

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 660**

51 Int. Cl.:

C11B 9/00 (2006.01)

C11B 9/02 (2006.01)

G02B 5/124 (2006.01)

G02B 5/128 (2006.01)

C09B 57/02 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2001 E 09153001 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2012 EP 2063295**

54 Título: **Laminado retrorreflectante fluorescente**

30 Prioridad:

11.04.2000 JP 2000109425

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

25.02.2013

73 Titular/es:

**NIPPON CARBIDE KOGYO KABUSHIKI KAISHA
(100.0%)
11-19, KOHNAN 2-CHOME MINATO-KU
TOKYO 108-8466, JP**

72 Inventor/es:

**MIMURA, IKUO;
MATSUDA, AKIHIRO y
YOSHIOKA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 396 660 T3

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

DESCRIPCIÓN

Laminado retrorreflectante fluorescente.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un nuevo laminado retrorreflectante fluorescente. En mayor detalle, esta invención se refiere a un nuevo laminado retrorreflectante fluorescente que contiene un colorante fluorescente de una estructura específica.

10 En particular, esta invención se refiere a un nuevo laminado retrorreflectante fluorescente que está constituido por elementos retrorreflectantes de esquina de cubo o elementos retrorreflectantes de microesferas de vidrio y que es útil para señales, incluidas señales de tráfico y señales de obras de construcción, placas de matrícula de automóviles y motocicletas, materiales de seguridad para vestimenta y salvavidas, rótulos de letreros publicitarios y reflectores para sensores reflectantes de luz visible, haces de láser o rayos infrarrojos.

TÉCNICA ANTERIOR

15 El laminado retrorreflectante para reflejar la luz incidente hacia la fuente de la luz es bien conocido y un laminado tal con uso de sus características retrorreflectantes se ha aplicado ampliamente en los campos anteriormente mencionados.

20 Generalmente, las propiedades ópticas básicas que se requieren de un laminado retrorreflectante incluyen una elevada luminosidad en el periodo nocturno, es decir, la intensidad de la luminosidad reflectante representada por la luminosidad reflectante frente a la luz que incide frontalmente en dicho laminado y una amplia angularidad. Con respecto a la amplia angularidad se requieren tres propiedades, es decir, angularidad de observación, angularidad de entrada y angularidad rotacional. También se requiere una buena visibilidad del laminado durante el periodo diurno.

25 Se han descrito algunos procedimientos para mejorar la visibilidad del laminado retrorreflectante en el periodo diurno. Uno conocido entre estos consiste en proporcionar aspecto fluorescente mediante la inclusión de un colorante fluorescente en alguna u otra capa del laminado retrorreflectante.

30 Por ejemplo, la patente de los EE. UU. 3.830.682 de Rowland desvela que un laminado retrorreflectante fluorescente de un tono de color claro se produce por la incorporación de un colorante fluorescente como rodamina B Extra, rodamina 6DGN, Fluorol 7GN o Amplast Orange LFP en una capa prismática de laminado retrorreflectante de esquinas de cubo de pirámide triangular.

35 La patente de los EE. UU. 5.387.458 de Pavalka desvela un laminado retrorreflectante fluorescente de un tono de color claro que está constituido por una capa de pantalla que absorbe los rayos ultravioleta pero que es sustancialmente transparente a la luz visible y una capa de elementos de laminado retrorreflectante de esquina de cubo de pirámide triangular a la que se ha añadido un colorante de tipo tioindigoide, de tipo tioxanteno, de tipo benzoxazolcumarina o de tipo perilenimida.

40 La patente de los EE. UU. 5.605.761 de Burns desvela un laminado retrorreflectante fluorescente de un tono de color claro en el que se han añadido un colorante fluorescente de tipo tioxanteno, de tipo perilenimida o de tipo tioindigoide y un fotoestabilizador de tipo amina impedida a una capa de elementos retrorreflectantes de esquina de cubo de pirámide triangular.

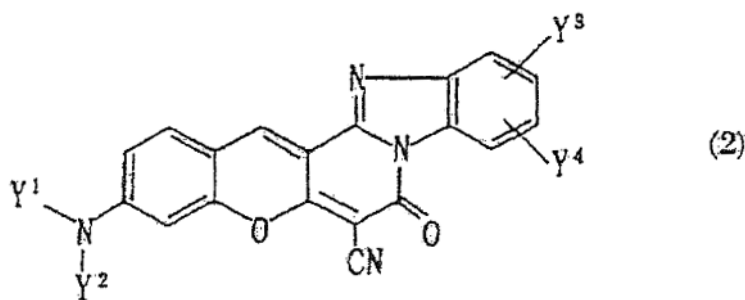
45 La patente de los EE. UU. 5.672.643 de Burns desvela un laminado retrorreflectante fluorescente de un tono de color en un intervalo específico en el que una capa de elementos retrorreflectantes de un laminado retrorreflectante de esquinas de cubo contiene una combinación de un colorante fluorescente de tipo perilenimida de una estructura específica con un colorante fluorescente específico seleccionado entre Lumogen F Yellow 083, CI Solvent Yellow 160:1, CI Solvent Green 4, CI Pigment Yellow 101, CI Solvent Yellow 131, CI Solvent Yellow 98, Oraset Yellow 8GF, CI Solvent Green 5 y Golden Yellow D304.

50 Ninguno de los laminados retrorreflectantes fluorescentes que se han propuesto en las patentes mencionadas anteriormente satisface simultáneamente los dos requerimientos de un excelente aspecto fluorescente y resistencia a la intemperie para mantener el color fluorescente.

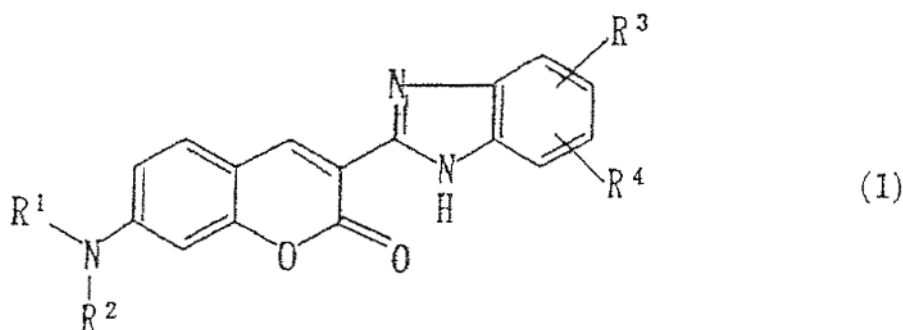
55 Los inventores de la presente invención han realizado una intensa investigación sobre un colorante fluorescente que sea útil para laminados retrorreflectantes y que presente las dos propiedades: un excelente aspecto fluorescente y resistencia a la intemperie para mantener el color fluorescente durante un largo periodo de tiempo. Como resultado, han encontrado que una cierta clase de colorantes fluorescentes de tipo bencimidazolcumarina y de tipo benzopirano presentan las dos propiedades mencionadas anteriormente y por lo tanto, completan esta invención.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

60 Esta invención proporciona un laminado retrorreflectante fluorescente de tipo encapsulado que comprende una capa protectora superficial dispuesta en el lado en el que ha de incidir la luz, una capa ligante conectada a la capa protectora superficial a través de una red de zonas de unión, una capa de aire que está sellada por la red de zonas de unión entre la capa protectora superficial y la capa ligante y una capa de elementos retrorreflectantes dispuesta entre la capa protectora superficial y la capa de aire o entre la capa ligante y la capa de aire, en que al menos una capa situada en el lado de incidencia de la luz de la capa de aire sellada contiene al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo benzopirano de la fórmula (2) siguiente:



5 en la que cada uno de Y¹ e Y² denotan un grupo alilo y cada uno de Y³ e Y⁴ denotan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano o un grupo nitro, y opcionalmente al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo bencimidazolcumarina de la fórmula (1) siguiente:



en la que cada uno de R¹ y R² denotan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alilo, un grupo cicloalquilo, un grupo ciclohexilfenilo o un grupo alquilfenilo y cada uno de R³ y R⁴ denotan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

10 BREVE EXPLICACIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una sección transversal de un laminado retrorreflectante fluorescente de esta invención cuya capa de elementos retrorreflectantes está constituida por elementos retrorreflectantes de tipo esquina de cubo.

La figura 2 es una sección transversal de un laminado retrorreflectante fluorescente de esta invención cuya capa de elementos retrorreflectantes está constituida por elementos retrorreflectantes de tipo microsferas de vidrio.

15 La figura 3 es una gráfica que muestra el resultado de medidas del espectro de reflexión de los laminados retrorreflectantes fluorescentes del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

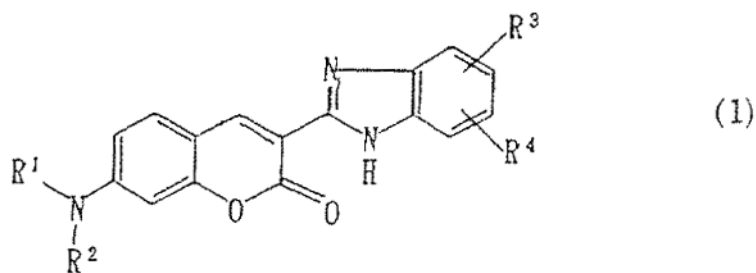
A continuación, el laminado retrorreflectante fluorescente de esta invención se explica con más detalle.

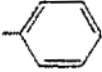
20 Esta invención proporciona color fluorescente a un laminado retrorreflectante fluorescente de tipo encapsulado que comprende una capa protectora superficial dispuesta en el lado en el que ha de incidir la luz, una capa ligante conectada a la capa protectora superficial a través de una red de zonas de unión, una capa de aire que está sellada por la red de zonas de unión entre la capa protectora superficial y la capa ligante y una capa de elementos retrorreflectantes dispuesta entre la capa protectora superficial y la capa de aire o entre la capa ligante y la capa de aire, mediante la inclusión de un colorante fluorescente de tipo benzopirano de la fórmula (2) y
 25 opcionalmente un colorante fluorescente de tipo bencimidazolcumarina de la fórmula (1) en una capa situada en el lado de incidencia de la luz de la capa de aire sellada.

30 No existe ninguna restricción especial sobre la constitución del laminado retrorreflectante fluorescente de tipo encapsulado al que se ha de proporcionar color fluorescente de acuerdo con esta invención, siempre que dicho laminado esté constituido básicamente de la manera mencionada anteriormente. Esta invención puede aplicarse a cualquier laminado retrorreflectante conocido.

El colorante fluorescente de tipo bencimidazolcumarina de la fórmula (1) con el que proporcionar color fluorescente a un laminado retrorreflectante puede ser cualquiera conocido [véase la publicación de solicitud de patente japonesa n° Sho 42 (1967)-23606 (= patente de los EE. UU. 3.458.880; documento DE-B-1.469.770)]. Algunos ejemplos de este colorante se muestran a continuación:

Tabla 1

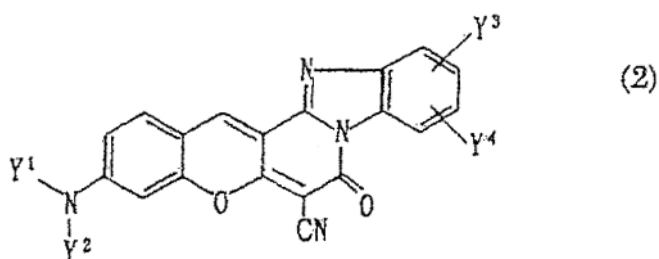


| Compuesto n° | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|---------------------------------|
| 1-1 | C ₄ H ₉ | C ₄ H ₉ | H | CH ₃ |
| 1-2 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | SO ₂ CH ₃ |
| 1-3 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | H |
| 1-4 |  | CH ₃ | H | H |
| 1-5 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H | Br |

5 Entre los anteriores, un colorante fluorescente amarillo de la fórmula (1), en la que cada uno de R¹ y R² denotan un grupo etilo y cada uno de R³ y R⁴ denotan un átomo de hidrógeno, es particularmente adecuado para esta invención. Este colorante se encuentra en el mercado con los nombres comerciales de "Kayaset SF-G" (fabricado por Nihon Kayaku K.K.), "Sumikaron Brilliant Flavine 8GFF" (fabricado por Sumitomo Kagaku Kogyo K.K.), etc.

10 El colorante fluorescente de tipo benzopirano de la fórmula (2) con el que proporcionar color fluorescente a un laminado retrorreflectante puede ser también cualquiera conocido [véanse la publicación de solicitud de patente japonesa n° Sho 62 (1987) - 12822, la publicación de solicitud de patente japonesa n° Sho 61 (1986) - 58099, la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública (Kokai) n° Sho 57 (1982)-31958]. Algunos ejemplos de este colorante se muestran a continuación:

Tabla 2



| Compuesto n° | Y ¹ | Y ² | Y ³ | Y ⁴ |
|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------|
| 2-5 | H ₂ C=CH-CH ₂ | H ₂ C=CH-CH ₂ | H | -OCH ₃ |
| 2-1 | H ₂ C=CH-CH ₂ | H ₂ C=CH-CH ₂ | H | H |
| 2-4 | H ₂ C=CH-CH ₂ | H ₂ C=CH-CH ₂ | Cl | Cl |

15 Entre los anteriores, un colorante fluorescente rojo de la fórmula (2), en la que cada uno de Y¹ y Y² denotan un grupo alilo y cada uno de Y³ y Y⁴ denotan un átomo de hidrógeno, es particularmente adecuado para esta invención. Este colorante se encuentra en el mercado con el nombre comercial de "Kayaset SF-B" (fabricado por Nihon Kayaku K.K.).

La cantidad del colorante fluorescente de la fórmula (1) o (2) anteriormente mencionado no está

estrictamente limitada, sino que puede variar en un amplio intervalo según el uso del laminado retrorreflectante de esta invención o según el grado de fluorescencia deseado. Sin embargo, normalmente está preferentemente en un intervalo de 0,01 a 0,5 PHR, en particular de 0,02 a 0,4 PHR.

5 En el laminado retrorreflectante de tipo encapsulado de esta invención, pueden usarse un colorante fluorescente de tipo bencimidazolcumarina de la fórmula (1) y un colorante fluorescente de tipo benzopirano de la fórmula (2), bien individualmente o como combinación de dos clases o más o, además, en combinación con otro colorante fluorescente o un colorante no fluorescente o con un pigmento.

10 En caso necesario, la capa retrorreflectante y/o la capa protectora superficial y/o la capa que contiene un colorante fluorescente del laminado retrorreflectante de esta invención pueden incluir un absorbente de luz ultravioleta con el fin de mejorar la resistencia a la intemperie, etc. Algunos ejemplos de absorbentes de luz ultravioleta que pueden incluirse son los siguientes:

De tipo hidroquinona:

hidroquinona, disalicilato de hidroquinona, etc.

De tipo ácido salicílico:

15 salicilato de fenilo, salicilato de paraoctilfenilo, etc.

De tipo benzofenona:

2-hidroxi-4-metoxibenzofenona,

2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona,

2-hidroxi-4-metoxi-2'-carboxibenzofenona,

20 2,4-hidroxibenzofenona,

2,2'-hidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona,

2-hidroxi-4-benzoiloxibenzofenona,

2,2'-hidroxi-4-metoxibenzofenona,

2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona,

25 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona,

2,2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-5-sodiosulfobenzofenona,

4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona,

2-hidroxi-5-clorobenzofenona, etc.

De tipo benzotriazol:

30 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-butylcarboxilato de benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5,6-diclorobenzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-etilsulfobenzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5'-*terc*-butilfenil)-5-clorobenzotriazol,

35 2-(2'-hidroxi-5'-*terc*-butilfenil)benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5'amilfenil)benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetilfenil)-5-metoxibenzotriazol,

2-(2'-metil-4'-hidroxifenil)benzotriazol,

2-(2'-esteariloxi-3'-5'-dimetilfenil)-5-metilbenzotriazol,

40 éster etílico de 2-(2'-hidroxi-5-fenilcarboxilato)benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-*terc*-butilfenil)benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-3',5'-*di-terc*-butilfenil)-5-clorobenzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5-metoxifenil)benzotriazol,

2-(2'-hidroxi-5'-fenilfenil)-5-clorobenzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexilfenil)benzotriazol,
 carboxilato de 2-(2'-hidroxi-4',5'-dimetilfenil)-5-butylbenzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-3',5'-diclorofenil)benzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-4',5'-dicloro)benzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetilfenil)-5-etilsulfobenzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-5'-fenilfenil)benzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-5'-metoxifenil)-5-metilbenzotriazol,
 carboxilato de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-benzotriazol,
 2-(2'-acetoxi-5'-metilfenil)benzotriazol,
 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, etc.

De tipo cianoacrilato:

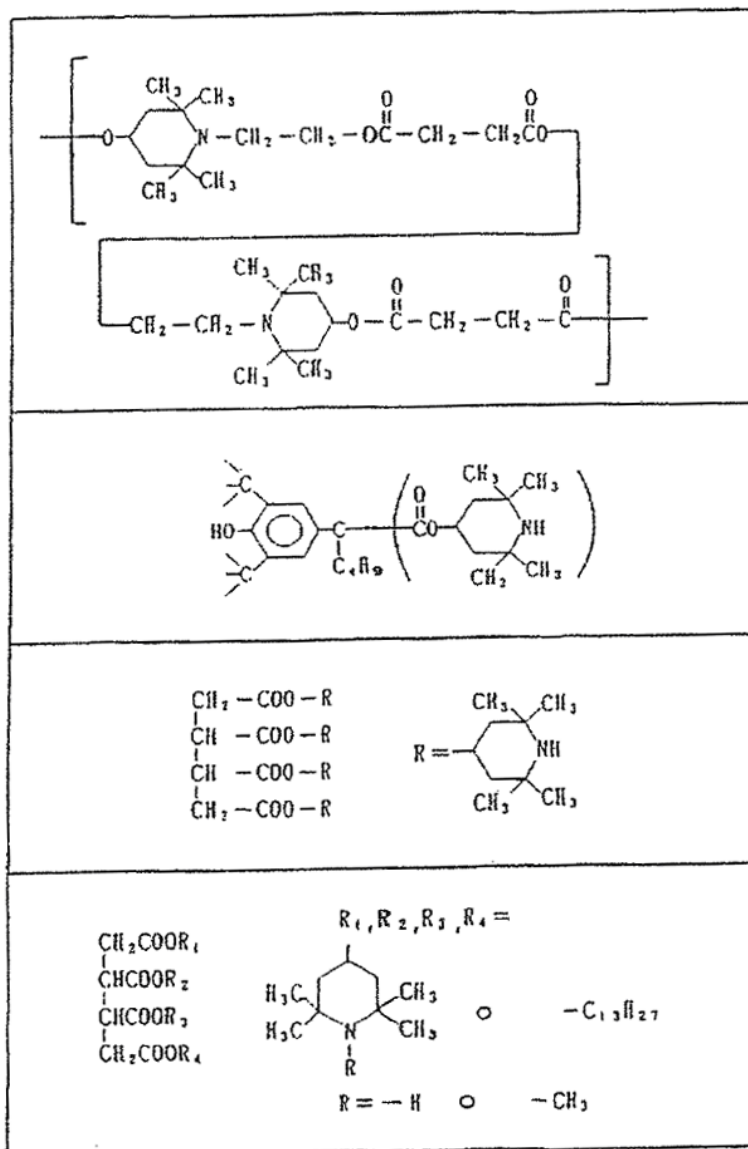
2-ciano-3,3-difeniletilacrilato,
 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo, etc.

Entre los absorbentes de luz ultravioleta mencionados anteriormente son adecuados los de tipo benzofenona y los de tipo benzotriazol. En particular, 2,3'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona y 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona son eficaces entre los de tipo benzofenona. De los de tipo benzotriazol son eficaces 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5,6-diclorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-*terc*-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-*terc*-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-fenilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-octoxifenil)benzotriazol, etc.

Como absorbentes de luz ultravioleta comerciales pueden usarse los de tipo benzotriazol o los de tipo benzofenona. Algunos ejemplos de absorbentes de luz ultravioleta de tipo benzotriazol incluyen Sea Sorb 701, 702, 703, 704, 706 y 709, fabricados por Cypro Kasei K.K.; Adeka Stab LA31 y LA32, fabricados por Asahi Denka Kogyo K.K.; Sumi Sorb 250, fabricado por Sumitomo Kagaku K.K.; Bio Sorb 250, fabricado por Kyodo Yakuhin K.K.; etc. Algunos ejemplos del tipo benzofenona incluyen Adeka Stab 1413 y LA51, fabricados por Asahi Denka Kogyo K.K.; Sea Sorb 1001 y 103, fabricados por Cypro Kasei K.K.; Sumi Sorb 110S, fabricado por Sumitomo Kagaku K.K.; etc.

Preferentemente, estos absorbentes de luz ultravioleta se añaden normalmente en una cantidad de 0,01 a 2 PHR, especialmente de 0,01 a 1 PHR, de manera más deseable de 0,01 a 0,95 PHR.

En caso necesario, para mejorar la resistencia a la intemperie, etc., puede incluirse un fotoestabilizador de amina impedida en la capa que contiene un colorante fluorescente del laminado retrorreflectante de esta invención. Para este uso se prefiere en particular un fotoestabilizador de amina impedida de estructura de amina terciaria de tipo piperidina con un peso molecular de al menos 600, ya que mantiene la resistencia a la intemperie. Como ejemplos de fotoestabilizadores de amina impedida utilizables, pueden mencionarse aquellos que tienen las siguientes fórmulas estructurales.



Algunos ejemplos de fotoestabilizadores de amina impedida comerciales incluyen Cinubin 622LD, 765, 144, Kimasorb 119FL, fabricados por Nihon Ciba Geigy K.K.; Adeka Stab LA52 y LA62, fabricados por Asahi Denka Kogyo K.K.; Sanol LS2626, fabricado por Sankyo K.K.

- 5 Estos fotoestabilizadores de amina impedida pueden incluirse en la capa que contiene un colorante fluorescente, normalmente en una cantidad de 0 a 1 PHR, preferentemente de 0,1 a 1 PHR, de manera especialmente deseable de 0,2 a 0,8 PHR, bien individualmente o en combinación con un absorbente de luz ultravioleta o un antioxidante.
- 10 Los fotoestabilizadores anteriormente mencionados pueden introducirse en el esqueleto de la resina que constituye la capa que contiene un colorante fluorescente en forma de ésteres con ácido (met)acrílico. Como ejemplos de tales fotoestabilizadores de tipo reactivo pueden mencionarse metacrilato de 1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo y metacrilato de 2,2,6,6-tetrametilpiperidilo. Cuando se copolimerizan con otros monómeros reactivos constituyentes de la resina como (met)acrilatos, acetato de vinilo y cloruro de vinilo, estos fotoestabilizadores son capaces de introducir un grupo de fotoestabilizador en el esqueleto de la resina.
- 15 Con el objeto de proporcionar resistencia a la intemperie, es posible incorporar un fotoestabilizador de tipo benzoato en la capa que contiene un colorante fluorescente. Algunos ejemplos de fotoestabilizadores de tipo benzoato utilizables incluyen amortiguadores de tipo benzoato como Cinubin 120 (marca comercial), fabricado por Nihon Ciba Geigy K.K.
- 20 A continuación se explica con más detalle el laminado retrorreflectante fluorescente de esta invención, con referencia a los dibujos en caso necesario.

Primeramente, el laminado retrorreflectante de esta invención se explica con respecto a una realización de una estructura adecuada de un laminado retrorreflectante de tipo esquina de cubo con referencia a la figura 1, que es una sección transversal de esta.

5 En la figura 1, (3) muestra una capa de elementos retrorreflectantes en la que elementos retrorreflectantes de tipo esquina de cubo de pirámide triangular están dispuestos de manera estrechamente empaquetada. Dependiendo del propósito de uso del laminado retrorreflectante y de las circunstancias de uso del laminado retrorreflectante, sobre esta capa de elementos retrorreflectantes (3) puede hallarse una capa protectora superficial (1), una capa impresa (2) con el propósito de proporcionar información al observador o de dar color al laminado, una capa ligante (6) para formar una estructura sellante que evite la penetración de humedad en el lado posterior de la capa de elementos retrorreflectantes (3), una capa de soporte (7) para soportar la capa ligante y una capa adhesiva (8) con un revestimiento desprendible (9) mediante la que pegar dicho laminado retrorreflectante sobre otra construcción. (Para más detalles, véase, por ejemplo, el documento WO98/18028).

10 Normalmente, la capa impresa (2) se dispone entre la capa protectora superficial (1) y la capa de elementos retrorreflectantes (3) o sobre la capa protectora superficial (1) o sobre el lado de reflexión de la capa de elementos retrorreflectantes (3) por medio de huecograbado, serigrafía o impresión por chorro de tinta.

15 La capa de elementos retrorreflectantes de tipo esquina de cubo (3) puede estar constituida por resina de policarbonato, resina acrílica, resina de cloruro de vinilo o resina de uretano. Con el objeto de mejorar la resistencia a la intemperie, esta capa de elementos retrorreflectantes (3) puede contener un aditivo como un absorbente de luz ultravioleta, un fotoestabilizador y un inhibidor de oxidación, cada uno añadido individualmente o en combinación. También puede contener, como agente colorante, diversos tipos de pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, pigmentos fluorescentes, colorantes no fluorescentes y colorantes fluorescentes distintos de los de las fórmulas (1) y (2) anteriormente mencionadas.

20 La capa protectora superficial (1) puede estar hecha de la misma resina que la usada para la capa de elementos retrorreflectantes (3) y, con el objeto de mejorar la resistencia a la intemperie, puede contener un aditivo como un absorbente de luz ultravioleta, un fotoestabilizador y un inhibidor de oxidación, cada uno añadido individualmente o en combinación. También puede contener, como agente colorante, diversos tipos de pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos, pigmentos fluorescentes, colorantes no fluorescentes y colorantes fluorescentes distintos de los de las fórmulas (1) y (2) anteriormente mencionadas.

25 La capa protectora superficial (1) puede estar dividida en dos o más capas, en cuyo caso cada una de las capas puede contener los diversos tipos de aditivos y agentes colorantes mencionados anteriormente, bien individualmente o en combinación.

30 El material con el que constituir la capa de elementos retrorreflectantes (3) no está restringido en particular, siempre que satisfaga la flexibilidad que es uno de los objetivos de esta invención. Sin embargo, en general dicho material presenta preferentemente transparencia óptica y uniformidad. Algunos ejemplos de materiales para constituir la capa de elementos retrorreflectantes (3) incluyen resina de policarbonato, resina de cloruro de vinilo, resina (met)acrílica, resina epoxídica, resina de estireno, resina de poliéster, fluoroplástico, resina olefínica como resina de polietileno y resina de polipropileno, resina celulósica y resina de uretano, entre las cuales se prefieren resina de policarbonato, resina (met)acrílica, resina de cloruro de vinilo y resina de uretano.

35 Con el fin de satisfacer la condición de una reflexión interna total, una capa de elementos retrorreflectantes (3) tiene generalmente una capa de aire (5) dispuesta en el lado posterior de los elementos retrorreflectantes de tipo esquina de cubo. Con el objeto de prevenir inconvenientes como la disminución del ángulo crítico y la corrosión de la capa metálica causados por la penetración de humedad en las condiciones de uso, la capa de elementos retrorreflectantes (3) y la capa ligante (6) se sellan preferentemente con una red de zonas de unión (4).

40 Como procedimientos para este sellado pueden emplearse aquellos que se desvelan en las patentes de los EE. UU. n^{os} 3.190.178, 4.025.159 y en la solicitud japonesa de modelo de utilidad abierta a inspección pública n^o Sho 50 (1975)-28669, etc. Algunos ejemplos de resinas que se usan para la preparación de la capa ligante (6) incluyen ácido (met)acrílico, resina de poliéster, resina alquídica y resina epoxídica. Las zonas de unión (4) pueden formarse por repujado. La capa de elementos retrorreflectantes (3) y la capa ligante (6) pueden sellarse por cualquier procedimiento conocido, que ha de seleccionarse apropiadamente entre el procedimiento de sellado de resinas termofusibles, el procedimiento de sellado de resinas termoendurecibles, el procedimiento de sellado de resinas curables por luz ultravioleta y el procedimiento de sellado de resinas curables por haces de electrones.

45 La capa ligante (6) que se usa para esta invención puede formarse sobre toda la superficie de la capa de soporte (7) o selectivamente sobre las zonas de conexión con la capa de elementos retrorreflectantes (3), es decir, sobre las zonas de unión (4), por medio de un procedimiento como la impresión.

50 Algunos ejemplos de materiales para constituir la capa de soporte (7) incluyen una película hecha de la misma resina que constituye la capa de elementos retrorreflectantes (3) o que comprende una resina general que puede conformarse como película o una placa, fibra, tela, lámina o placa de metal como acero inoxidable y aluminio, que han de usarse individualmente o como un complejo.

55 Como capa adhesiva (8) con revestimiento desprendible (9) mediante la que pegar el laminado retrorreflectante de esta invención sobre una placa de metal, una placa de madera, una placa de vidrio o una placa de plástico, puede seleccionarse apropiadamente cualquiera conocida. Un adhesivo para la capa adhesiva (8) puede elegirse entre un adhesivo sensible a presión, un adhesivo termosensible y un adhesivo de tipo reticulante. Algunos ejemplos de adhesivos sensibles a presión incluyen un autoadhesivo de éster de ácido poliacrílico que se prepara por la copolimerización de un éster de ácido acrílico como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isoocitilo y acrilato de nonilo con ácido acrílico o con acetato de vinilo; un autoadhesivo de resina de silicona; un

autoadhesivo de tipo caucho. Como adhesivo termosensible puede usarse uno que comprende una resina acrílica, de tipo poliéster o de tipo epoxídico.

5 De acuerdo con esta invención, en un laminado retrorreflectante de tipo esquina de cubo que tiene la constitución mencionada anteriormente se incorpora de la manera mencionada anteriormente al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo benzopirano de la fórmula (2) y opcionalmente al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo bencimidazolcumarina de la fórmula (1), junto con un absorbente de luz ultravioleta y/o un fotoestabilizador en caso necesario, en una capa situada en el lado de incidencia de la luz (que se indica por la flecha 10 en la figura 1) de la capa de aire sellada (5), es decir, en al menos una capa de entre la capa de protección superficial (1), la capa impresa (2) y la capa de elementos retrorreflectantes (3), preferentemente en la capa de elementos retrorreflectantes (3) y, de este modo, se obtiene un laminado retrorreflectante fluorescente de tipo esquina de cubo, que es excelente tanto en aspecto fluorescente como en resistencia a la intemperie del color fluorescente.

15 Los colorantes fluorescentes mencionados anteriormente pueden amasarse con la resina y fundirse o pueden dispersarse en una mezcla de resina líquida y después disolverse o pueden disolverse primeramente en un disolvente y después mezclarse en una mezcla de resina líquida y de este modo se incorporan en la capa anteriormente mencionada, por ejemplo, la capa de elementos retrorreflectantes.

20 Los colorantes fluorescentes pueden dispersarse uniformemente en una capa como la capa de elementos retrorreflectantes. Alternativamente, una película de resina de color fluorescente que contiene uno de dichos colorantes fluorescentes y que se ha preparado por separado puede superponerse sobre la capa protectora superficial o sobre la capa de elementos retrorreflectantes. Además, un lado de la capa protectora superficial o de la capa de elementos retrorreflectantes puede recubrirse con una disolución de resina que contiene uno de dichos colorantes fluorescentes y que se ha preparado por separado.

A continuación se explica una realización de otra estructura adecuada de laminado retrorreflectante de tipo microesferas de vidrio con referencia a la figura 2 que es una sección transversal de dicha estructura.

25 En la figura 2, (3) muestra una capa de elementos retrorreflectantes en la que elementos retrorreflectantes de tipo microesferas de vidrio, una parte de cuyas esferas de vidrio han recibido un acabado especular, se disponen de manera estrechamente empaquetada. Dependiendo del propósito de uso del laminado retrorreflectante y de las circunstancias de uso del laminado retrorreflectante, sobre esta capa de elementos retrorreflectantes (3) puede hallarse una capa protectora superficial (1), una capa impresa (2) con el propósito de proporcionar información al observador o de dar color al laminado, una capa ligante (6) para formar una estructura sellante que evite la penetración de humedad en el lado posterior de la capa de elementos retrorreflectantes (3), una capa de soporte (7) para soportar la capa ligante (6) y una capa adhesiva (8) con un revestimiento desprendible (9) mediante la que pegar dicho laminado retrorreflectante sobre otra construcción. [Para más detalles, véase la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° Hei 8 (1996)-86910 (= patente de los EE. UU. 5.824.390; documento EP-A-693697)].

Cada capa constituyente de este laminado retrorreflectante de tipo microesferas de vidrio puede estar hecha del mismo material que se ha mencionado anteriormente con respecto a las capas correspondientes del laminado retrorreflectante de tipo esquina de cubo.

40 De acuerdo con esta invención, en un laminado retrorreflectante de tipo microesferas de vidrio que se muestra en la figura 2, se incorpora de la manera mencionada anteriormente al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo benzopirano de la fórmula (2) y opcionalmente al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo bencimidazolcumarina de la fórmula (1), junto con un absorbente de luz ultravioleta y/o un fotoestabilizador en caso necesario, en al menos una capa situada en el lado de incidencia de la luz (que se indica por la flecha 10 en la figura 2) de la capa de aire sellada (5), es decir, en la capa de protección superficial (1) y/o la capa impresa (2) de la misma manera que en el laminado retrorreflectante de tipo esquina de cubo y, de este modo, se obtiene un laminado retrorreflectante fluorescente de tipo microesferas de vidrio que es excelente tanto en aspecto fluorescente como en resistencia a la intemperie del color fluorescente.

A continuación, esta invención se explica con más detalle por medio de ejemplos de trabajo.

50 Ejemplo 1:

Mediante el uso de una mezcladora Henschel, una mezcladora de tipo rotativo de alta velocidad fabricada por Mitsui Kozan K.K., se mezclaron 100 partes en peso de "Upiron H3000", una resina de policarbonato de tipo bisfenol fabricada por Mitsubishi Engineering Plastic K.K., 0,1 partes en peso de "Kayaset SF-B", un colorante fluorescente rojo de tipo benzopirano fabricado por Nihon Kayaku K.K., 0,1 partes en peso de "Kayaset SF-G", un colorante fluorescente amarillo de tipo bencimidazolcumarina fabricado por la misma empresa y 0,5 partes en peso de "SanoILS2626", una amina impedida de tipo tetrametilpiperidina fabricada por Sankyo K.K., a 100 rpm durante 15 minutos.

60 La mezcla de resina producida se extruyó a través de una boquilla con un orificio de 4 mm, a una temperatura de extrusión de 240 °C y una rotación de 35 rpm, mediante una extrusora monoaxial provista de un tornillo con una relación entre la longitud del tornillo y el orificio de 30:1 y una tasa de compresión de 3,0. Esta mezcla de resina extruida se enfrió con agua y se cortó y de esta manera se obtuvieron gránulos coloreados.

Estos gránulos coloreados se secaron a 80 °C durante 12 horas y después se extruyeron, a una temperatura de extrusión de 240 °C y una rotación de 50 rpm, mediante una extrusora monoaxial provista de un tornillo con una relación entre la longitud del tornillo y el orificio de 30:1 y una tasa de compresión de 3,0 y, de este

modo, se obtuvo un laminado de resina de policarbonato con un espesor de 200 μm .

5 Sobre la capa superficial de esta película de resina de policarbonato coloreada se superpuso una película de resina acrílica de 50 μm de espesor ("Sundulen 007", fabricada por Kanegafuchi Kagaku Kogyo K.K.) por el procedimiento de termoadhesión con el uso de un par de rodillos calientes ajustados a 200 °C. Después, el laminado resultante se sometió a moldeo por compresión con el uso de un molde provisto en su superficie de elementos retrorreflectantes de tipo pirámide triangular a una temperatura de moldeo de 200 °C y una presión de moldeo de 50 kg/cm², de tal manera que la resina de policarbonato se mantuvo en contacto con la superficie del molde. Después de disminuir la temperatura a 30 °C bajo presión, se extrajo el laminado de resina y, de este modo, se obtuvo un laminado retrorreflectante fluorescente de esquinas de cubo de tipo pirámide triangular hecho de resina de policarbonato, que estaba provisto en su superficie de un elevado número de elementos retrorreflectantes de tipo pirámide triangular estrechamente empaquetados.

10 Separadamente, un adhesivo termofusible de tipo resina de poliéster fabricado por Toyo Boseki K.K., "Byron GA2310", se aplicó y se superpuso por el procedimiento de extrusión, con un espesor de 35 μm , sobre una película de tereftalato de polietileno blanco de 38 μm de espesor, fabricada por Diafoil Hoechst Co. y de este modo se formó una película de capa de soporte laminada con un ligante.

El laminado retrorreflectante de esquinas de cubo de tipo pirámide triangular y la película de capa de soporte laminada con ligante anteriormente mencionados se hicieron pasar a través de un rodillo de moldeo provisto con una red de proyecciones y un rodillo de silicona y, de este modo, se obtuvo un laminado retrorreflectante fluorescente de tipo esquina de cubo de tipo encapsulado.

20 Ejemplo comparativo 1:

Como ejemplo comparativo se preparó "Diamond Grade n° 3924" (color naranja fluorescente), un laminado retrorreflectante fluorescente de tipo esquina de cubo comercial fabricado por Sumitomo 3M K.K.

La claridad del color y la resistencia a la intemperie de los laminados retrorreflectantes fluorescentes de tipo esquina de cubo mencionados anteriormente se midieron mediante el procedimiento siguiente.

25 [Procedimiento de medida del espectro de reflexión]

El espectro de reflexión se determinó con un espectrofotómetro CMS-35MXII de haz doble provisto de una rejilla de difracción cóncava fabricada por Murakami Shikisai Gijutsu Kenkyujo K.K. en un intervalo de longitud de onda para la medida de 390 a 730 nm y a un intervalo de longitud de onda de 10 nm, con una lámpara de xenón de rayos ultravioleta con un ángulo de incidencia de la fuente de luz de 45° y un ángulo de recepción de la luz de 0°. También se determinó la longitud de onda (λ_{max}) que mostró una tasa de reflexión máxima.

30 [Medida del color]

[Medida del color]

A partir del espectro de reflexión mencionado anteriormente se determinaron los valores triestímulo (X, Y, Z) y las coordenadas cromáticas (x, y, z) por medio de la medida del color basada en espectrocolorimetría especificada en la norma JIS Z8722-1994 de las Normas Industriales Japonesas. Para esta medida se emplearon condiciones de luz estándar D65 y un ángulo de visión de 2°.

35 [Evaluación de la resistencia a la intemperie]

[Evaluación de la resistencia a la intemperie]

Las muestras de evaluación se sometieron a un tratamiento de exposición de 3.000 horas con el uso de un aparato para producir clima artificial de tipo Ci65A fabricado por Toyo Seiki K.K. provisto de una lámpara de xenón de 6,5 kW. La medida del color antes y después de la prueba se llevó a cabo por observación visual y, por tanto, las muestras se calificaron de la manera siguiente.

40 AAA: solamente se observó un ligero cambio en el color y el aspecto fluorescente.

AA: ligero cambio de color mientras que el aspecto fluorescente desapareció.

A: se mantuvo el aspecto fluorescente mientras que cambia el tono de color.

B: cambio del color y del aspecto fluorescente.

45 C: pérdida de color y empaldecimiento.

La tabla 3 muestra los valores de las medidas del color y de la evaluación de la resistencia a la intemperie de los laminados retrorreflectantes de tipo esquina de cubo del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 anteriormente mencionados. La figura 3 muestra los resultados de la medida del espectro de reflexión. En el ejemplo 1, la longitud de onda de reflexión máxima fue de 620 nm y la tasa de reflexión máxima fue del 165 %. En el ejemplo comparativo 1, la longitud de onda de reflexión máxima fue de 610 nm y la tasa de reflexión máxima fue del 104 %.

50

Tabla 3

| | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo 1 |
|------------------------------|-----------|-----------------------|
| λ_{max} (nm) | 620 | 610 |
| Tasa de reflexión máxima (%) | 165 | 104 |

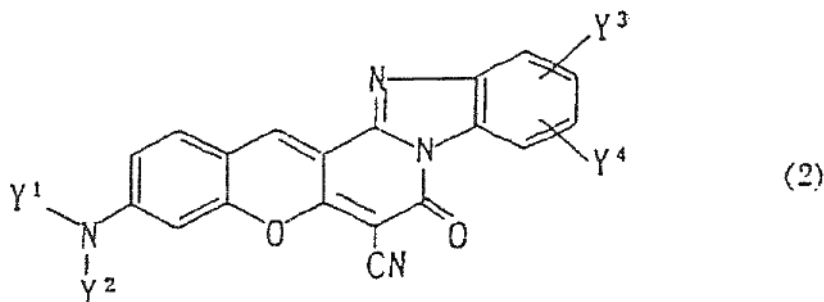
ES 2 396 660 T3

| | | |
|----------------------------------------------|-------|-------|
| X | 69,48 | 48,58 |
| Y | 39,83 | 29,30 |
| Z | 1,49 | 0,91 |
| x | 0,627 | 0,617 |
| y | 0,359 | 0,372 |
| z | 0,013 | 0,012 |
| Evaluación de la resistencia a la intemperie | AA | A |

5 Según se ha mencionado anteriormente, el espectro de reflexión del laminado retrorreflectante de tipo esquina de cubo de esta invención mostró una tasa de reflexión máxima muy superior a la del laminado retrorreflectante del ejemplo comparativo 1. El valor Y que indica la luminosidad (claridad) del laminado en el laminado de esta invención fue de 39,83, mucho mayor que el valor 29,30 del ejemplo comparativo 1. El laminado de esta invención fue también excelente en cuanto al cambio de color después de la prueba de resistencia a la intemperie.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Laminado retrorreflectante fluorescente de tipo encapsulado que comprende una capa de protección superficial dispuesta en el lado en el que ha de incidir la luz, una capa ligante conectada a la capa de protección superficial a través de una red de zonas de unión, una capa de aire que está sellada por la red de zonas de unión entre la capa de protección superficial y la capa ligante y una capa de elementos retrorreflectantes dispuesta entre la capa de protección superficial y la capa de aire o entre la capa ligante y la capa de aire, en que al menos una capa situada en el lado de incidencia de la luz de la capa de aire sellada contiene al menos un colorante fluorescente seleccionado entre los colorantes fluorescentes de tipo benzopirano de la fórmula (2) siguiente:



- 10 en la que cada uno de Y^1 e Y^2 denotan un grupo alilo y cada uno de Y^3 e Y^4 denotan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo ciano o un grupo nitro.
2. Laminado retrorreflectante fluorescente de la reivindicación 1, en que el colorante fluorescente de tipo benzopirano de la fórmula (2) es un colorante fluorescente rojo de la fórmula (2), en la que cada uno de Y^3 e Y^4 denotan un átomo de hidrógeno.
- 15 3. Laminado retrorreflectante fluorescente de la reivindicación 1, en que al menos una capa situada en el lado de incidencia de la luz de la capa de aire sellada contiene dicho colorante fluorescente en una cantidad de 0,01 a 0,5 PHR.
4. Laminado retrorreflectante fluorescente de la reivindicación 1, en que la capa que contiene un colorante fluorescente contiene además un fotoestabilizador de amina impedida de estructura de amina terciaria de tipo piperidina con un peso molecular de al menos 600.
- 20 5. Laminado retrorreflectante fluorescente de la reivindicación 4, en que la capa que contiene un colorante fluorescente contiene un fotoestabilizador de amina impedida de tipo piperidina en una cantidad de 0 a 1 PHR.
6. Laminado retrorreflectante de la reivindicación 1, en que la capa retrorreflectante y/o la capa de protección superficial y/o la capa que contiene un colorante fluorescente incluyen un absorbente de luz ultravioleta.
- 25 7. Laminado retrorreflectante de la reivindicación 6, en que el absorbente de luz ultravioleta es un absorbente de tipo benzotriazol o de tipo benzofenona.
8. Laminado retrorreflectante de la reivindicación 1, en que la capa de elementos retrorreflectantes comprende elementos retrorreflectantes de tipo esquina de cubo.
9. Laminado retrorreflectante de la reivindicación 8, en que los elementos retrorreflectantes de tipo esquina de cubo son elementos retrorreflectantes de esquina de cubo de pirámide triangular.
- 30 10. Laminado retrorreflectante de la reivindicación 1, en que la capa de elementos retrorreflectantes comprende elementos retrorreflectantes de tipo microesferas de vidrio.
11. Laminado retrorreflectante de la reivindicación 1, en que la resina que constituye la capa de elementos retrorreflectantes es una resina de policarbonato, resina (met)acrílica, resina de cloruro de vinilo o resina de uretano.

35

Fig. 1

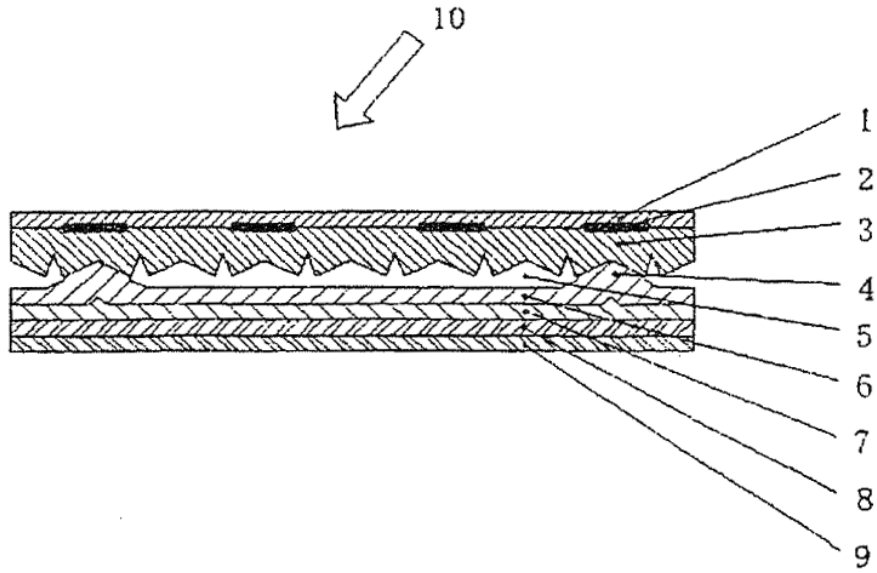


Fig. 2

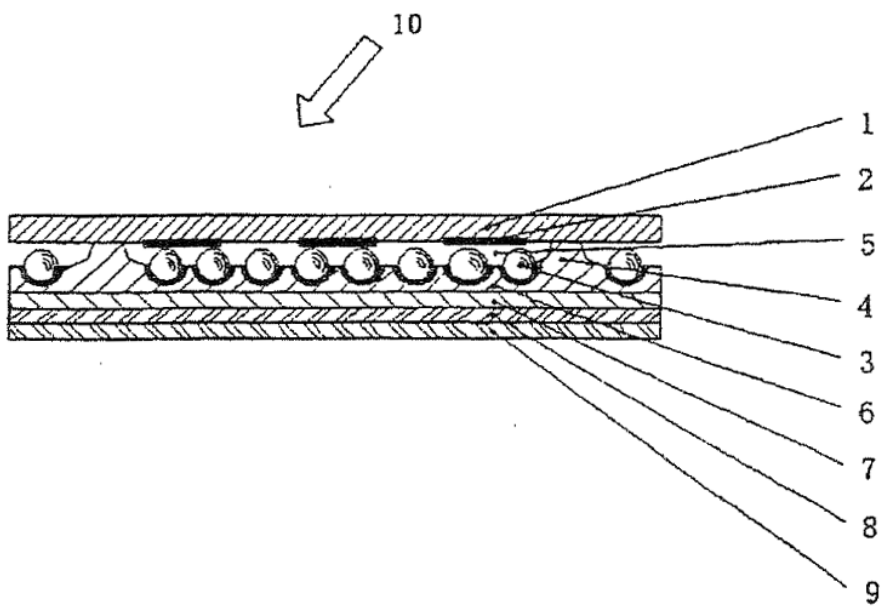


Fig. 3

