicarse la tinta, incorporando las microperlas en el medio portador, y un agente de acoplamiento que acopla las microperlas y que reticula los compuestos químicos ligantes, caracterizado porque el agente de acoplamiento no se activa hasta que la tinta se ha impreso.

El sistema de dos paquetes comprende un paquete separado para el agente de acoplamiento.

La tinta puede comprender microperlas retrorreflectantes y/o no retrorreflectantes. Típicamente la proporción de microperlas que no presentan un revestimiento retrorreflectante constituye no más del 50% en volumen del contenido total de microperlas, aunque puede ser hasta del 100% cuando se utilizan láminas retrorreflectantes conjuntamente con las microperlas para proporcionar retrorreflectancia.

El ligante y el agente de acoplamiento pueden seleccionarse de entre las combinaciones siguientes, aunque sin limitarse a ellas:

copolímero de cloruro de polivinilideno como ligante y (3-aminopropil)silanotriol y/o trímero de 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado como agente de acoplamiento;

un copolímero acrílico como ligante y (3-aminopropil)silanotriol y/o trímero de 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado como agente de acoplamiento;

poliuretano como ligante y/o trímero de 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado como agente de acoplamiento.

Las microperlas pueden presentar un revestimiento de aluminio, y pueden pretratarse con un silicato antes de su inclusión en la tinta. Pueden, por ejemplo, pretratarse con silicato de sodio. Pueden tratarse con un silano, especialmente un silano con un grupo reactivo, tal como un grupo amino; tratamiento que puede ser posterior a un tratamiento con silicato y previo a la inclusión en la tinta. Un aminosilano adecuado es bis-[gamma-(trimetoxisilil)propil]amino.

La tinta puede comprender pigmento, y puede, especialmente cuando comprende pigmento, comprender microperlas no retrorreflectantes, que habitualmente se refiere a microperlas no metalizadas. El contenido de pigmento típicamente es de hasta 5% en peso de la tinta.

Las microperlas pueden pretratarse con cloruro estanoso antes de la metalización.

La tinta puede formularse (por ejemplo por su viscosidad, tamaño de partículas) de manera adecuada para aplicaciones de serigrafía. Las microperlas pueden presentar un tamaño medio comprendido en el intervalo entre 10 y 100 micrómetros, por ejemplo 25 a 70 micrómetros. Típicamente, en el caso de tintas que utilizan microperlas retrorreflectantes metalizadas, el tamaño medio es de aproximadamente 40 micrómetros, mientras que en el caso de tintas que utilizan microperlas no retrorreflectantes conjuntamente con otros elementos reflectivos, tales como partículas laminares reflectivas, las microperlas presentan típicamente un tamaño medio de aproximadamente 60 micrómetros.

Las microperlas, sean retrorreflectantes o no, comprenden preferentemente cristales con un alto índice de refracción, tales como cristales a base de titanio/bario con un índice de refracción comprendido en el intervalo entre 1,8 y 2,2, por ejemplo 1,9.

La tinta puede comprender un humectante, que puede comprender urea y/o 2,3-propanodiol, y puede ser a base de agua. Puede comprender un tampón, para garantizar un pH apropiado, comprendiendo dicho tampón, por ejemplo, un tampón de fosfato de amonio o un tampón de fosfato de sodio. También puede comprender un agente de dispersión, al igual que puede comprender un desespumante, un agente espesante, un agente reticulante y un agente suavizante.

Otros constituyentes que pueden encontrarse presentes en la tinta pueden seleccionarse de entre el grupo constituido por negro de carbono; material absorbente de la radiación ultravioleta; agente antidesgaste, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero; un agente supresor de la dispersión lumínica; un agente antiestático y un agente repelente del agua, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero.

La presente invención también puede comprender tintas basadas en agua. En este caso, la necesidad de proteger el revestimiento de aluminio contra la corrosión en un medio de base agua puede resultar menos importante.

Inesperadamente, a partir de las enseñanzas de la patente US nº 5.650.213, tintas de una calidad sustancialmente mejor (en términos de reflectancia, resistencia al lavado, resistencia a la abrasión y vida de almacenamiento) se producen con proporciones volumétricas de ligante a perlas iguales o inferiores al 50%. Esencialmente, se pueden unir más perlas usando menos ligante oscurecedor, más firmemente y más permanentemente que con las proporciones ligante/perlas utilizadas de la técnica anterior.

ES 2 273 663 T3

La viscosidad para una tinta de serigrafía deseablemente es igual o inferior a 40 pascales, preferentemente de entre 10 y 30 pascales, a temperatura ambiente.

5 La invención también comprende un procedimiento para la realización de tinta retrorreflectante en un paquete, que comprende las etapas siguientes:

- realizar las microperlas;
- suspensión de las microperlas en un medio portador líquido;
- el líquido portador que comprende compuestos químicos ligantes para fijar las microperlas al sustrato sobre el que se aplicará la tinta y un agente de acoplamiento que acopla las microperlas y reticula los compuestos químicos ligantes, siendo el agente de acoplamiento no reactivo excepto a temperatura elevadas (por ejemplo comprendida en el intervalo entre 60°C y 200°C y habitualmente de entre 130°C y 180°C) a las que el sustrato impreso resulta curado.

20 El procedimiento puede incluir la aplicación de un revestimiento de aluminio a las microperlas de cristal. Las microperlas pueden pretratarse con cloruro estanoso antes de la aplicación del revestimiento de aluminio, y pueden tratarse con una solución diluida de cloruro estanoso.

25 Las microperlas pueden metalizarse semiesféricamente en un proceso de metalización al vacío en el cual se mantienen sobre una película con un revestimiento adhesivo para su transporte a través del procedimiento de metalización, comprendiendo el revestimiento adhesivo un adhesivo del tipo estireno/butadieno u otro adhesivo, que pierde su pegajosidad cuando se moja. La película puede comprender una película de poliéster o de poliolefina. Tras la metalización, la película puede pasarse a través de una solución acuosa de ácido cítrico o de otra solución acuosa con un valor aproximado de pK_a de 2, y puede tratarse con ultrasonidos para facilitar la liberación de las microperlas de la superficie adhesiva. Al contrario que otros procedimientos para la fijación de microperlas para la metalización, este procedimiento resulta más sencillo por lo menos en la medida en que el baño de ácido cítrico puede reutilizarse repetidamente sin necesidad de rellenado.

30 Las microperlas pueden tratarse con un silicato previamente a su inclusión en la tinta, que puede ser una solución acuosa diluida de silicato de sodio. Las perlas (con o sin dicho tratamiento con silicato de sodio) también pueden tratarse con un silano, tal como un aminosilano, previamente a su inclusión en la tinta, y dicho tratamiento con un silano puede ser posterior al tratamiento con silicato. Un aminosilano particularmente beneficioso es bis-[gamma-(trimetoxisilil)propil]amino. Estos tratamientos, separadamente y colectivamente, mejoran aparentemente mejoran la fijación del revestimiento de aluminio a las microperlas y de las microperlas al sustrato en el impreso.

35 Se puede agregar un aminoalquil-silanotriol y/o un poliisocianato bloqueado al medio líquido portador como agente de acoplamiento.

40 En el caso, véase a continuación, de que se requiera el sistema de dos paquetes, en vez del sistema de un paquete, se puede agregar como agente de acoplamiento al medio líquido portador un derivado de alcoxisililalquilo, tal como un aminosilano (que puede ser el mismo aminosilano utilizado para tratar las microperlas) y/o se puede agregar también un poliisocianato (típicamente cuando las microperlas han sido tratadas con amino) al medio líquido portador como agente de acoplamiento.

45 Durante la preparación de la tinta puede prepararse un medio líquido portador que comprenda compuestos químicos ligantes y agente de acoplamiento, agregándose las microperlas al medio. Se puede agregar un pigmento al medio que contiene las microperlas.

50 Se pueden seleccionar aditivo o aditivos adicionales que se van a incorporar al medio líquido portador de entre el grupo constituido por:

55 pigmento; humectante, opcionalmente urea y/o 2,3 propanodiol; tampón, opcionalmente basado en fosfatos de amonio o de sodio; dispersante; desespumante; agente espesante; agente reticulante, agente suavizante; negro de carbono; material absorbente de ultravioleta; agente antidesgaste, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero; agente supresor de la dispersión lumínica; agente antiestático y agente repelente del agua, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero.

60 En los casos en los que se agrega un espesante, éste se puede agregar al medio en dos etapas, antes y después de agregar el ligante y el acoplador.

65 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una tinta retrorreflectante que comprende microperlas que presentan silicato (opcionalmente silicato de sodio) y/o silano (opcionalmente un aminosilano, tal como bis-[gamma-(trimetoxisilil)propil]amino y/o cloruro estanoso aplicado sobre las mismas.

Las microperlas pueden metalizarse, opcionalmente con un revestimiento de aluminio, superponiendo el metal al cloruro estanoso.

ES 2 273 663 T3

Las microperlas pueden metalizarse, opcionalmente con un revestimiento de aluminio, superponiendo el silicato y/o el silano sobre las perlas metalizadas y superponiendo el silano, si se encuentra presente, sobre el silicato, si se encuentra presente.

5 También se encuentra dentro del alcance de la presente invención una tinta que incorpora dichas microperlas y sustratos, tales como tejidos revestidos o impresos con tintas de acuerdo con los diversos aspectos de la presente invención.

10 Para determinadas aplicaciones, notablemente las impresas o revestidas con tintas retrorreflectantes, por ejemplo para telones de fondo y pantallas de efectos especiales en estudios de cine y televisión, resulta deseable que sean ignífugas, o retardantes del fuego.

15 Sin embargo, la naturaleza especializada de algunas tintas retrorreflectantes plantea problemas en muchos materiales de tejido normalmente ignífugos o retardantes del fuego.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un tejido ignífugo o retardante del fuego, impreso o revestido con tinta retrorreflectante, que resulta particularmente satisfactorio para ser utilizado como telón de fondo o como pantalla en las aplicaciones en cuestión.

20 La presente invención comprende un tejido ignífugo o retardante del fuego, impreso o revestido con una tinta retrorreflectante, que comprende elementos retrorreflectantes en una matriz polimérica, comprendiendo el tejido un componente estructural que se carboniza antes de fundirse.

25 El tejido puede hacerse ignífugo o retardante del fuego mediante la aplicación de un agente retardante del fuego, tal como los disponibles comercialmente Proban® o Pyrovatex®, sobre celulósicos, o puede ser naturalmente ignífugo o retardante del fuego, tal como una fibra de aramida.

30 La tinta no es preferentemente inflamable, por lo menos una vez aplicada al tejido. La matriz polimérica puede comprender cloruro de polivinilideno (por ejemplo en el caso de una tinta a base de agua), o cloruro de polivinilo u otro plastisol no inflamable.

A continuación se proporcionan ejemplos de tintas adecuadas para este propósito, en las Tablas 2 y 3.

35 Los sustratos revestidos con tinta de acuerdo con diversos aspectos de la presente invención pueden encontrar utilidad en una diversidad de aplicaciones, tales como cinta flexible con un revestimiento retrorreflectante, por ejemplo la cinta utilizada para definir líneas divisorias y/o el acordonamiento de zonas, tales como escenarios de crímenes, zonas de construcción, trabajos de carreteras y otros peligros.

40 Otra importante aplicación son los materiales retrorreflectantes para la utilización como material de fondo de estudios para inserción de imagen y propósitos similares, tal como se da a conocer en los documentos GB-A-2321565 y GB-A-2321814, las exposiciones de las cuales se incorporan a la presente memoria como referencia. De esta manera, un sustrato con la forma de una sábana de material flexible puede revestirse o imprimirse con una tinta de acuerdo con la presente invención para producir un material de fondo de estudio que muestre una retrorreflectancia normalizada de por lo menos aproximadamente 1/4 a un ángulo de incidencia de por lo menos 60 grados respecto a la normal, por
45 ejemplo tal como se describe en los documentos GB-A-2321565 y GB-A-2321814.

50 Un sustrato provisto de un revestimiento retrorreflectante de acuerdo con la presente invención puede proporcionarse con uno o más revestimientos adicionales para proteger el revestimiento retrorreflectante contra desgaste y/o humedad (por ejemplo un revestimiento repelente al agua), por ejemplo un revestimiento fluoropolimérico aplicado sobre el revestimiento retrorreflectante. También se puede aplicar un revestimiento antiestático al sustrato. Alternativamente, en vez de revestir el sustrato con estos revestimientos después de la impresión o revestimiento del sustrato con tinta retrorreflectante, la tinta puede incorporar ingredientes que conferirán propiedades antidesgaste, de repelencia al agua y/o antiestáticas.

55 El sustrato puede seleccionarse de entre un amplio abanico de materiales, incluyendo tejidos (por ejemplo entretejidos o de punto), tales como algodón, poliéster, nilón, seda, lana, viscosa y acrílicos.

60 A continuación se describen las tintas y procedimientos para su preparación, de acuerdo con la presente invención, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que la figura 1 es una ilustración diagramática del procedimiento de producción de perlas metalizadas; y la figura 2 es un diagrama de bloques del procedimiento de realización de una tinta.

65

ES 2 273 663 T3

Se proporcionan ejemplos de formulaciones de tinta según la presente invención en las Tablas 1 a 4.

TABLA 1

Tintas basadas en un sistema ligante de copolímero acrílico y agente de acoplamiento (3-aminopropil)silanotriol

Ingrediente/Referencia de la tinta	C202	C205	C208
Urea (Humectante)	10	10	10
Agua	154	179	179
Tampón de fosfato de amonio	20	20	20
Alcoprint PDN (Dispersante)	2	2	2
Agitan 218 (Desespumante)	2	2	2
Alcoprint PT21(Agente espesante)	8	8	8
2,3-Propanodiol (Humectante)	25	25	25
Alcoprint PFL (Agente reticulante trimetoximetil-melamina)	15	15	15
Alcoprint PSM (Agente suavizante)	30	30	30
Alcoprint PBA (Ligante copolímero acrílico)	300	225	225
Hidróxido de amonio	1	1	1
Silquest VS-142 (Agente de acoplamiento 3-aminopropil-silanotriol) [20% en agua]	25	25	25
Alcoprint PT21 (Agente espesante)	6	3	4,6
Perlas metalizadas (40 micrómetros) tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170 (Bis-[trimetoxisilil propil] amino)	400	450	400
Perlas no metalizadas (40 micrómetros) tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	--	--	50
Total	997	995	996,6
% de ligante en volumen	12	9	9
% perlas en volumen	16	18	18
% de ligante/perlas en volumen	75	50	50
Viscosidad	20,7	16,2	23,2
Temperatura	16,6	16,6	16,6
pH	8,4	8,9	8,8

ES 2 273 663 T3

TABLA 2

Tintas basadas en un sistema ligante de copolímero de cloruro de polivinilideno y agente de acoplamiento (3-aminopropil)silanotriol

Ingrediente / Referencia de la tinta	V246	V248	V251
Urea (Humectante)	10	10	10
Agua	128	288	288
Tampón de fosfato de amonio	20	20	20
Emulsionante WN (Dispersante)	3	3	3
Agitant 218 (Desespumante)	2	2	2
Alcoprint PT21 (Agente espesante)	8	8	8
2,3 Propanodiol (Humectante)	25	25	25
Polidene 33-048 (Ligante)	273	163	163
Hidróxido de amonio	1,4	1,4	1,4
Silquest VS-142 (Agente de acoplamiento) [20% en agua]	25	25	25
Alcoprint PT21 (Agente de acoplamiento)	3	5	3
Perlas metalizadas (40 micrómetros) tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	500	450	400
Perlas no metalizadas (40 micrómetros) tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	--	--	50
Peso total de la tinta (g)	998,4	1000,4	998,4
% de ligante en volumen	15	9	9
% perlas en volumen	20	18	18
% de ligante/perlas en volumen	75	50	50
Viscosidad (Pa·s)	25,6	14,2	12,3
Temperatura (°C)	17,7	17,6	17,2
pH	8,6	8,7	8,7

TABLA 3

Tintas basadas en el sistema ligante de copolímero polivinilideno y en una combinación de agentes de acoplamiento (3-aminopropil)silanotriol y trimero diisocianato de hexametileno bloqueado

Ingrediente/Referencia de la tinta	V253	V254	V257
Urea (Humectante)	10	10	10
Agua	91	183	183
Tampón de fosfato de amonio	20	20	20
Emulsionante WN (Agente de dispersión)	2	2	2
Emulsionante HVN (Dispersante)	2	2	2
Agitan 218 (Desespumante)	2	2	2
Alcoprint PT21 (Agente espesante)	9,3	8	8
2,3 Propanodiol (Humectante)	25	25	25
Polidene 33-048 (Ligante)	273	181	181
Hidróxido de amonio	1,4	1,4	1,4
Silquest VS-142 (Agente de acoplamiento) [20% en agua]	25	25	25
Trixene BI 7986 (Agente de acoplamiento)	40	40	40
Alcoprint PT21 (Agente espesante)	--	--	--
Perlas metalizadas (40 micrómetros) tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	500	500	400
Perlas no metalizadas (40 micrómetros) tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	--	--	100

ES 2 273 663 T3

	Peso total de la tinta (g)	1000,7	999,4	999,4
	% de ligante en volumen	15	10	10
5	% perlas en volumen	20	20	20
	% de ligante/perlas en volumen	75	50	50
	Viscosidad (Pa·s)	22,5	22,1	21,2
	Temperatura (°C)	19,3	19,0	19,0
10	pH	8,4	8,3	8,4

TABLA 4

Tintas basadas en un sistema ligante de poliuretano y una gema de acoplamiento trímero 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado

	Ingrediente/Referencia de la tinta	P96	P98	P102
	Urea (Humectante)	10	10	10
	Agua	62	187	187
	Tampón de fosfato de sodio	10	10	10
25	Emulsionante WN (Dispersante)	3	3	3
	Agitan 218 (Desespumante)	2	2	2
	Alcoprint PT21 (Agente espesante)	3,0	3,1	3,0
	2,3 Propanodiol (Humectante)	25	25	25,1
30	Alcoprint PSM (Agente suavizante)	30	30	30
	Witconbond 769 (Ligante)	300	225	226
	Trixene BI-7986 (Agente de acoplamiento)	50	50	50
	Alcoprint PT21 (Agente espesante)	0,7	4,0	3,0
35	Perlas metalizadas tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	500	450	400
	Perlas no metalizadas tratadas con silicato de sodio y Silquest A-1170	--	--	70
40	Peso total de la tinta (g)	993,7	999,1	1019,1
	% de ligante en volumen	12	9	8,8
	% perlas en volumen	60	18	18,5
	% de ligante/perlas en volumen	60	50	47,9
45	Viscosidad (Pa·s)	O/R	31,0	32,0
	Temperatura (°C)	18,8	18,2	18,5

50 En términos generales, los ingredientes se añadieron en el orden proporcionado en las Tablas 1 a 4. El espesante se añadió en dos partes. El pigmento, no tabulado, se añadió al final en cantidad adecuada para proporcionar el color deseado.

55 Las mediciones de viscosidad se realizaron con un viscosímetro Brookfield utilizando una aguja con número de referencia 5 girando a 10 rpm.

60 La Tabla 5 indica la naturaleza química y orígenes de los productos registrados utilizados en las tintas de las Tablas 1 a 4.

65

ES 2 273 663 T3

TABLA 5

	Componente de la Tinta	Producto registrado	Naturaleza Química	Proveedor
5	Ligante	Alcoprint PBA	Emulsión acuosa de un copolímero acrílico	Allied Colloids
10		Polidene 33-048	Emulsión acuosa de un cloruro de polivinilideno/copolímero de acrilato	Scott Bader
		Witcobond 769	dispersión de poliuretano a base de agua	Baxenden
15	Reticulante/agente de acoplamiento	Alcoprint PFL	Trimetoximetil melamina	Allied Colloids
		Silquest VS-142	3-Aminopropil silanotriol	OSi Specialities (Ambersil Ltd.)
20		Silquest A-1170	Bis-trimetoxisilil propil)amina	OSi Specialities (Ambersil Ltd.)
	Agente suavizante Agente espesante	Trixene BI-7986	Trímero 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado	Baxenden
25		Alcoprint PSM		Allied Colloids
	Agente de dispersión	Alcoprint PT21	Dispersión de un copolímero en aceite mineral ligero	Allied Colloids
		Alcoprint PDN	Solución acuosa de un polímero acrílico aniónico	Allied Colloids
30	Agente desespumante	Emulsionante WN	arilpoliglicol éter no iónico	Bayer
		Emulsionante HVN		BASF
		Agitan 218		Munzing Chemie

Las microperlas retrorreflectantes se prepararon, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, mediante un proceso generalmente similar al que se ha utilizado comercialmente durante muchos años, es decir mediante la incrustación de microperlas de cristal en una capa de adhesivo y el revestimiento de la superficie expuesta de las microperlas con una capa de aluminio en un metalizador de vacío. Sin embargo, existen diferencias sutiles aunque importantes. El procedimiento de acuerdo con la presente invención, que es nuevo e inventivo *per se*, para la fabricación de microperlas revestidas semiesféricamente, independientemente de cualquier formulación en la que serán utilizadas, se ilustra a título de ejemplo en la figura 1.

Un material portador 11, por ejemplo una película de poliéster, suministrado en un carrete 11a, que puede contener, por ejemplo, 1.000 metros de película de 1.500 mm de anchura, se reviste mediante contacto en un rodillo de impregnación 12 sumergido en un baño 13 con un capa 14 de 18 micrómetros de un adhesivo 15 de tipo estireno/butadieno, determinando el grosor del revestimiento por ejemplo mediante una configuración de rasqueta/rodillo 16.

Las perlas 17 (véase el recuadro de la figura 1) se dispersan en la capa de adhesivo 14 desde una tolva 18 y se presionan contra la capa de adhesivo 14 mediante un dispositivo de rodillos 19. Las perlas en exceso se eliminan por ejemplo mediante un dispositivo de succión 20.

Se utilizan perlas de cristal con un índice de refracción de 1,9, y un tamaño de 40 micrómetros, y se muestran, después del dispositivo de rodillos 19, en sección transversal, en el recuadro.

El material portador revestido de perlas 11 se pasa a continuación a través de un metalizador de vacío 21 para revestirlo de aluminio hasta un espesor de aproximadamente 0,3 micrómetros. El material 11, enrollado en un carrete, se introduce en el metalizador de vacío y se desenrolla hasta un carrete recolector al cual se fija; después se vacía el metalizador, se energiza la fuente de aluminio y se pasa el material de carrete a carrete para exponerlo al vapor de aluminio. El portador con perlas revestido 11 se pasa después por un baño 22 de solución acuosa (al 1%) de ácido cítrico a una temperatura comprendida entre 40°C y 50°C, pasando por una serie de rodillos 23 para proporcionar un tiempo de permanencia en el baño de varios minutos. El material 11 también pasa sobre una placa ultrasónica 24 que facilita la liberación de las microperlas que caen al fondo del baño 22. Al final de la tirada de 1.000 metros de portador 11, las microperlas se succionan del fondo del baño 22, se enjuagan con agua y se secan.

El efecto del baño de ácido cítrico es provocar que el adhesivo de estireno/butadieno pierda su pegajosidad y libere las microperlas. El material 11 recupera su pegajosidad al secarse, y puede reutilizarse para tiradas adicionales de fabricación de perlas sin necesidad de más revestimientos. El baño de ácido cítrico 22 también puede utilizarse nuevamente sin necesidad de renovar el ácido cítrico.

ES 2 273 663 T3

Previamente al revestimiento, las perlas de cristal se pretratan con una solución acuosa diluida de cloruro estanoso, seguido de un secado y un retamizado. Se ha comprobado que esta acción mejora significativamente la resistencia de la reflectancia de un diseño impreso.

5 Tras el revestimiento, las perlas se tratan con una solución acuosa de silicato de sodio. Se cree que el tratamiento pasiva el revestimiento de aluminio, reduciendo su susceptibilidad a la corrosión en medios acuosos, mientras que, simultáneamente, el silicato de sodio reacciona con el cristal de titanio/bario y/o con el aluminio, incrementando el número de zonas reactivas en la superficie de las micropérlas revestidas que se encuentran disponibles para reaccionar con el agente de acoplamiento de la tinta.

10 Si este tratamiento de silicato de sodio se realiza cerca del proceso de metalización, las perlas de aquel procedimiento pueden utilizarse después del enjuagado aunque antes del secado. Aproximadamente 40 kg de perlas metalizadas húmedas (que contienen 10 kg de agua) se mezclan con una solución de 20 kg de agua que contiene 1,4 kg de silicato de sodio y se agita durante 5 minutos. Después, se dejan que las perlas sedimenten, se decanta el silicato de sodio, las perlas se enjuagan con agua corriente, con un enjuagado final en agua desionizada.

15 Se obtiene una mejora significativa de la resistencia al lavado, especialmente con niveles reducidos (por ejemplo del 0,5%) de algunos agentes de acoplamiento en la formulación (lo que mejora considerablemente la vida de almacenamiento), mediante un tratamiento adicional de las perlas metalizadas con aminosilanos, significativamente con bis [gamma-(trimetoxisilil)propil]amino.

20 El efecto combinado de estos tratamientos de preparación de las perlas consiste en proporcionar una tinta que presenta una vida de almacenamiento que excede con creces los 12 meses y que todavía muestra una pérdida no significativa de retroreflectancia tras múltiples lavados a 40°C, aunque la cantidad de agente de acoplamiento sea de tan sólo 0,5%.

La figura 2 es un diagrama de bloques de las etapas de producción para una tinta típica de acuerdo con la presente invención, siendo las etapas:

30 30 Producción de micropérlas de cristal, con el tamizado necesario para obtener el intervalo de tamaños deseado, aproximadamente 40 micrómetros es un tamaño ideal;

31 Pretratamiento de cloruro estanoso, secado;

35 32 Metalización;

33 Recuperación en una solución de ácido cítrico;

40 34 Enjuagado;

35 Secado;

36 Tratamiento de silicato de sodio de las perlas metalizadas;

45 37 Enjuagado;

38 Pretratamiento con aminosilano;

39 Mezcla del medio líquido portador;

50 40 Adición de las perlas tratadas metalizadas (y, si se desea, las no metalizadas) al medio portador.

41 Adición de pigmento;

55 Las formulaciones de tinta detalladas en la presente memoria, formuladas mediante los procedimientos descritos, funcionando como sistemas de un paquete, presentan vidas de almacenamiento largas, siendo utilizables tras más de seis meses, en muchos casos transcurrido más de un año de la formulación (basándose en mediciones de envejecimiento acelerado a temperaturas de almacenamiento elevadas). Muestran retroreflectancias iniciales más altas en las proporciones volumétricas de ligante/perlas reducidas, que resultan posibles mediante los diversos procedimientos descritos.

60 La resistencia al lavado y a la abrasión resultan aceptables con volúmenes de ligante de tan sólo 9%, de hecho, la reducción del contenido de ligante en la formulación que comprende cloruro de polivinilideno y Trixene de hecho incrementa la resistencia a la abrasión.

65 Cada uno de los diversos ingredientes y combinaciones de ingredientes nuevos presenta su contribución en la producción de tintas de un paquete, y aunque se ha destacado particularmente la importancia de la reacción de un ligante con un agente de acoplamiento únicamente a temperatura elevada, no es la intención de los presentes inven-

ES 2 273 663 T3

5 tores sugerir que ésa podría ser la única materia innovadora y novedosa dada a conocer en la presente memoria. El pretratamiento de las perlas antes y después de la metalización también presenta profundos efectos incluso con los sistemas de ligante/acoplador y asimismo resulta ventajoso en la preparación de tintas para impresión de sustratos que no soportan temperaturas elevadas. En este caso resulta necesario recurrir a sistemas de dos paquetes, mezclando el agente de acoplamiento con la tinta inmediatamente antes de la impresión. Puede utilizarse un poliisocianato reactivo como agente de acoplamiento en estas circunstancias. La utilización de una configuración de dos paquetes resulta, evidentemente, más conveniente que la utilización del antiguo sistema de tres paquetes, y resulta posible mediante el pretratamiento con perlas.

10 En los casos en los que se añaden perlas no metalizadas (proporcionando el efecto, bastante obvio, de reducir la retroreflectancia total, pero reduciendo el color gris asociado a las perlas metalizadas y mejorando por lo tanto el brillo del color de las tintas pigmentadas), las perlas no metalizadas también se benefician del pretratamiento con perlas, particularmente del tratamiento con silicato y silano.

15 También se pueden utilizar perlas no metalizadas en formulaciones similares, y que han sido sometidas a un pretratamiento similar, sin perlas metalizadas pero con partículas laminares con un acabado similar al de un espejo. Dicha composición de revestimiento, considerada adecuada para la aplicación con cepillo, se describe en la patente US nº 3.835.087, Searight *et al.*, publicada el 10 de setiembre de 1974, y la tinta de impresión de dicha descripción se encuentra disponible comercialmente.

20 De acuerdo con la presente invención, en otro aspecto, las tintas de un paquete, que comprenden microperlas de cristal no metalizadas y partículas laminares, comprenden un medio líquido portador que incluye compuestos químicos ligantes para fijar las microperlas y las partículas laminares al sustrato sobre el que se aplica la tinta y un agente de acoplamiento que acopla las microperlas y reticula los compuestos químicos ligantes, caracterizado porque el agente de acoplamiento no es reactivo excepto a temperatura elevada, a la que se cura la tinta del sustrato.

25 Los sistemas ligantes y acopladores, tales como los indicados anteriormente, resultan adecuados, y las microperlas se benefician de la misma manera de los pretratamientos con silicato de sodio y con aminosilano (el tratamiento con cloruro estanoso resulta innecesario).

30 Un material laminar preferido es Iriodin 123 (lámina de mica revestida con dióxido de titanio, suministrado por Merck). El tamaño óptimo de partícula es de 5 a 35 micrómetros, y la lámina puede encontrarse presente en una cantidad aproximada del 7,5% en peso.

35 El tamaño medio de las microperlas de cristal puede ser de 60 micrómetros (pueden utilizarse perlas más grandes, por ejemplo de hasta 70 micrómetros y más, pero pueden no resultar adecuadas para serigrafías con mallas más finas). Las perlas de buena calidad, por ejemplo con un índice de refracción de 1,9, producen mejores resultados que las perlas con un índice de refracción inferior, y los mejores resultados se obtienen utilizando perlas TSTF (doble tamizado doble quemado) de 60 micrómetros.

40 Puede conseguirse una reflectancia cromática mediante la utilización de pigmentos de interferencia (serie Iriodin 200), mientras que los pigmentos de mica de brillo dorado (serie Iriodin 300) y los pigmentos de brillo metálico (serie Iriodin 500) proporcionan efectos interesantes, particularmente cuando se imprimen en tejidos de color.

45 La Tabla 6 indica los ingredientes para una serie de dichas tintas.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 273 663 T3

TABLA 6

	Ingrediente/Referencia de la tinta	NMB155	NMB182	NMB185	NMB191
5	Urea (Humectante)	10	10	10	10
	Agua	79	134	94	91
	Tampón de fosfato de amonio	20	20	20	--
10	Tampón de fosfato de sodio	--	--	--	10
	Emulsionante WN (Dispersante)	--	3	2	3
	Emulsionante HVN (Dispersante)	--	--	2	--
	Alcoprint PDN (Dispersante)	2	--	--	--
15	Agitan 218 (Desespumante)	2	2	2	2
	Alcoprint PSM (Suavizante)	30	--	--	30
	Alcoprint PT21 (Espesante)	4	4,8	3,3	3
	2,3 Propanodiol (Humectante)	25	25	25	25
20	Alcoprint PFL (Agente reticulante)	15	--	--	--
	Alcoprint PBA (Ligante) [acrílico]	300	--	--	--
	Polidene 33-048 (Ligante) [cloruro de polivinilideno]	--	300	300	--
25	Witcobond 769 (Ligante) [poliuretano]	--	--	--	300
	Trixene BI-7986 (Agente de acoplamiento)	--	--	40	50
	Hidróxido de amonio	1	1,4	1,4	--
	Silquest VS-142 (Agente de acoplamiento) [20% en agua]	25	25	25	--
30	Alcoprint PT21 (Espesante)	3,5	--	--	1
	Iriodin 123 [Mica revestida con dióxido de titanio]	75	75	75	75
35	Perlas (60 micrómetros) tratadas con silicato de sodio + A-1170	400	400	400	400
	Peso Total (g)	991,5	1000,2	999,7	1000,0
	Viscosidad (Pascal segundos)	23,6			
40	pH	8,5			

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Combinación de ingredientes, especialmente para la utilización en la formulación de una tinta retrorreflectante de uno o dos paquetes, que comprende elementos retrorreflectantes, microperlas adicionales a dichos elementos retrorreflectantes y/o que constituyen dichos elementos retrorreflectantes por lo menos en parte, productos químicos ligantes para fijar los elementos retrorreflectantes y las microperlas a un sustrato sobre el que debe aplicarse la tinta, y un agente de acoplamiento para acoplar las microperlas y reticular los productos químicos ligantes, siendo el agente de acoplamiento no reactivo hasta que se lleva a cabo el procedimiento de impresión.
- 10 2. Combinación según la reivindicación 1, en la que el agente de acoplamiento no es reactivo excepto a temperatura elevada a la que se cura el sustrato impreso.
- 15 3. Combinación según la reivindicación 1 ó 2, careciendo por lo menos algunas de las microperlas de revestimiento retrorreflectante.
- 20 4. Combinación según la reivindicación 1, 2 ó 3, en la que el sistema ligante/agente de acoplamiento se selecciona de entre el grupo constituido por:
- un copolímero de cloruro de polivinilideno como ligante y (3-aminopropil) silanotriol y/o trímero 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado como agente de acoplamiento;
- un copolímero acrílico como ligante y (3-aminopropil)silanotriol y/o trímero 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado como agente de acoplamiento;
- 25 poliuretano como ligante y/o trímero 1,6-diisocianato de hexametileno bloqueado como agente de acoplamiento;
5. Combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además uno o más componentes seleccionados de entre el grupo constituido por:
- 30 pigmento, humectante, opcionalmente urea y/o 2,3 propanodiol; tampón, opcionalmente basado en fosfatos de amonio o de sodio; dispersante; desespumante; agente espesante; agente reticulante, agente suavizante; negro de carbono; material absorbente de ultravioleta; agente antidesgaste, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero; agente supresor de la dispersión lumínica; agente antiestático y agente repelente del agua, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero.
- 35 6. Combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la proporción entre el volumen de ligante y el volumen de perlas es igual o inferior a 50%.
- 40 7. Combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que todas, o prácticamente todas, las microperlas no están metalizadas y en la que los elementos retrorreflectantes comprenden partículas laminares reflectantes.
8. Combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el ligante forma por lo menos parte de un medio líquido portador en el que los elementos retrorreflectantes y/o las microperlas son incorporados.
- 45 9. Combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que los productos químicos ligantes y los elementos/microperlas retrorreflectantes comprenden una tinta retrorreflectante de un paquete o una tinta retrorreflectante de dos paquetes, comprendiendo el agente de acoplamiento el segundo paquete.
- 50 10. Combinación según la reivindicación 9, utilizándose para la formulación de una tinta de dos paquetes en la que el agente de acoplamiento comprende un poliisocianato reactivo y/o un derivado de alcoxisililalquilo.
11. Combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, presentando las microperlas silicato (opcionalmente silicato de sodio) y/o silano (opcionalmente un aminosilano, tal como bis-[gamma-(trimetoxisilil)propil]amino y/o cloruro estanoso aplicado sobre las mismas.
- 55 12. Combinación según la reivindicación 11, en la que las microperlas son metalizadas, opcionalmente con un revestimiento de aluminio, encontrándose el metal superpuesto sobre el cloruro estanoso.
- 60 13. Combinación según las reivindicaciones 11 ó 12, en la que las microperlas son metalizadas, opcionalmente con un revestimiento de aluminio, encontrándose el silicato y/o el silano superpuesto a las perlas metalizadas, y encontrándose superpuesto el silano, si se encuentra presente, sobre el silicato, si se encuentra presente.
14. Tinta retrorreflectante de un paquete o de dos paquetes, que comprende la combinación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 65 15. Tinta retrorreflectante según la reivindicación 14, que es a base de agua.

ES 2 273 663 T3

16. Tinta retrorreflectante según la reivindicación 14 ó 15, adecuadamente formulada para serigrafía.

17. Tinta retrorreflectante según la reivindicación 14, 15 ó 16, cuya viscosidad es igual o inferior a 40 Pascal segundos, preferentemente comprendida entre 10 y 30 Pascal segundos a temperatura ambiente.

18. Tinta retrorreflectante según la reivindicación 14, en la que las microperlas presentan una o más de entre las características siguientes:

un índice de refracción comprendido en el intervalo entre 1,8 y 2,2, preferentemente 1,9;

presentan forma de perlas, presentando un tamaño medio comprendido en el intervalo entre 10 y 100 micrómetros, preferentemente en el intervalo entre 25 y 70 micrómetros; y

están constituidas por cristal de titanio/bario.

19. Tinta retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, que es una tinta de un paquete con una vida de almacenamiento no inferior a 3 meses, preferentemente no inferior a 6 meses y más preferentemente no inferior a 12 meses.

20. Tinta retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, que es una tinta de un paquete que presenta una viscosidad de entre 10 y 30 Pascal segundos tras un almacenamiento no inferior a 3 meses, preferentemente no inferior a 6 meses, y más preferentemente no inferior a 12 meses.

21. Tinta retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, que es una tinta de un paquete que presenta una resistencia al lavado de manera que la retrorreflectancia no se reduce en más de 40% (preferentemente en no más de 30%, más preferentemente en no más de 20%) cuando se aplica a un sustrato en forma de algodón, nilón o tejidos de poliéster y se lavan durante 5 ciclos de acuerdo con la norma ISO 6330, procedimiento 5A.

22. Tinta retrorreflectante que contiene microperlas que presentan silicato (opcionalmente silicato de sodio) y/o silano (opcionalmente un aminosilano, tal como bis[gamma-(trimetoxisilil)propil]amino) y/o cloruro estanoso aplicado sobre las mismas, productos químicos ligantes para fijar las microperlas al sustrato sobre el que debe aplicarse la tinta, y un agente de acoplamiento para acoplar las microperlas y reticular los productos químicos ligantes, siendo el agente de acoplamiento no reactivo hasta que se ha llevado a cabo el proceso de impresión.

23. Tinta retrorreflectante según la reivindicación 22, en la que dichas microperlas se encuentran metalizadas, opcionalmente con un revestimiento de aluminio, estando el metal superpuesto sobre el cloruro estanoso.

24. Tinta retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 22 ó 23, en la que dichas microperlas se encuentran metalizadas, opcionalmente con un revestimiento de aluminio, encontrándose superpuesto el silicato y/o el silano sobre las perlas metalizadas y encontrándose superpuesto el silano, si se encuentra presente, sobre el silicato, si se encuentra presente.

25. Procedimiento para la realización de tinta retrorreflectante de un paquete que comprende las etapas siguientes:

- realizar las microperlas;
- suspender las microperlas en un medio líquido portador;
- comprendiendo el medio líquido portador compuestos químicos ligantes para fijar las microperlas a un sustrato sobre el que se debe aplicar la tinta y un agente de acoplamiento que acopla las microperlas y reticula los compuestos químicos ligantes, siendo el agente de acoplamiento no reactivo excepto a temperatura elevada, a la que el sustrato impreso resulta curado.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, que comprende la aplicación de un revestimiento de aluminio sobre las microperlas.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, que comprende un pretratamiento de las microperlas con cloruro estanoso previamente a la aplicación del revestimiento de aluminio.

28. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que las microperlas se tratan con una solución acuosa diluida de cloruro estanoso.

29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28, en el que las microperlas se metalizan semi-esféricamente en un procedimiento de metalización al vacío, en el que se fijan sobre una película, opcionalmente o una película de poliéster de poliolefina, con un revestimiento adhesivo para el transporte a través del procedimiento de metalización, comprendiendo el revestimiento adhesivo un adhesivo del tipo estireno/butadieno.

ES 2 273 663 T3

30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que, tras la metalización, la película se pasa a través de una solución acuosa de ácido cítrico.

5 31. Procedimiento según las reivindicaciones 29 ó 30, en el que la película se trata ultrasónicamente para facilitar la liberación de las microperlas de la superficie adhesiva.

32. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 31, en el que las microperlas se tratan con un silicato, opcionalmente con una solución acuosa diluida de silicato de sodio, previamente a su inclusión en la tinta.

10 33. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 32, en el que las microperlas se tratan con un silano, preferentemente con un aminosilano, previamente a la inclusión en la tinta.

15 34. Procedimiento según la reivindicación 32 ó 33 cuando estén subordinadas a la reivindicación 29, en el que las microperlas se tratan con el silano, opcionalmente con un aminosilano, tal como bis[gamma(trimetoxisilil)propil]amino, tras el tratamiento con silicato.

35. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 34, en el que se añaden al medio líquido portador como agente de acoplamiento, un aminosilanotriol y/o un poliisocianato bloqueado.

20 36. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 35, en el que se prepara un medio líquido portador que comprende productos químicos ligantes y un agente de acoplamiento, y las microperlas se añaden al medio.

25 37. Procedimiento según la reivindicación 36, en el que se incorporan uno o más aditivos adicionales al medio líquido portador, seleccionándose dichos aditivos de entre el grupo constituido por:

30 pigmento, humectante, opcionalmente urea y/o 2,3-propanodiol; tampón opcionalmente basado en fosfatos de amonio o de sodio; dispersante; desespumante; agente espesante; agente reticulante, agente suavizante; negro de carbono; material absorbente de ultravioleta; agente antidesgaste, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero; agente supresor de la dispersión lumínica; agente antiestático y agente repelente del agua, opcionalmente una silicona o un fluoropolímero.

35 38. Procedimiento según la reivindicación 37, en el que se añade un espesante al medio líquido portador en dos etapas, es decir, antes y después de añadir el ligante y el acoplador.

39. Sustrato revestido o impreso con la tinta retroreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21.

40 40. Sustrato según la reivindicación 39 en forma de pantalla para mostrar imágenes proyectadas o un fondo de estudio para aplicaciones de inserción de imagen.

41. Sustrato según la reivindicación 39 en forma de cinta flexible.

45 42. Sustrato según la reivindicación 39, que comprende un tejido ignífugo o retardante del fuego impreso o revestido con la tinta retroreflectante, que comprende elementos retroreflectantes en una matriz polimérica, comprendiendo el tejido componentes que se carbonizan antes de fundirse.

43. Sustrato según la reivindicación 42, convertido en ignífugo o retardante del fuego mediante la aplicación de un agente retardante del fuego.

50 44. Sustrato según la reivindicación 43, en el que el agente retardante del fuego comprende Proban (RTM) o Pyrovatex (RTM), aplicado a un celulósico.

45. Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 42 a 44, comprendiendo el tejido una fibra de aramida.

55 46. Sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 42 a 45, en el que la tinta no es inflamable tras su aplicación sobre el tejido.

60 47. Sustrato según la reivindicación 46, en el que la tinta es a base de agua y la matriz polimérica comprende cloruro de polivinilideno.

48. Sustrato según la reivindicación 46, en el que la matriz polimérica comprende cloruro de polivinilo u otro plastisol no inflamable.

65 49. Procedimiento para proporcionar un sustrato con un revestimiento retroreflectante, que comprende la aplicación sobre el sustrato de una tinta retroreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, habiendo sido la tinta formulada como una tinta de un paquete y activando el agente de acoplamiento después de que la tinta haya sido impresa o revestida sobre el sustrato.

ES 2 273 663 T3

50. Procedimiento según la reivindicación 49, en el que el agente de acoplamiento se activa mediante curado del revestimiento de tinta a temperatura elevada.

5 51. Procedimiento según la reivindicación 49, en el que el agente de acoplamiento se activa mediante la aplicación de luz ultravioleta o de otro tipo de radiación de alta energía durante y/o después del procedimiento de impresión.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

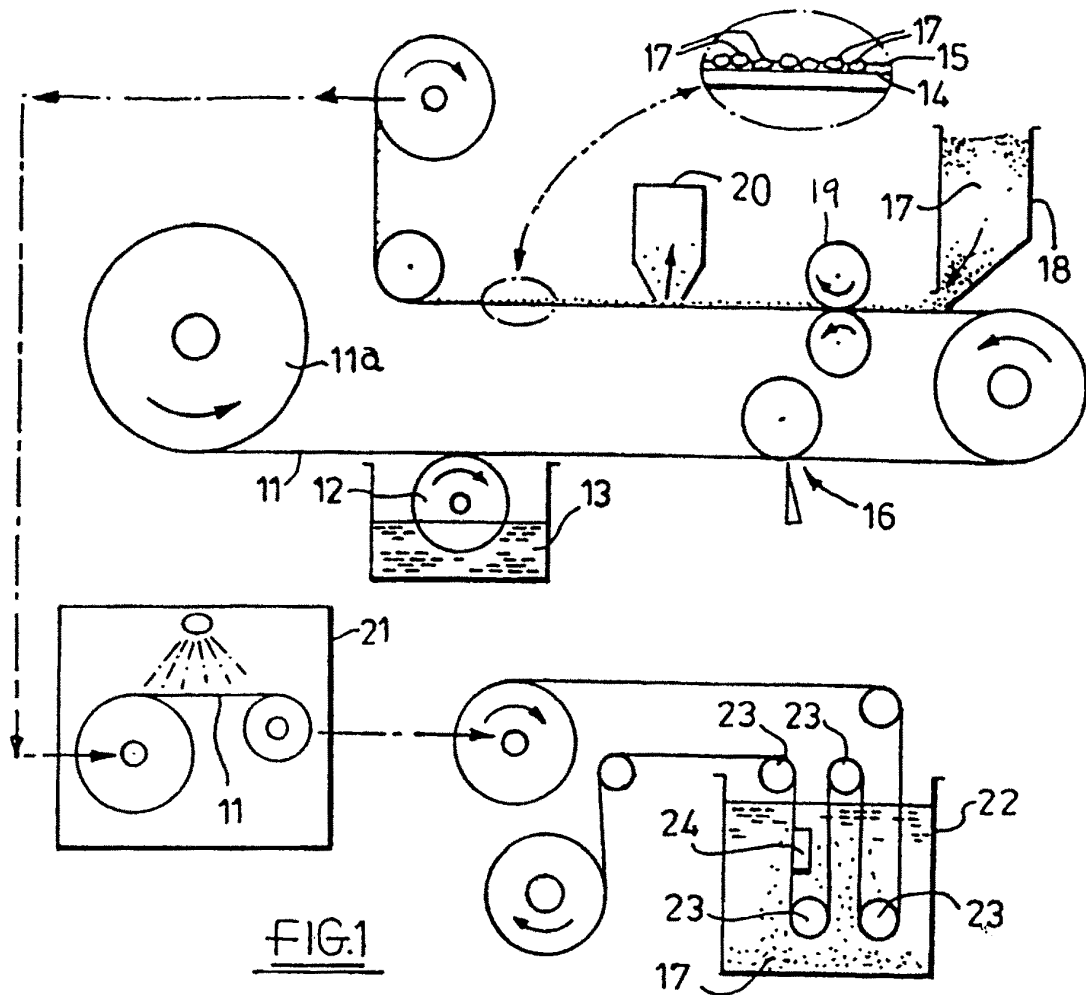


FIG. 1

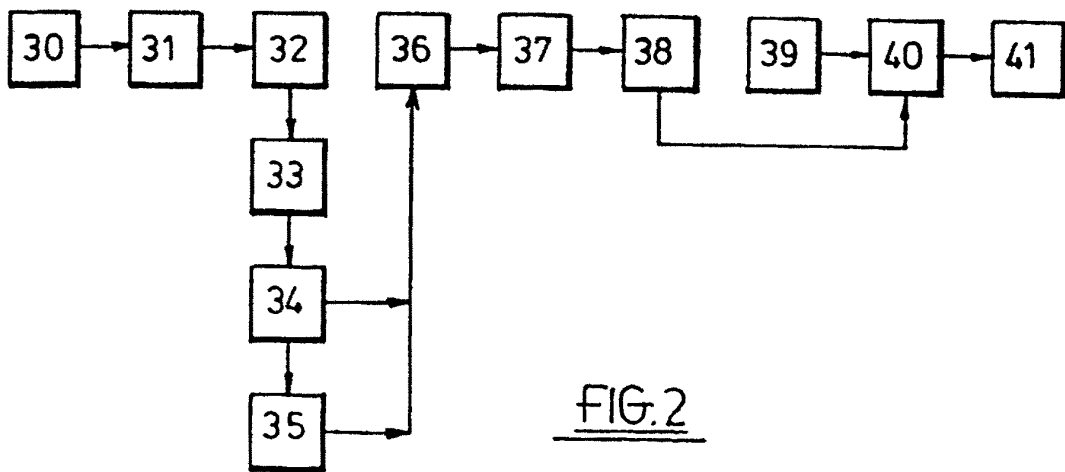


FIG. 2