



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 31 240 T2 2007.08.23**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 144 524 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 11/02 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 31 240.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00062**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 900 263.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/042113**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.01.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.10.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.08.2007**

(30) Unionspriorität:

9900654	14.01.1999	GB
9901031	19.01.1999	GB
9921394	10.09.1999	GB
9921618	14.09.1999	GB

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 10719 Berlin

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

Reflec PLC, Winsford, Cheshire, GB

(72) Erfinder:

SAGAR, Brian, Cheadle, Cheshire SK8 5HJ, GB

(54) Bezeichnung: **RETROREFLEKTIERENDE TINTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft retroreflektive Tinten und ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Retroreflektive Beschichtungszusammensetzungen sind der Gegenstand vieler Patentschriften, z.B. US-Patent 2,963,378, Palmquist et al., 3,099,637, 3,228,897 und 3,420,597, Nellessen, 3,535,019, Longlet et al., 4,103,060 und 4,263,345, Bingham et al. Seit einigen Jahren ist eine retroreflektive Tinte von der 3M-Company erhältlich, wobei dieses Produkt in dunkelgrau erhältlich ist und als System mit drei Packungen verkauft wird, wobei ein Binder-Dispersions-System, eine Packung hemisphärisch beschichteter Glasmikrokügelchen oder -perlen sowie ein Kupplungs-Agens enthalten ist, die unmittelbar vor der Verwendung gemischt werden.

[0003] Tinten in einer Einerpackung wurden in der WO 94/06869, M. N. Ellis, EP 0 729 592, Reflective Technology Industries Limited und US 5,650,213 Reflective Technology Inc. vorgeschlagen, worin auch die Aufnahme eines Pigments beschrieben ist. Die US 5,650,213 beschreibt eine Verteilung der Pigmentpartikelgröße, die im Grunde der üblichen Verteilung entspricht, die kommerziell erhältlich ist, und gibt Volumenverhältnisse von Binder zu Perle und Binder/Perle und Binder/(Perle und Pigment) an, die dem Anschein nach die Bereiche der Wahl sind, um eine mit konventionellen Siebdrucktechniken druckbare Tinte herzustellen.

[0004] Probleme, die mit dem Verhalten von reflektiven Beschichtungen zusammenhängen, insbesondere in Form von komfortablen Einerpackungen, die kein Mischen vor dem Drucken benötigen, beinhalten Haltbarkeit, Waschechtheit und Abriebsfestigkeit. Diese Schlüsselgebiete sind miteinander verknüpft – das Bindersystem muss so beschaffen sein, dass es keine Absetzung der Perlen auch über längere Lagerperioden ermöglicht, ebenso darf es während dieser Lagerzeit nicht mit den Perlen kuppeln, weiterhin muss es nach dem Drucken die Perlen an das Substrat so anheften, dass eine vernünftige Waschechtheit und Abriebsfestigkeit gegeben ist, während die Perlen so ausgerichtet sein müssen, dass sie das Licht entsprechend reflektieren können.

[0005] Die Schwere dieser Probleme erklärt den Absatz des dreigebindigen Systems von 3M sowie der Tatsache, dass Tinten, die gemäß der US 5,650,213 hergestellt sind, ausschließlich für die Produktion von bedruckten Fasern und nicht zum Verkauf für Drucker vom Patentinhaber Reflective Technology Inc. formuliert sind.

[0006] Vorliegende Erfindung betrifft diese und weitere Probleme und bietet lange Haltbarkeit von eingebundenen retroreflektiven Tintensystemen mit guter Waschechtheit und Abriebsfestigkeit.

[0007] Erfindungsgemäß wird eine Kombination von Bestandteilen, speziell zur Nutzung bei einer Formulierung einer retroreflektiven Tinte für eine Einer- bzw. Zweierpackung bereitgestellt, enthaltend retroreflektive Elemente, zusätzlich zu diesen retroreflektiven Elementen Mikrokügelchen und/oder als zumindest teilweisen Bestandteil dieser retroreflektiven Elemente, Bindechemikalien zum Anbringen der retroreflektiven Elemente und Mikrokügelchen an ein Substrat, auf das die Tinte aufgebracht werden soll, sowie ein Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien, wobei das Kupplungsmittel bis zur Ausführung des Druckprozesses nicht reaktiv ist.

[0008] Eine Tinte für eine Einerpackung, die unter Verwendung der oben angegebenen Kombination von Bestandteilen hergestellt wird, hat eine Haltbarkeit von nicht weniger als 3 Monaten, bevorzugt nicht weniger als 6 Monaten, und besonders bevorzugt nicht weniger als 12 Monaten, wenn sie unter Umgebungsbedingungen (d.h. eine Temperatur von ungefähr 20°C) gelagert wird. Solche Tinten zeigen ebenfalls, wenn sie über einen verlängerten Zeitraum von 3 Monaten oder mehr, unter Umgebungsbedingungen gelagert werden, keine signifikante Veränderung der Rheologie, während sie angemessene retroreflektive Eigenschaften und Waschechtheit beibehalten. Eine erfindungsgemäße Tinte für eine Einerpackung weist daher eine Viskosität zwischen 10 und 30 Pa nach einer Lagerung über nicht weniger als 3 Monate, bevorzugt nicht weniger als 6 Monate und besonders bevorzugt nicht weniger als 12 Monate auf und besitzt ebenso eine Waschechtheit, so dass die Retroreflektivität nicht mehr als 40% (bevorzugt nicht mehr als 30% und besonders bevorzugt nicht mehr als 20%) reduziert wird, wenn die Tinte auf ein Substrat in Form von Baumwolle, Nylon oder Polyester aufgebracht wird und fünf Waschzyklen gemäß ISO 6330, Methode 5A unterzogen wird.

[0009] Das Kupplungsagens ist bei Raumtemperatur, d.h. 20°C im Wesentlichen unreaktiv. Typischerweise ist das Kupplungsagens außer bei höheren Temperaturen, bei denen das bedruckte Substrat ausgehärtet wird, unreaktiv, z.B. einer Temperatur innerhalb des Bereichs von 60 bis 200°C, z.B. 130 bis 180°C.

[0010] Das Kupplungsagens kann bei erhöhter Temperatur aktiviert werden, jedoch wird die Möglichkeit nicht

ausgeschlossen, dass das Kupplungsagens durch andere Mittel, wie z.B. Bestrahlung durch UV-Licht oder durch andere hochenergetische Strahlung aktiviert werden kann.

[0011] Typischerweise ist der Binder ein Polymer und das Kupplungsagens dient der Kupplung der Kugeln an den polymeren Binder.

[0012] Weiterhin betrifft die Erfindung eine retroreflektive Tinte für eine Einer- oder Zweierpackung, die Mikrokügelchen in einem flüssigen Trägermedium, inklusive Binde-Chemikalien zum Aufbringen der Mikrokügelchen auf ein Substrat, auf das die Tinte aufgebracht werden soll, beinhaltet, und die Mikrokügelchen und ein Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien in dem Trägermedium beinhaltet sind, wobei das Kupplungsmittel bis zur Ausführung des Druckprozesses nicht reaktiv ist.

[0013] Das Zweierpackungs-System umfasst eine separate Packung für das Kupplungsmittel.

[0014] Die Tinte beinhaltet retroreflektive und/oder nicht-retroreflektive Mikrokügelchen. Typischerweise beträgt der Anteil aller Mikrokügelchen, die keine retroreflektive Beschichtung aufweisen, nicht mehr als 50 Vol.-% der Gesamtmenge an Mikrokügelchen, kann jedoch bis zu 100% betragen, wenn reflektive Schuppen in Verbindung mit Mikrokügelchen verwendet werden, um die Retroreflektivität zu gewährleisten.

[0015] Das Binde- und Kupplungsagens sind bevorzugt ausgewählt, jedoch nicht darauf beschränkt, aus den folgenden Kombinationsmöglichkeiten:

Polyvinylidenchlorid-Copolymer als Binder und (3-Aminopropyl)-silantriol und/oder blockiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Trimer als Kupplungsmittel;

ein Acrylcopolymer als Binder und (3-Aminopropyl)-silantriol und/oder blockiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Trimer als Kupplungsmittel; und

Polyurethan als Binder und 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Trimer als Kupplungsmittel.

[0016] Die Mikrokügelchen können eine Aluminiumbeschichtung aufweisen und mit einem Silikat vor dem Einbringen in die Tinte vorbehandelt sein. Zum Beispiel kann die Vorbehandlung mit Natriumsilicat erfolgen. Sie können mit einem Silan, insbesondere einem Silan mit einer reaktiven Gruppe, wie z.B. einer Aminogruppe vorbehandelt sein, wobei diese Behandlung nach der Silicat-Behandlung und vor dem Einbringen in die Tinte erfolgt. Ein geeignetes Aminosilan ist Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin.

[0017] Die Tinte kann Pigment enthalten und, insbesondere wenn Pigment enthalten ist, nicht retroreflektive, d.h. im Normalfall unmetallisierte, Mikrokügelchen. Der Pigmentgehalt beträgt typischerweise bis zu 5 Gew.-% der Tinte.

[0018] Die Mikrokügelchen können vor der Metallisierung mit Zinnchlorid vorbehandelt sein.

[0019] Die Tinte kann hinsichtlich der Viskosität oder Partikelgröße so formuliert sein, dass sie für den Siebdruck geeignet ist. Die Mikrokügelchen können eine mittlere Größe in einem Bereich von 10 bis 100 µm, z.B. 25 bis 70 µm, aufweisen. Im Falle von Tinten, bei denen metallisierte retroreflektive Mikrokügelchen verwendet werden, beträgt die mittlere Größe typischerweise ungefähr 40 µm, wohingegen im Fall von Tinten, bei denen nicht-retroreflektive Tinten in Verbindung mit weiteren reflektiven Elementen, wie z.B. reflektive Schuppen-Partikel verwendet werden, die Mikrokügelchen typischerweise eine mittlere Größe von ungefähr 60 µm haben.

[0020] Die Mikrokügelchen, ob retroreflektiv oder nicht, bestehen bevorzugt aus Glas mit einem hohen Brechungsindex, wie z.B. Titan/Barium-basiertes Glas, mit einem Brechungsindex im Bereich von 1,8 bis 2,2, z.B. 1,9.

[0021] Ebenso kann die Tinte ein Befeuchtungsmittel beinhalten, das Harnstoff und/oder 2,3-Propandiol enthalten und Wasser-basiert sein kann. Es kann ein Puffer zur Absicherung eines angemessenen pH-Werts enthalten sein, wobei der Puffer, z.B. einen Ammoniumphosphatpuffer oder einen Natriumphosphatpuffer umfasst. Ebenso kann ein Dispergiermittel beinhaltet sein, z.B. ein Entschäumer, ein Verdickungsmittel, ein Vernetzungsmittel und ein Weichmacher.

[0022] Weitere Bestandteile können in der Tinte enthalten sein, die aus der Gruppe bestehend aus Industrie-ruß, UV-absorbierenden Materialien, Antiverschleißmaterialien, optional ein Silikon oder ein Fluorpolymer, Mittel zur Unterdrückung von Streulicht, antistatisch wirkende Mittel und wasserabweisende Mittel, optional ein Silikon- oder Fluorpolymer, ausgewählt sind.

[0023] Ebenso schließt die Erfindung Tinten ein, die nicht auf Wasser basieren. In diesem Fall ist das Erfordernis, die Aluminiumbeschichtung gegen einen Angriff in Wasser-basierten Medien zu schützen, von geringerer Bedeutung.

[0024] Überraschenderweise wurden Tinten von wesentlich besserer Qualität bezüglich der Reflektivität, Waschbarkeit, Abriebsfestigkeit und Haltbarkeit hinsichtlich der Lehre der US 5,650,213 produziert, bei denen das Volumenverhältnis von Binder zu Kügelchen $\leq 50\%$ ist. Wesentlich dabei ist, dass mehr Kügelchen fester und permanenter aufgebracht werden können, unter Verwendung von weniger verdunkelndem Binder, als wenn aus dem Stand der Technik bekannte Verhältnisse von Binder zu Kügelchen verwendet werden.

[0025] Für eine für den Siebdruck geeignete Tinte beträgt die Viskosität bei Raumtemperatur wünschenswerterweise gleich oder weniger als 40 Pa, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Pa.

[0026] Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung einer retroreflektiven Tinte für eine Einerpackung bereitgestellt, wobei folgende Schritte umfasst sind:

- Herstellung von Mikrokügelchen;
- Suspendieren der Mikrokügelchen in einem flüssigen Trägermedium;
- wobei das flüssige Trägermedium Binde-Chemikalien zum Anbringen der retroreflektiven Elemente und Mikrokügelchen an ein Substrat, an das die Tinte aufgebracht werden soll, sowie ein Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien beinhaltet, wobei das Kupplungsmittel außer bei erhöhten Temperaturen (z.B. innerhalb eines Bereichs von 60 bis 200°C und gewöhnlich von 130 bis 180°C), bei denen das bedruckte Substrat ausgehärtet wird, nicht reaktiv ist.

[0027] Das Verfahren kann die Applikation einer Aluminiumbeschichtung auf die Glasmikrokügelchen beinhalten. Die Mikrokügelchen können vor der Applikation der Aluminiumbeschichtung mit Zinnchlorid, insbesondere mit einer verdünnten Lösung von Zinnchlorid vorbehandelt sein.

[0028] Die Mikrokügelchen können hemisphärisch in einem Vakuummetallisierungsprozess metallisiert werden, bei dem sie zum Transport durch den Metallisierungsprozess auf einem Film mit einer adhäsiven Beschichtung gehalten werden, wobei die adhäsive Beschichtung ein Styren/Butadien-Typ- oder an ein anderes Adhäsiv, das seine Klebekraft bei Benetzung verliert, enthält. Der Film kann einen Polyester- oder einen Polyolefin-Film umfassen. Anschließend an die Metallisierung wird der Film durch eine wässrige Zitronensäurelösung oder eine andere wässrige Lösung mit einem pK_a -Wert von ungefähr 2 geführt, und kann auch zur Unterstützung der Freisetzung der Mikrokügelchen von der adhäsiven Oberfläche mit Ultraschall beaufschlagt werden. Im Gegensatz zu anderen Methoden zum Aufbringen der Kügelchen zur Metallisierung ist diese Methode leichter durchzuführen, zumindest insofern, als dass das Zitronensäurebad ohne Nachfüllen mehrmals verwendet werden kann.

[0029] Die Mikrokügelchen können vor dem Einbringen in die Tinte mit einem Silikat behandelt werden, das beispielsweise eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumsilikat sein kann. Die Kügelchen können auch (mit oder ohne einer solchen Natriumsilikatbehandlung) mit einem Silan, beispielsweise einem Aminosilan, vor Einbringen in die Tinte behandelt werden, wobei diese Silan-Behandlung der Silikat-Behandlung folgen kann. Ein besonders bevorzugtes Aminosilan ist Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin. Diese Behandlungen, im Einzelnen sowie in ihrer Gesamtheit, scheinen die Beständigkeit der Anhaftung der Aluminiumbeschichtung an die Mikrokügelchen sowie der Mikrokügelchen auf das Substrat beim Druckvorgang zu erhöhen.

[0030] Ein Aminoalkylsilanthiol und/oder ein blockiertes Polyisocyanat können zum flüssigen Trägermedium als Kupplungsmittel zugegeben werden.

[0031] Für den Fall, dass, wie unten angegeben, eher ein Zweierpack- als ein Einerpack-System benötigt wird, kann ein Alkoxysilylalkylderivat, wie z.B. ein Aminosilan – das dasselbe Aminosilan, das zur Behandlung der Mikrokügelchen verwendet wurde, sein kann – und/oder ein Polyisocyanat (typischerweise wo die Mikrokügelchen mit dem Amin behandelt werden) ebenfalls zu dem flüssigen Medium als Kupplungsmittel gegeben werden.

[0032] Bei der Herstellung der Tinte kann ein flüssiges Trägermedium, enthaltend Binde-Chemikalien und Kupplungsmittel, hergestellt werden und die Mikrokügelchen zum Medium zugegeben werden. Ein Pigment kann zum Medium, das die Mikrokügelchen enthält, zugegeben werden.

[0033] Ein weiteres Additiv oder weitere Additive können in das flüssige Trägermedium eingebracht werden

und aus der Gruppe enthaltend die folgenden Stoffe ausgewählt sein:

Pigmente, Befeuchtungsmittel, optional Harnstoff und/oder 2,3-Propandiol, Puffer, optional auf Ammonium- oder Natriumphosphaten basierend, Dispergiermittel, Entschäumer, Verdicker, Vernetzer, Weichmacher, Industrieruß, UV-absorbierende Materialien, Antiverschleißmaterialien, optional ein Silikon- oder ein Fluorpolymer, Mittel zur Unterdrückung von Streulicht, anti-statisch wirkende Mittel und wasserabweisende Mittel, optional ein Silikon- oder ein Fluorpolymer.

[0034] Wenn ein Verdickungsmittel beinhaltet ist, kann es in zwei Schritten zu dem Medium zugegeben werden, nämlich vor und nach der Zugabe von Binder und Kupplungsmittel.

[0035] Weiterhin wird erfindungsgemäß ebenso eine retroreflektive Tinte bereitgestellt, die Mikrokügelchen enthält, wobei auf die Mikrokügelchen Silikat (optional Natriumsilikat) und/oder Silan (optional ein Aminosilan wie z.B. Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)-propyl]-amin) und/oder Zinnchlorid aufgebracht ist.

[0036] Die Mikrokügelchen können metallisiert sein, optional mit einer Aluminiumbeschichtung, wobei das Metall dem Zinnchlorid überschichtet ist.

[0037] Die Mikrokügelchen können metallisiert sein, optional mit einer Beschichtung aus Aluminium, wobei das Silikat und/oder das Silan auf die metallisierten Kügelchen aufgebracht sind und das Silan, falls vorhanden, dem Silikat, falls vorhanden, überlagert ist.

[0038] Weiterhin wird erfindungsgemäß eine Tinte, die solche Mikrokügelchen enthält, sowie Substrate, wie z.B. Fasern, die mit erfindungsgemäßen Tinten beschichtet oder bedruckt sind, bereitgestellt.

[0039] Für bestimmte Anwendungen, insbesondere wo mit retroreflektiven Tinten bedruckte oder beschichtete Fasern, z.B. für Kulissen oder Bildschirme für Special Effects in Film- und Televisionstudios verwendet werden, ist es wünschenswert, dass die Fasern feuerfest oder feuerhemmend sind.

[0040] Die spezielle Natur mancher retroreflektiver Tinten wirft jedoch Probleme in Verbindung mit vielen normalerweise feuerfesten oder feuerhemmenden Fasermaterialien auf.

[0041] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine feuerfeste oder feuerhemmende Faser, die mit einer retroreflektiven Tinte bedruckt oder beschichtet ist und insbesondere befriedigende Eigenschaften als Kulisse oder Bildschirm bei den fraglichen Anwendungen bietet.

[0042] Der erfindungsgemäße Gegenstand umfasst eine feuerfeste oder feuerhemmende Faser, die mit einer retroreflektiven Tinte bedruckt oder beschichtet ist, wobei retroreflektive Elemente in einer Polymermatrix enthalten sind und die Faser eine strukturelle Komponente enthält, die verkohlt bevor sie schmilzt.

[0043] Die Faser kann durch Applikation eines feuerhemmenden Stoffs, wie beispielsweise das kommerziell erhältliche Proban® oder Pyrovate® auf ein cellulosehaltiges Material feuerfest gemacht werden oder es kann von Haus aus feuerfest oder feuerhemmend sein, wie z.B. Aramid.

[0044] Vorzugsweise ist die Tinte nicht brennbar, zumindest dann, wenn sie einmal auf die Faser aufgebracht wurde. Das Polymermatrixmaterial kann Polyvinylidenchlorid (z.B. im Falle einer wässrig basierten Tinte oder Polyvinylchlorid oder ein weiteres nicht entzündliches Plastisol enthalten.

[0045] Beispiele für Tinten, die für diesen Zweck geeignet sind, sind in den unten folgenden Tabellen 2 und 3 gegeben.

[0046] Substrate, die mit einer erfindungsgemäßen Tinte beschichtet sind, finden Verwendung bei einer Reihe von Anwendungen, wie z.B. als flexibles Band mit einer retroreflektiven Beschichtung, z.B. als Band zum Ziehen von Grenzlinien und/oder zur Abriegelung von Arealen, wie z.B. Tatorten, Baustellen, Straßenarbeiten oder anderen Gefahrenorten.

[0047] Eine weitere wichtige Anwendung der retroreflektiven Materialien ist die Verwendung als Studiohintergrundmaterial zur Einblendung und ähnlichen Zwecken, wie z.B. in GB-A-2321565 und GB-A-2321814 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt hiermit mit aufgenommen wird. Somit kann also ein Substrat in Form eines flexiblen Tuch-Materials mit einer erfindungsgemäßen Tinte beschichtet werden, um ein Studio-Hintergrundmaterial zu erhalten, mit einer normalisierten Retroreflektivität von mindestens 1/4 bei einem Einfallswin-

kel von mindestens 60° bezüglich der Normalen, z.B. wie beschrieben in GB-A-2321565 und GB-A-2321814.

[0048] Ein Substrat, das mit einer erfindungsgemäßen retroreflektiven Beschichtung versehen ist, kann mit einer zusätzlichen Beschichtung oder Beschichtungen zum Schutz der retroreflektiven Beschichtung gegen Abrieb und/oder Feuchtigkeit (d.h. eine wasserabweisende Beschichtung), z.B. eine Beschichtung aus einem Fluorpolymer über der retroreflektiven Beschichtung versehen sein. Ebenso kann eine antistatisch wirkende Beschichtung auf das Substrat aufgebracht sein. Anstatt das Substrat mit solchen Beschichtungen nach dem Bedrucken oder Beschichten des Substrats mit der retroreflektiven Tinte zu beschichten, kann als Alternative die Tinte Bestandteile beinhalten, die ihr Abriebsfestigkeit, wasserabweisende und/oder antistatische Eigenschaften verleihen.

[0049] Das Substrat kann aus einer weiten Bandbreite von Materialien ausgewählt sein, inklusive textile Fasern (z.B. gewoben oder gestrickt) wie z.B. Baumwolle, Polyester, Nylon, Seide, Wolle, Viskose und Acryl.

[0050] Im Folgenden werden erfindungsgemäße Tinten und Verfahren zur Herstellung derselbigen unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben, wobei [Fig. 1](#) eine schematische Darstellung von metallisierten Kügelchen und [Fig. 2](#) ein Blockdiagramm eines Prozesses zur Herstellung einer Tinte zeigen.

[0051] Beispiele von erfindungsgemäßen Tinten-Formulierungen sind in den Tabellen 1 bis 4 dargestellt.

Tabelle 1: Tinten, die auf einem Acryl-Copolymer-Bindemittel-System und (3-Aminopropyl)silantriol-Kupplungsmittel basieren

Inhaltsstoff/Tinte-Nr.	C202	C205	C208
Harnstoff (Befeuchtungsmittel)	10	10	10
Wasser	154	179	179
Ammoniumphosphatpuffer	20	20	20
Alcoprint PDN (Dispergiermittel)	2	2	2
Agitan 218 (Entschäumer)	2	2	2
Alcoprint PT21 (Verdicker)	8	8	8
2,3-Propandiol (Befeuchtungsmittel)	25	25	25
Alcoprint PFL (Trimethoxymethylmelamin-Vernetzer)	15	15	15
Alcoprint PSM (Weichmacher)	30	30	30
Alcoprint PBA (Acryl-Copolymer-Bindemittel)	300	225	225
Ammoniumhydroxid	1	1	1
Silquest VS-142 (3-Aminopropylsilantriol-Kupplungsmittel) [20 % in Wasser]	25	25	25
Alcoprint PT21 (Verdicker)	6	3	4,6
Metallisierte Kügelchen (40 µm) behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170 (Bis[trimethoxysilylpropyl]amin)	400	450	400

Nicht-metallisierte Kügelchen (40 µm), behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	--	--	50
Gesamt	997	995	996,6

Bindemittel Vol.-%	12	9	9
Kügelchen Vol.-%	16	18	18
Bindemittel Vol.-%/Kügelchen Vol.-%	75	50	50
Viskosität	20,7	16,2	23,2
Temperatur	16,6	16,6	16,6
pH-Wert	8,4	8,9	8,8

Tabelle 2: Tinten, die auf einem Polyvinylidenchlorid-Copolymer-Bindemittel-System und (3-Aminopropyl)silanol-Kupplungsmittel basieren

Inhaltsstoff/Tinte-Nr.	V246	V248	V251
Harnstoff (Befeuchtungsmittel)	10	10	10
Wasser	128	288	288
Ammoniumphosphatpuffer	20	20	20
Emulgator WN (Dispergiermittel)	3	3	3
Agitan 218 (Entschäumer)	2	2	2
Alcoprint PT21 (Verdicker)	8	8	8
2,3-Propandiol (Befeuchtungsmittel)	25	25	25
Poliden 33-048 (Bindemittel)	273	163	163
Ammoniumhydroxid	1,4	1,4	1,4
Silquest VS-142 (Kupplungsmittel) [20 % in Wasser]	25	25	25
Alcoprint PT21 (Verdicker)	3	5	3
Metallisierte Kügelchen (40 µm) behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	500	450	400

Nicht-metallisierte Kügelchen (40 µm) behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	--	--	50
Gesamtgewicht der Tinte (g)	998,4	1.000,4	998,4

Bindemittel Vol.-%	15	9	9
Kügelchen Vol.-%	20	18	18
Bindemittel Vol.-%/Kügelchen Vol.-%	75	50	50

Viskosität (Pa)	25,6	14,2	12,3
Temperatur (°C)	17,7	17,6	17,2
pH-Wert	8,6	8,7	8,7

Tabelle 3: Tinten, die auf einem Polyvinylidenchlorid-Copolymer-Bindemittel-System und einer Kombination von (3-Aminopropyl)silantriol und blockierten Hexamethylendiisocyanat-Trimer-Kupplungsmittel basieren

Inhaltsstoff/Tinte-Nr.	V253	V254	V257
Harnstoff (Befeuchtungsmittel)	10	10	10
Wasser	91	183	183
Ammoniumphosphatpuffer	20	20	20
Emulgator WN (Dispergiermittel)	2	2	2
Emulgator HVN (Dispergiermittel)	2	2	2
Agitan 218 (Entschäumer)	2	2	2
Alcoprint PT21 (Verdicker)	9,3	8	8
2,3-Propandiol (Befeuchtungsmittel)	25	25	25
Poliden 33-048 (Bindemittel)	273	181	181
Ammoniumhydroxid	1,4	1,4	1,4
Silquest VS-142 (Kupplungsmittel) [20 % in Wasser]	25	25	25
Trixen BI 7986 (Kupplungsmittel)	40	40	40

Alcoprint PT21 (Verdicker)	--	--	--
Metallisierte Kügelchen (40 µm) behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	500	500	400
Nicht-metallisierte Kügelchen (40 µm) behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	--	--	100
Gesamtgewicht der Tinte (g)	1.000,7	999,4	999,4

Bindemittel Vol.-%	15	10	10
Kügelchen Vol.-%	20	20	20
Bindemittel Vol.-%/Kügelchen Vol.-%	75	50	50

Viskosität (Pa)	22,5	22,1	21,2
Temperatur (°C)	19,3	19,0	19,0
pH-Wert	8,4	8,3	8,4

Tabelle 4: Tinten, die auf einem Polyurethan-Bindemittel-System und einem blockierten 1,6-Hexamethyldiisocyanat-Trimer-Kupplungsmittel basieren

Inhaltsstoff/Tinte-Nr.	P96	P98	P102
Harnstoff (Befeuchtungsmittel)	10	10	10
Wasser	62	187	187
Ammoniumphosphatpuffer	10	10	10
Emulgator WN (Dispergiermittel)	3	3	3
Agitan 218 (Entschäumer)	2	2	2
Alcoprint PT21 (Verdicker)	3,0	3,1	3,0
2,3-Propandiol (Befeuchtungsmittel)	25	25	25,1
Alcoprint PSM (Weichmacher)	30	30	30
Witcobond 769 (Bindemittel)	300	225	226
Trixen BI-7986 (Kupplungsmittel)	50	50	50
Alcoprint PT21 (Verdicker)	0,7	4,0	3,0

Metallisierte Kügelchen behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	500	450	400
Nicht-metallisierte Kügelchen behandelt mit Natriumsilicat und Silquest A-1170	--	--	70
Gesamtgewicht der Tinte (g)	993,7	999,1	1.019,0

Bindemittel Vol.-%	12	9	8,8
Kügelchen Vol.-%	60	18	18,5
Bindemittel Vol.-%/Kügelchen Vol.-%	60	50	47,9

Viskosität (Pa)	O/R	31,0	32,0
Temperatur (°C)	18,8	18,2	18,5

[0052] Im Allgemeinen werden die Bestandteile in der tabellierten Reihenfolge, wie in den Tabellen 1 bis 4 angegeben, zugegeben. Das Verdickungsmittel wird in zwei Stufen zugegeben. Das Pigment, das nicht tabelliert ist, wird am Ende in einer ausreichenden Quantität zum Erhalt der gewünschten Farbe zugegeben.

[0053] Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel (No. 5) bei 10 U/min gemessen.

[0054] In Tabelle 5 ist die chemische Natur und die Quellen der geschützten Produkte zur Verwendung der Tinten der Tabellen 1 bis 4 angegeben.

Tabelle 5:

Tinten-Komponente	Geschütztes Produkt	Chemische Natur	Anbieter
Bindemittel	Alcoprint PBA	Wässrige Emulsion eines Acrylcopolymers	Allied Colloids
	Polidene 33-048	Wässrige Emulsion eines Vinylidenchlorid/Acrylat-basierten Copolymers	Scott Bader
	Witcobond 769	Wasserbasierte Polyurethan-Dispersion	Baxenden
Vernetzer/ Kupplungsmittel	Alcoprint PFL	Trimethoxymethylmelamin	Allied Colloids
	Silquest VS-142	3-Aminopropylsilantriol	OSi Specialities/ Ambersil Ltd.
	Trixene BI-7986	Blockiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat-Trimer	Baxenden
Weichmacher	Alcoprint PSM		Allied Colloids
Verdicker	Alcoprint PT21	Dispersion eines Acryl-Copolymer in leichtem Mineralöl	Allied Colloids
Dispergiermittel	Alcoprint PDN	Wässrige Lösung eines anionischen Acrylpolymer	Allied Colloids
	Emulsifier WN	Nichtionischer Aryl-polyglycoether	Bayer
	Emulsifier HVN		BASF
Entschäumer	Agitan 218		Munzing Chemie

[0055] Erfindungsgemäß werden retroreflektive Mikrokügelchen über einen Prozess hergestellt, der im Allgemeinen Ähnlichkeit mit einem Prozess besitzt, der seit vielen Jahren kommerziell angewandt wird, nämlich durch Einbetten von Glasmikrokügelchen in eine adhäsive Schicht auf einem Substrat und Beschichtung der exponierten Oberfläche der Mikrokügelchen mit einer Aluminiumschicht in einem Vakuummetallisierer. Es bestehen jedoch geringfügige, aber wichtige Unterschiede. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hemisphärisch beschichteten Mikrokügelchen, das per se neu und erfinderisch ist, ist beispielhaft in [Fig. 1](#) dargestellt, ungeachtet einer speziellen Tintenformulierung, in der sie benutzt werden.

[0056] Ein Trägermaterial **11**, das beispielsweise ein Polyesterfilm sein kann, das auf einem Band **11a** mit beispielsweise 1000 m aufgebrachtem Film einer Breite von 1500 mm aufgebracht ist, wird durch Kontaktierung mit einem Roller **12**, der in ein Bad **13** eintaucht, mit einer 18 µm dicken Schicht **14** eines Styrol/Butadien-Typ-Adhäsivs **15** beschichtet, wobei die Dicke über beispielsweise ein „Doctor Blade“/Roller-Arrangement **16** bestimmt wird.

[0057] Die Kügelchen **17** (siehe Einschub bei [Fig. 1](#)) werden auf der adhäsiven Schicht **14** über einen Trichter **18** verstreut und in die adhäsive Schicht **14** durch eine Rollervorrichtung **19** eingedrückt. Der Überschuss an

Kügelchen wird z.B. durch eine Saugvorrichtung **20** entfernt.

[0058] Glaskügelchen mit einem Brechungsindex von 1,9 und einer Größe von 40 µm werden verwendet und zeigen nach der Rollervorrichtung **19** einen Querschnitt, wie in dem Einschub dargestellt.

[0059] Das mit den Mikrokügelchen versehene Trägermaterial **11** wird im Anschluss daran durch einen Vakuummetallisierer **21** geführt, um mit Aluminium von einer Dicke von ungefähr 0,3 µm beschichtet zu werden. Das Material **11**, das auf ein Band aufgewickelt ist, wird in den Vakuummetallisierer eingebracht und auf ein Aufnahmeband abgewickelt, auf dem es gesichert wird. Im Anschluss daran wird der Metallisierer evakuiert, die Aluminiumquelle eingeschaltet und das Material von Band zu Band durchgeführt, um es dem Aluminiumdampf auszusetzen. Das beschichtete, mit Kügelchen versehene Trägermaterial **11** wird im Anschluss daran durch ein Bad **22** einer wässrigen Zitronensäurelösung (1%) bei Temperaturen von 40 bis 50°C über eine Serie von Rollen **23** geführt, wobei eine Verweilzeit im Bad von einigen Minuten eingehalten wird. Das Material **11** wird ebenso über eine Ultraschallplatte **24** geführt, die die Freisetzung der Mikrokügelchen, die zu Boden des Bades **22** fallen, unterstützt. Am Ende des 1000 m langen Trägerbandes **11** werden die Mikrokügelchen vom Boden des Bades **22** abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

[0060] Das Zitronensäurebad bewirkt, dass das Styrol/Butadienadhäsiv seine Haftung verliert und die Mikrokügelchen freisetzt. Durch Trocknung erhält das Material **11** seine Haftung wieder und kann somit für weitere Durchläufe zur Herstellung von Kügelchen, ohne notwendigerweise eine weitere Beschichtung aufzubringen, wiederverwendet werden. Ebenso kann das Zitronensäurebad **22** ohne Nachfüllen von Zitronensäure wiederverwendet werden.

[0061] Vor der Beschichtung werden die Glaskügelchen mit einer wässrigen Zinnchloridlösung vorbehandelt, im Anschluss daran werden sie getrocknet und gesiebt. Es wurde gefunden, dass diese Maßnahmen eine signifikante Verbesserung der Beständigkeit der Reflektivität einer bedruckten Ausführung ergeben.

[0062] Nach der Beschichtung werden die Kügelchen mit einer verdünnten wässrigen Natriumsilikatlösung behandelt. Es wird davon ausgegangen, dass die Behandlung die Aluminiumbeschichtung passiviert, wobei die Suszeptibilität bezüglich eines Angriffs in wässriger Umgebung absinkt, während gleichzeitig das Natriumsilikat mit dem Titan/Barium-Gas reagiert und/oder das Aluminium die Anzahl der reaktiven Stellen auf der Oberfläche der beschichteten Mikrokügelchen, die für eine Reaktion mit dem Kupplungsmittel in der Tinte zur Verfügung stehen, erhöht.

[0063] Falls diese Natriumsilikatbehandlung nahe am Metallisierungsprozess ausgeführt wird, können die Kügelchen aus diesem Prozess nach dem Waschvorgang, aber vor dem Trocknen verwendet werden. Ungefähr 40 kg nasse, metallisierte Kügelchen (enthaltend ungefähr 10 kg Wasser, werden mit einer Lösung aus 20 kg Wasser mit 1,4 kg Natriumsilikat vermischt und über 5 min gerührt. Im Anschluss daran lässt man die Kügelchen absetzen, dekantiert die Natriumsilikatlösung ab, wäscht die Kügelchen mit Leitungswasser und abschließend mit entmineralisiertem Wasser.

[0064] Eine signifikante Verbesserung der Waschechtheit, insbesondere mit niedrigen (z.B. unter 0,5%) gehalten von bestimmten Kupplungsmitteln in der Formulierung (was die Haltbarkeit beträchtlich verbessert) wird durch eine weitere Behandlung der metallisierten Kügelchen mit Aminosilanen, insbesondere Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)propyl]amin erhalten.

[0065] Die kombinierten Effekte dieser Behandlungen zur Herstellung der Kügelchen erlaubt die Herstellung einer Tinte mit einer Haltbarkeit von gut über 12 Monaten, die gleichzeitig einen unbedeutenden Verlust der Retroreflektivität nach multiplen Waschgängen bei 40°C aufweist, sogar wenn der Gehalt des Kupplungsmittels lediglich 0,5% beträgt.

[0066] **Fig. 2** zeigt ein Blockdiagramm der Produktionsschritte für eine typische erfindungsgemäße Tinte, wobei die Schritte die folgenden sind:

Bezugszeichenliste

- 30 Herstellung der Mikrokügelchen mit einer notwendigen Siebung zum Erhalt der gewünschten Größenverteilung – wobei 40 µm eine ideale Größe darstellt;
- 31 Vorbehandlung mit Zinnchlorid, Trocknung;
- 32 Metallisierung;
- 33 Gewinnung in Zitronensäurelösung;
- 34 Waschung;
- 35 Trocknung;
- 36 Natriumsilikatbehandlung der metallisierten Kügelchen;
- 37 Waschung;
- 38 Aminosilan-Vorbehandlung;
- 39 Mischung des flüssigen Trägermediums;
- 40 Zugabe von behandelten metallisierten (und, falls gewünscht unmetallisierten) Kügelchen zum Trägermedium;
- 41 Zugabe von Pigment.

[0067] Die hier beschriebenen Tintenformulierungen, die über die beschriebenen Methoden hergestellt werden und als Einerpacksysteme angewandt werden können, zeigen lange Haltbarkeit und sind nach mehr als sechs Monaten, in vielen Fällen nach mehr als einem Jahr nach Formulierung noch verwendbar (basierend auf beschleunigten Alterungsmessungen bei erhöhten Lagertemperaturen). Sie zeigen bei geringeren Volumenverhältnissen von Binder/Kügelchen eine höhere Initial-Retroreflektivität, was durch die verschiedenen beschriebenen Maßnahmen ermöglicht wird.

[0068] Waschbarkeit und Abriebsfestigkeit sind bei einem niedrigen Volumen an Bindemittel, beispielsweise lediglich 9%, akzeptabel, eine Reduktion des Gehalts an Bindemittel in der Formulierung enthaltend Polyvinylidenchlorid und Trixen erhöhen sogar die Abriebsfestigkeit.

[0069] Die zahlreichen neuen Inhaltsstoffe und Kombinationen von Inhaltsstoffen tragen jede für sich zur Produktion von Tinten für Einerpackungen bei. Während die Tatsache insbesondere betont wurde, dass das Bindemittel, das mit einem Kupplungsmittel kombiniert wird, erst bei erhöhten Temperaturen reagiert, ist nicht beabsichtigt, dass dies so verstanden werden kann, dass dies der einzige, hierin offenbarte neue und erfinderische Sachverhalt sei. Die Vorbehandlung der Kügelchen vor und nach der Metallisierung hat ebenso weitreichende Auswirkungen auch auf die Binde-/Kupplungsmittel-Systeme und ist ebenso bei der Herstellung von Tinten für die Bedruckung von Substraten, die keine erhöhten Temperaturen aushalten, von Vorteil. Hier ist es notwendig, auf ein Zweierpack-System zurückzugreifen, bei dem das Kupplungsmittel erst unmittelbar vor dem Druckvorgang zu der Tinte beigemischt wird. Unter solchen Voraussetzungen kann ein reaktives Polyisocyanat als Kupplungsmittel verwendet werden. Natürlich ist ein solches Zweierpackungssystem bequemer handzuhaben als die alten Dreierpackungssysteme und wird durch eine Vorbehandlung der Kügelchen ermöglicht.

[0070] Wo unmetallisierte Kügelchen zugegeben werden – wodurch natürlich der Effekt der Reduktion der Gesamtretroreflektivität, jedoch unter Verminderung der Graustufe, die von den metallisierten Kügelchen herührt und daher eine Verstärkung der Farbhelligkeit von Tinten mit Pigmenten erzielt wird, profitieren die unmetallisierten Kügelchen ebenso von der Vorbehandlung der Kügelchen, insbesondere der Behandlung mit Silikat und Silan.

[0071] Unmetallisierte Kügelchen können auch in ähnlichen Formulierungen verwendet werden und eine ähnliche Vorbehandlung aufweisen, ohne metallisierte Kügelchen, jedoch mit Schuppen-Partikeln mit spiegelartigem Finish. Solche Beschichtungszusammensetzungen, die geeignet sind für die Auftragung durch Streichen, wurden in der US 3,835,087 von Searight et al., eingereicht am 10. September 1974, beschrieben; eine derartige Tinte ist kommerziell erhältlich.

[0072] Weiterhin wird erfindungsgemäß eine Tinte für eine Einerpackung bereitgestellt, die unmetallisierte Glas-Mikrokügelchen und Schuppen-Partikel enthält, umfassend ein flüssiges Trägermedium beinhaltend Bindechemikalien zum Anbringen der Mikrokügelchen und Schuppen-Partikel an ein Substrat, auf das die Tinte aufgebracht werden soll, sowie Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien, wobei das Kupplungsmittel bis zur Ausführung des Druckprozesses, außer bei erhöhten Temperaturen, bei denen das bedruckte Substrat ausgehärtet wird, nicht reaktiv ist.

[0073] Bindemittel und Kupplungssystem sind wie oben beschrieben geeignet, dabei profitieren die Mikrokü-

gelchen auf die gleiche Art und Weise von der Natriumsilikat- und Aminosilan-Vorbehandlung – die Vorbehandlung mit Zinnchlorid ist dabei nicht notwendig.

[0074] Ein bevorzugtes Schuppen-Material ist Iriodin 123 – eine Glimmer-Schuppe, die mit Titandioxid beschichtet ist, erhältlich von Merck. Die optimale Partikelgröße beträgt dabei 5 bis 35 µm, die Schuppen können dabei in einer Menge von ungefähr 7,5 Gew.-% enthalten sein.

[0075] Die mittlere Größe der Glas-Mikrokügelchen kann 60 µm betragen, größere Kügelchen, z.B. bis zu 70 µm und größer können zwar verwendet werden, sind jedoch für feinere Bilddruckfeinheiten nicht geeignet. Mit Kügelchen von guter Qualität, z.B. einem Brechungsindex von 1,9, können bessere Resultate erzielt werden als mit Kügelchen mit einem geringeren Brechungsindex; die besten Resultate werden erhalten, wenn es TSTF-(twice sieved twice fired) Kügelchen mit einer Größe von 60 µm verwendet werden.

[0076] Farbige Reflektivität kann durch Einmischung von Pigmenten (Iriodin 200 Serie) erhalten werden, während Goldglanz-Glimmerpigmenten (Iriodin 300 Serie) und Metallglanz-Pigmente (Iriodin 500 Serie) interessante Effekte ergeben, insbesondere wenn sie auf farbige Gewebe aufgedruckt werden.

[0077] Tabelle 6 zeigt Inhaltsstoffe einiger solcher Tinten.

Tabelle 6

Inhaltsstoff/Tinte-Nr.	NMB155	NMB182	NMB185	NMB191
Harnstoff (Befeuchtungsmittel)	10	10	10	10
Wasser	79	134	94	91
Ammoniumphosphatpuffer	20	20	20	--
Natriumphosphatpuffer	--	--	--	10
Emulgator WN (Dispergiermittel)	--	3	2	3
Emulgator HVN (Dispergiermittel)	--	--	2	--
Alcoprint PDN (Dispergiermittel)	2	--	--	--
Agitan 218 (Entschäumer)	2	2	2	2
Alcoprint PSM (Weichmacher)	30	--	--	30
Alcoprint PT21 (Verdicker)	4	4,8	3,3	3
2,3-Propandiol (Befeuchtungsmittel)	25	25	25	25
Alcoprint PFL (Querverbinder)	15	--	--	--
Alcoprint PBA (Bindemittel) [acrylisch]	300	--	--	--
Polidene 33-048 (Bindemittel) [Polyvinylidenchlorid]	--	300	300	--
Witcobond 769 (Bindemittel) [Polyurethan]	--	--	--	300
Trixen BI-7986 (Kupplungsmittel)	--	--	40	50
Ammoniumhydroxid	1	1,4	1,4	--
Silquest VS-142 (Kupplungsmittel) [20 % in Wasser]	25	25	25	--
Alcoprint PT21 (Verdicker)	3,5	--	--	1
Iriodin 123 [Mica mit Titandioxid beschichtet]	75	75	75	75
Kügelchen (60 µm) behandelt mit Natriumsilicat und A-1170	400	400	400	400
Gesamtgewicht der Tinte (g)	991,5	1000,2	999,7	1000,0

Viskosität (Pa)	23,6
pH	8,5

Patentansprüche

1. Kombination von Bestandteilen, speziell zur Nutzung bei einer Formulierung einer retroreflektiven Tinte für eine Einer- oder Zweierpackung, enthaltend retroreflektive Elemente, zusätzlich zu diesen retroreflektiven Elementen Mikrokügelchen und/oder als zumindest teilweisen Bestandteil dieser retroreflektiven Elemente Binde-Chemikalien zum Anbringen der retroreflektiven Elemente und Mikrokügelchen an ein Substrat, auf das die Tinte aufgebracht werden soll, sowie ein Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien, wobei das Kupplungsmittel bis zur Ausführung des Druckprozesses nicht reaktiv

ist.

2. Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupplungsmittel außer bei erhöhten Temperaturen, bei denen das bedruckte Substrat ausgehärtet wird, nicht reaktiv ist.

3. Kombination nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einige der Mikrokügelchen keine retroreflektive Beschichtung haben.

4. Kombination nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Binder/Kupplungsmittel-System ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:
Polyvinylidenchlorid-Copolymer als Binder und (3-Aminopropyl)-silantriol und/oder blockiertes 1,6-Hexamethylenendiisocyanat-Trimer als Kupplungsmittel;
ein Acryl-Copolymer als Binder und (3-Aminopropyl)-silantriol und/oder blockiertes 1,6-Hexamethylenendiisocyanat-Trimer als Kupplungsmittel; und
Polyurethan als Binder und 1,6-Hexamethylenendiisocyanat-Trimer als Kupplungsmittel.

5. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zudem eine oder mehrere weitere Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Befeuchtungsmittel, optional Harnstoff und/oder 2,3-Propandiol, Puffer, optional auf Ammonium- oder Natriumphosphaten basierend, Dispergiermittel, Entschäumer, Verdicker, Vernetzer, Weichmacher, Industrieruß, UV-absorbierende Materialien, Anti-Verschleiß-Materialien, optional ein Silicon oder ein Fluorpolymer, Mittel zur Unterdrückung von Streulicht, anti-statisch wirkende Mittel und Wasser abweisende Mittel, optional ein Silicon oder ein Fluorpolymer, enthalten sind.

6. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis von Binder zu Kügelchen kleiner oder gleich 50% ist.

7. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen in ihrer Gesamtheit oder im Wesentlichen in ihrer Gesamtheit unmetallisiert sind und die retroreflektiven Elemente reflektive Schuppen-Partikel umfassen.

8. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder zumindest teilweise ein flüssiges Trägermedium bildet, in dem die retroreflektiven Elemente und/oder Mikrokügelchen beinhaltet sind.

9. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Binde-Chemikalien und retroreflektiven Elemente/Mikrokügelchen eine retroreflektive Tinte für eine Einer- oder Zweierpackung umfassen, wobei das Kupplungsmittel die zweite Packung enthält.

10. Kombination nach Anspruch 9, zur Nutzung bei einer Formulierung einer retroreflektiven Tinte für eine Zweierpackung, bei der das Kupplungsmittel ein reaktives Polyisocyanat und/oder ein Alkoxysilylalkyl-Derivat beinhaltet.

11. Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Mikrokügelchen ein Silikat (optional Natriumsilikat) und/oder ein Silan (optional ein Aminosilan wie z.B. Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)propyl]amin) und/oder Zinnchlorid aufgebracht ist.

12. Kombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen metallisiert sind, optional mit einer Beschichtung aus Aluminium, wobei das Metall dem Zinnchlorid überlagert ist.

13. Kombination nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen metallisiert sind, optional mit einer Beschichtung aus Aluminium, wobei das Silikat und/oder Silan den metallisierten Kügelchen überlagert ist und das Silan, falls vorhanden, dem Silikat, falls vorhanden, überlagert ist.

14. Retroreflektive Tinte für eine Einer- oder Zweierpackung, enthaltend die Kombination nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Retroreflektive Tinte nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf Wasser basiert.

16. Retroreflektive Tinte nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise für den Siebdruck formuliert ist.

17. Retroreflektive Tinte nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität bei Raumtemperatur kleiner oder gleich 40 Pa·s ist, vorzugsweise zwischen 10 und 30 Pa·s beträgt.

18. Retroreflektive Tinte nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen eine oder mehrere der folgenden Charakteristika aufweisen:
einen Refraktionsindex in einem Bereich von 1,8 bis 2,2, bevorzugt 1,9;
sie in der Form von Kügelchen mit einem Median bezüglich der Größe in einem Bereich von 10 bis 100 µm, bevorzugt 25 bis 75 µm vorliegen; und
sie aus Titan/Barium-Glas bestehen.

19. Retroreflektive Tinte nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Tinte für eine Einerpackung ist und ihre Haltbarkeit mindestens 3 Monate, bevorzugt 6 Monate, ganz besonders bevorzugt 12 Monate beträgt.

20. Retroreflektive Tinte nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Tinte für eine Einerpackung ist, die eine Viskosität zwischen 10 und 30 Pa·s nach einer Lagerung über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten, bevorzugt 6 Monaten, ganz besonders bevorzugt 12 Monaten aufweist.

21. Retroreflektive Tinte nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Tinte für eine Einerpackung ist, die eine derartige Waschfestigkeit aufweist, dass das Retroreflexionsvermögen nach Auftragen auf ein Substrat in der Form von Baumwolle, Nylon oder Polyesterfasern und fünf Waschzyklen gemäß ISO 6330, Methode 5A um weniger als 40%, vorzugsweise weniger als 30%, ganz besonders bevorzugt weniger als 20% abnimmt.

22. Retroreflektive Tinte, enthaltend Mikrokügelchen, auf denen ein Silikat (optional Natriumsilikat) und/oder ein Silan (optional ein Aminosilan wie z.B. Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)propyl]amin) und/oder Zinnchlorid aufgebracht ist, Bindechemikalien zum Anbringen Mikrokügelchen an ein Substrat, auf das die Tinte aufgebracht werden soll, sowie ein Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien, wobei das Kupplungsmittel bis zur Ausführung des Druckprozesses nicht reaktive ist.

23. Retroreflektive Tinte nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen metallisiert sind, optional mit einer Beschichtung aus Aluminium, wobei das Metall dem Zinnchlorid überlagert ist.

24. Retroreflektive Tinte nach einem der Ansprüche 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen metallisiert sind, optional mit einer Beschichtung aus Aluminium, wobei das Silikat und/oder Silan den metallisierten Kügelchen überlagert ist und das Silan, falls vorhanden, dem Silikat, falls vorhanden, überlagert ist.

25. Verfahren zur Herstellung einer retroreflektiven Tinte für eine Einerpackung, wobei folgende Schritte umfasst sind:

- Herstellung von Mikrokügelchen;
- Suspendieren der Mikrokügelchen in einem flüssigen Trägermedium;
- wobei das flüssige Trägermedium Binde-Chemikalien zum Anbringen der retroreflektiven Elemente und Mikrokügelchen an ein Substrat, auf das die Tinte aufgebracht werden soll, sowie ein Kupplungsmittel zur Kupplung der Mikrokügelchen und Vernetzung der Binde-Chemikalien beinhaltet, wobei das Kupplungsmittel außer bei erhöhten Temperaturen, bei denen das bedruckte Substrat ausgehärtet wird, nicht reaktiv ist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass eine Beschichtung aus Aluminium auf die Mikrokügelchen aufgebracht wird.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Auftragung der Beschichtung aus Aluminium eine Vorbehandlung der Mikrokügelchen mit Zinnchlorid erfolgt.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Zinnchlorid behandelt werden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen hemisphärisch in einem Vakuum-Metallisierungsprozess, bei dem sie zum Transport durch den Metallisierungs-

prozess auf einem Film, optional ein Polyester- oder Polyolefin-Film, mit einer adhäsiven Beschichtung gehalten werden, wobei die adhäsive Beschichtung ein Adhäsiv vom Styrol/Butadien-Typ beinhaltet.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Metallisierung der Film durch eine wässrige Zitronensäure-Lösung geführt wird.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, dass zur Unterstützung der Freisetzung der Mikrokügelchen von der adhäsiven Oberfläche der Film mit Ultraschall beaufschlagt wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 28 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen vor Einbringen in die Tinte mit einem Silikat, optional mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilikat, behandelt werden.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrokügelchen vor Einbringen in die Tinte mit einem Silan, vorzugsweise einem Aminosilan, behandelt werden.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 32 oder 33, dadurch gekennzeichnet, dass bei Abhängigkeit von Anspruch 29, im Anschluss and die Silikat-Behandlung die Mikrokügelchen mit Silan, optional einem Aminosilan, wie z.B. Bis-[gamma-(trimethoxysilyl)propyl]amin, behandelt werden.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aminosilantriol und/oder ein blockiertes Polyisocyanat zum flüssigen Trägermedium als Kupplungsmittel zugegeben wird.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass ein flüssiges Trägermedium, enthaltend Binde-Chemikalien und Kupplungsmittel, hergestellt wird und die Mikrokügelchen zum Medium zugegeben werden.

37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass ein weiteres Additiv oder Additive in das flüssige Medium eingebracht werden, wobei diese Additive ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Pigmenten, Befeuchtungsmittel, optional Harnstoff und/oder 2,3-Propandiol, Puffer, optional auf Ammonium- oder Natriumphosphaten basierend, Dispergiermittel, Entschäumer, Verdicker, Vernetzer, Weichmacher, Industrieruß, UV-absorbierende Materialien, Anti-Verschleiß-Materialien, optional ein Silicon oder ein Fluorpolymer, Mittel zur Unterdrückung von Streulicht, anti-statisch wirkende Mittel und Wasser abweisende Mittel, optional ein Silicon oder ein Fluorpolymer.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verdickungsmittel in zwei Schritten zu dem flüssigen Trägermedium gegeben wird, nämlich vor und nach der Zugabe von Binder und Kupplungsmittel.

39. Substrat, das mit retroreflektiver Tinte nach einem der Ansprüche 14 bis 21 gefärbt oder bedruckt ist.

40. Substrat nach Anspruch 39 in Form einer Projektionsfläche zur Darstellung projizierter Bilder oder eines Studiohintergrundes für Einblendungs-Anwendungen.

41. Substrat nach Anspruch 39 in Form eines flexiblen Bandes.

42. Substrat nach Anspruch 39 enthaltend eine feuerfeste oder schwer entflammbare Faser, die mit der retroreflektiven Tinte, die retroreflektive Elemente in einer Polymermatrix beinhaltet, wobei die Faser eine strukturelle Komponente enthält, die vor dem Schmelzen verkohlt.

43. Substrat nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Auftragen eines flammhemmenden Mittels feuerfest oder schwer entflammbar gemacht wurde.

44. Substrat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass das flammhemmende Mittel Proban[®] oder Pyrovatex[®], aufgetragen auf eine Cellulose, enthält.

45. Substrat nach einem der Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine Aramidfaser enthält.

46. Substrat nach einem der Ansprüche 42 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass die Tinte nach Auftragen

auf die Faser nicht brennbar ist.

47. Substrat nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Tinte Wasser basiert ist und die Polymermatrix Polyvinylidenchlorid enthält.

48. Substrat nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix Polyvinylidenchlorid oder andere nicht entflammbare Plastisole enthält.

49. Verfahren zur Herstellung eines Substrates mit einer retrorefraktiven Beschichtung, durch Auftragen einer Tinte nach einem der Ansprüche 14 bis 21 auf das Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass die Tinte als Tinte für eine Einerpackung formuliert ist und das Kupplungsmittel nach dem Bedrucken oder Färbung des Substrats aktiviert wird.

50. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupplungsmittel durch Härtung der Tinten-Beschichtung bei erhöhten Temperaturen aktiviert wird.

51. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass das Kupplungsmittel durch UV-Licht oder hochenergetischer Bestrahlung während und/oder nach dem Druckvorgang aktiviert wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

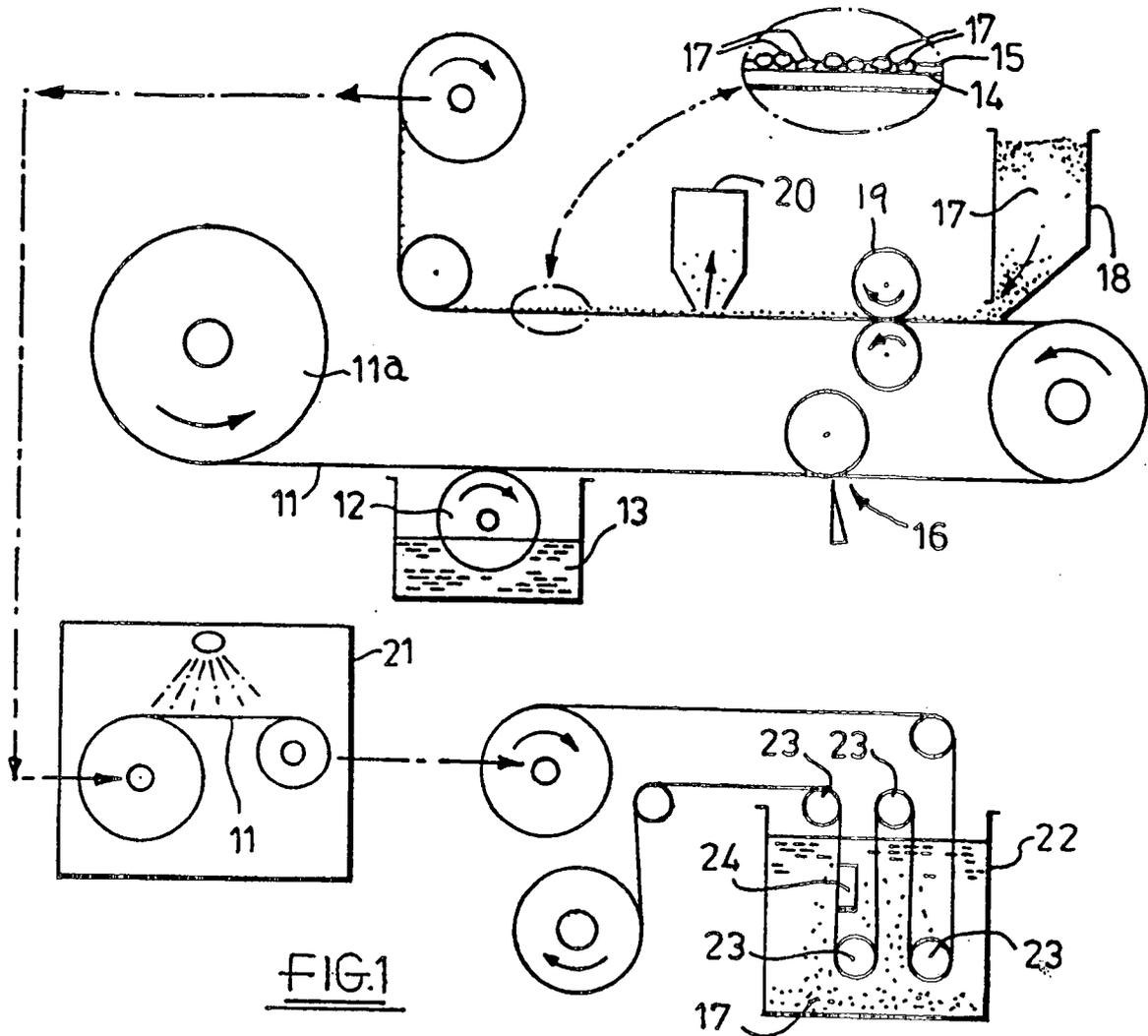


FIG.1

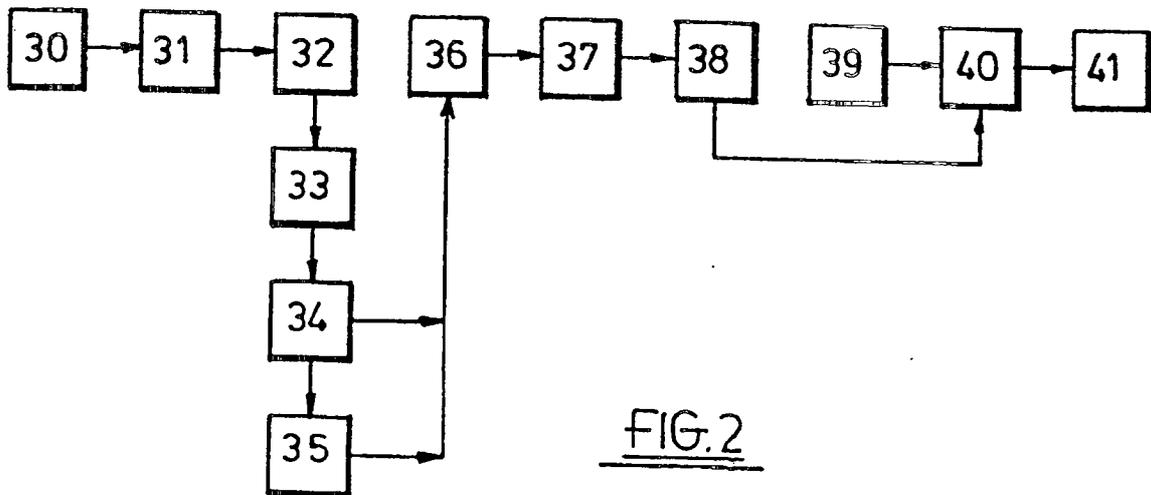


FIG.2