

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 918**

51 Int. Cl.:

**G02B 5/128** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2015 PCT/JP2015/074760**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16063633**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2015 E 15852703 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3211461**

54 Título: **Material retrorreflectante**

30 Prioridad:

**24.10.2014 JP 2014217750**

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

**26.05.2020**

73 Titular/es:

**UNITIKA SPARKLITE LTD. (100.0%)  
13-8 Ikagahera, Goma, Hiyoshi-cho  
Nantan-shi, Kyoto 629-0311, JP**

72 Inventor/es:

**FUJIKI, MOTOMU;  
NISHIGAKI, ATSUMI y  
NISHIMURA, YASUTAKA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 762 918 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

## Material retrorreflectante

5 La presente invención se refiere a un material retrorreflectante que retrorrefleja luz incidente. Más específicamente, la presente invención se refiere a un material retrorreflectante que muestra alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio y puede cambiar el tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente, y también puede tener reducida la irregularidad en el color de la luz reflejada.

10 Convencionalmente, los materiales retrorreflectantes que retrorreflejan luz incidente se utilizan ampliamente para indicaciones tales como señales de tráfico, o para identificación de equipo de accidentes marinos, y particularmente para mejorar la visibilidad durante la noche. Desde el punto de vista de garantizar la seguridad de las personas que trabajan de noche, tales materiales retrorreflectantes se utilizan ampliamente también como ropa de seguridad para policías, bomberos, trabajadores implicados en ingeniería civil y construcción, y similar, en ropas de seguridad, chalecos de seguridad, fajas, brazaletes, chalecos salvavidas, y similares. Además, en años recientes, junto con una conciencia creciente de la seguridad de la vida, o la diversificación de la decoratividad, tales materiales retrorreflectantes se utilizan también en prendas, tales como cortavientos, sudaderas, camisetas, calzado deportivo y trajes de baño como medidas para prevenir los accidentes de tráfico durante la noche, o se utilizan en bolsas, maletas, y similares para fines decorativos.

20 Un material retrorreflectante típico tiene una estructura en la que están previstas microesferas transparentes sobre una capa reflectante, por lo que luz incidente a través de las microesferas transparentes es reflejada en la capa reflectante, y luz es emitida a través de las microesferas transparentes, de manera que la luz es retrorreflejada. En el material retrorreflectante con tal estructura, se puede prever una capa de resina transparente entre la capa reflectante y las microesferas transparentes para ajustar la luminosidad reflectante o el tono de color de la luz reflejada. Los materiales retrorreflectantes convencionales se clasifican en sentido amplio en los tres tipos, es decir, un tipo abierto, un tipo cerrado y un tipo encapsulado, dependiendo de la manera en que las microesferas transparentes están incrustadas. En un material retrorreflectante de tipo abierto, una porción de las microesferas transparentes están expuestas al aire (ver, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 1). En un material retrorreflectante de tipo cerrado, superficies de las microesferas transparentes (superficies posicionadas opuestas a las superficies que miran hacia la capa reflectante) están cubiertas con una capa de resina (ver, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 2). En un material retrorreflectante de tipo encapsulado, existe espacio sobre las superficies de las microesferas transparentes (superficies posicionadas opuestas a las superficies que miran hacia la capa reflectante) y una capa de resina está presente sobre ese espacio (ver, por ejemplo, la Bibliografía de Patente 3). Entre estos tipos, los materiales retrorreflectantes de tipo abierto encuentran amplia aplicación en el campo de la ropa, debido a que tienen alta luminosidad reflectante así como flexibilidad.

40 En años recientes, en respuesta a necesidades de los consumidores, tales como la diversificación de la decoratividad y un gusto cada vez mayor por productos de alta calidad, existe una demanda para el desarrollo de un material retrorreflectante que pueda visualizar colores originales. Para satisfacer tales necesidades de los consumidores, se han propuesto anteriormente algunos materiales retrorreflectantes, que no sólo exhiben un tono de color monocromático, sino que exhiben también una pluralidad de colores dependiendo del ángulo incidente de luz incidente. La Bibliografía de Patente 4, por ejemplo, describe un material retrorreflectante, que incluye una capa de interferencia de capa individual (capa reflectante) constituida de un compuesto de material específico depositado directamente sobre microesferas transparentes, en donde se imparte gradaciones dentro del rango de 100 a 600 nm al espesor de capa de la capa de interferencia, que permite producir una pluralidad de tonos de color dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente. El material retrorreflectante descrito en la Bibliografía de Patente 4, sin embargo, tiene un inconveniente de que con respecto a luz incidente con el mismo ángulo incidente, el matiz de la luz reflejada es irregular dependiendo de la región del material retrorreflectante, y la irregularidad del color ocurre con facilidad. Por lo tanto, este material retrorreflectante no puede satisfacer completamente las necesidades de los consumidores que han crecido recientemente. Además, en el material retrorreflectante descrito en la Bibliografía de Patente 4, la capa de interferencia de capa individual (capa reflectante) constituida de un compuesto de metal específico está depositada directamente sobre las microesferas transparentes; en esta estructura, sin embargo, el espesor de la capa de interferencia tiene que incrementarse hasta aproximadamente 400 nm para obtener más colores de interferencia multicolores, lo que conduce a un coste de deposición de vapor muy alto.

60 Bibliografía de Patente 1: JP 2001-318214 A  
 Bibliografía de Patente 2: JP S60-217302 A  
 Bibliografía de Patente 3: JP H2-93684 A  
 Bibliografía de Patente 4: JP 5248496 B  
 Bibliografía de Patente 5: WO 2005/066667 A1 describe un retrorreflector de desviación del color y un método para producirlo.  
 Bibliografía de Patente 6: EP 1 975 650 A1 describe material laminado con información registrada en éste, artículo que comprende dicho material laminado aplicado a éste, método de lectura de la información, y

aparato de lectura de la información.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material retrorreflectante que muestra alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio, y puede cambiar el tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente y también tiene irregularidad reducida en el color de la luz reflejada.

Los presente inventores han realizado investigación extensiva para resolver el problema mencionado anteriormente, y han encontrado que un material retrorreflectante de tipo abierto, en el que una capa de resina transparente y una capa reflectante formada de una película fina de compuesto de metal transparente son laminadas entre una microesfera transparente y una capa de resina de fijación, y el espesor de la capa de resina transparente se ajusta para satisfacer condiciones predeterminadas, puede mostrar alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio, y puede cambiar el tono de color de la luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente, y también puede tener irregularidad reducida del color. La presente invención fue completada como un resultado de más investigación basada en este hallazgo.

En sumario, la presente invención proporciona aspectos del material retrorreflectante como se detalla a continuación.

Punto 1. Un material retrorreflectante, que comprende:

una capa de resina de fijación (4);  
 una microesfera transparente (1) incrustada en la capa de resina de fijación (4), y una porción de las microesferas transparentes (1) están expuestas al aire; y  
 una capa de resina transparente (2) y una capa reflectante (3) formada de una película fina de compuesto metálico transparente, entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina de fijación (4), secuencialmente desde el lado de la microesfera transparente (1),  
 una capa de resina transparente (2) que tiene un espesor  $L_{(90^\circ)}$  de 400 a 1000 nm y que tiene una relación de un espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 1,35 a 1,50, donde

$$\text{espesor de capa } L_{(90^\circ)} = Y_{(90^\circ)} - X_{(90^\circ)};$$

$$\text{espesor de capa } L_{(30^\circ)} = Y_{(30^\circ)} - X_{(30^\circ)};$$

$X_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina transparente (2) en una dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante;

$Y_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la capa de resina transparente (2) y la capa reflectante (3) en la dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante;

$X_{(30^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina transparente (2) en una dirección de  $30^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante; e

$Y_{(30^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la capa de resina transparente (2) y la capa reflectante (3) en la dirección de  $30^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante.

Punto 2. El material retrorreflectante de acuerdo con el Punto 1, en donde la capa de resina transparente (2) tiene una relación del espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 1,01 a 1,25, donde

$$\text{espesor de capa } L_{(60^\circ)} = Y_{(60^\circ)} - X_{(60^\circ)};$$

$X_{(60^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina transparente (2) en una dirección de  $60^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante; e

$Y_{(60^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la capa de resina transparente (2) y la capa reflectante (3) en la dirección de  $60^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante.

Punto 3. El material retrorreflectante de acuerdo con los puntos 1 ó 2, en donde la capa reflectante (3) tiene un espesor de capa de 90 a 240 nm.

Punto 4. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, en donde una relación del espesor de capa de la capa reflectante (3) con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa de resina transparente (2) es de 100:120-1300.

Punto 5. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 4, en donde una resina que forma la capa de resina transparente (2) es una resina de poliuretano.

5 Punto 6. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 5, en donde un material constituyente de la película fina de metal transparente que forma la capa reflectante (3) es ZnS.

Punto 7. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 6, en donde la microesfera transparente (1) está fabricada de vidrio.

10 Punto 8. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7, en donde la microesfera transparente (1) tiene un índice de refracción de 1,0 a 2.5.

15 Punto 9. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 8, que incluye, además, un soporte como un sustrato para retener la capa de resina de fijación (4).

#### Efectos ventajosos de la Invención

20 En el material retrorreflectante de la presente invención, se previene que el matiz de la luz reflejada para luz incidente con el mismo ángulo incidente se vuelva irregular dependiendo de la región del material retrorreflectante, permitiendo que se reduzca la irregularidad del color. Además, el material retrorreflectante de la presente invención puede mostrar alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio, y puede causar también que se cambie el tono de color a una pluralidad de tonos de color en respuesta a cambios en el ángulo incidente de la luz incidente.

25 El material retrorreflectante de la presente invención puede exhibir diversos colores con alta cromaticidad dependiendo de la dirección en la que se ve visualmente, teniendo al mismo tiempo irregularidad reducida del color y, por lo tanto, se puede conseguir una mejora en la decoratividad o imagen de alta calidad así como una mejora en visibilidad (particularmente visibilidad durante la noche). Como se ha descrito anteriormente, debido a que el material retrorreflectante de la presente invención tiene características excelentes en términos de decoratividad, imagen de alta calidad, visibilidad y similares, se puede usar en una variedad de campos, tales como ropa de seguridad, ropa, bolsos, maletas y calzado.

30

#### Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 es un diagrama ampliado de una estructura de la sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama que muestra puntos medidos para evaluación de las características del material retrorreflectante, en donde • representa un punto medido.

La figura 3 es un diagrama esquemático de los materiales retrorreflectantes de los Ejemplos 1 y 2, y Ejemplos Comparativos 1 y 2.

40 La figura 4 es un diagrama de la cromaticidad de los materiales retrorreflectantes de los Ejemplo 1 y 4 a 7, y el Ejemplo Comparativo 1.

La figura 5 es un diagrama de la cromaticidad de los materiales retrorreflectantes de los Ejemplo 2 y 3 a 8, y el Ejemplo Comparativo 1.

#### 45 Descripción de realizaciones

##### 1. Estructura y materiales constituyentes del material retrorreflectante

50 El material retrorreflectante de la presente invención es un material retrorreflectante de tipo abierto, en el que una microesfera transparente 1, una capa de resina transparente 2, una capa reflectante 3 y una capa de resina de fijación 4 se laminan secuencialmente, y el espesor de capa de la capa de resina transparente se ajusta para satisfacer condiciones predeterminadas. El material retrorreflectante de la presente invención puede incluir también opcionalmente un soporte como un sustrato para retener la capa de resina de fijación 4, sobre una superficie inferior de la capa de resina de fijación (la superficie opuesta a la capa reflectante 3). La estructura y los materiales constituyentes del material retrorreflectante de la presente invención se describirán a continuación.

55 [Microesfera transparente 1]

La microesfera transparente 1, que está incrustada en la capa de resina de fijación 4 con la capa de resina transparente 2 y la capa reflectante 3 intermedias, sirve para permitir el paso de luz incidente y luz emitida retrorreflejada en la capa reflectante descrita anteriormente a través de ellas.

60 La microesfera transparente 1 tiene generalmente un tamaño medio de las partículas de 30 a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 40 a 120  $\mu\text{m}$  y todavía más preferiblemente de 40 a 90  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, aunque no está limitado particularmente a ello. El tamaño medio de las partículas de la microesfera transparente 1 representa aquí un valor obtenido midiendo el diámetro máximo de cada una de las 30 microesferas transparentes 1, utilizando un microscopio con una ampliación de 500 veces, y calculando un valor medio de los diámetros máximos.

En el material retrorreflectante de la presente invención, la relación (relación de exposición) de la microesfera transparente 1 expuesta al aire es de 40 a 80%, preferiblemente de 40 a 60% y más preferiblemente de 45 a 55%, aunque no está particularmente limitada a ello. Cuando se utiliza aquí, la relación de exposición de la microesfera transparente 1 se refiere a la relación (%) de la altura de la región donde la microesfera transparente 1 está expuesta al aire, con relación al diámetro de la microesfera transparente 1, y representa un valor calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{relación de exposición (\%)} \text{ de la microesfera transparente 1} = (T/R) \times 100,$$

donde

R : el diámetro de la microesfera transparente 1; y

T : la longitud desde la parte superior de la superficie de la capa de resina transparente 2 (la superficie de la región de la capa de resina transparente 2 expuesta al aire) con respecto a la parte superior de la superficie de la microesfera transparente 1 expuesta al aire.

La relación de exposición descrita anteriormente representa aquí un valor calculado como un valor medio de relaciones de exposición medidas para 30 o más microesferas transparentes 1 incrustadas en el material retrorreflectante.

En el material retrorreflectante de la presente invención, el número de microesferas transparentes 1 incrustadas por unidad de área se puede ajustar como sea apropiado, dependiendo de las características a impartir y similar. Por ejemplo, el número de microesferas transparentes 1 es de 50 a 500, preferiblemente de 100 a 400, y más preferiblemente de 150 a 300, por  $\text{mm}^2$  del material retrorreflectante.

El material constituyente de la microesfera transparente 1 puede ser cualquier material que pueda conseguir retrorreflexión, y tenga un índice de refracción de 1,6 a 2,5, preferiblemente de 1,9 a 2,3, y más preferiblemente de 1,9 a 2,1, por ejemplo, aunque no está particularmente limitado a ello.

Aunque el material constituyente de la microesfera transparente 1 puede ser cualquiera de vidrio y una resina, por ejemplo, se utiliza vidrio adecuadamente en la presente invención, debido a que es excelente en transparencia, resistencia química, resistencia al lavado, resistencia a la intemperie, y similar.

[Capa de resina transparente 2]

La capa de resina transparente 2 es una capa prevista entre la microesfera transparente 1 y la capa reflectante 3. Debido a que el material retrorreflectante de la presente invención incluye la capa reflectante 3 con la capa de resina transparente 2 que satisface las condiciones predeterminadas descritas anteriormente para el espesor de la capa, puede mostrar alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio, puede cambiar el tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, y puede tener irregularidad reducida del color.

En la capa de resina transparente 2, un espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  en una dirección  $d$   $e90^\circ$  con respecto a una dirección plana desde un punto central de la microesfera transparente 1 se ajusta desde 400 hasta 1000 nm. Desde el punto de vista del cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, mientras se reduce la ocurrencia de irregularidad del color más efectivamente, el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 es preferiblemente de 570 a 1000 nm, más preferiblemente de 560 a 880 nm, todavía más preferiblemente de 570 a 800 nm, y particularmente preferible de 570 a 700 nm, por ejemplo. Cuando se utiliza aquí, el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 representa específicamente un valor calculado de acuerdo con la ecuación siguiente, y la relación entre el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ ,  $X_{(90^\circ)}$  e  $Y_{(90^\circ)}$  se muestra esquemáticamente en la figura 1:

$$\text{espesor de capa } L_{(90^\circ)} = Y_{(90^\circ)} - X_{(90^\circ)},$$

donde

$X_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la microesfera transparente 1 y la capa de resina transparente 2 en una dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana; e

$Y_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la capa de resina transparente 2 y la capa reflectante 3 en la dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana;

Además, en la capa de resina transparente 2, una relación de un espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  en una dirección de  $30^\circ$  con respecto a la dirección plana desde el punto central de la microesfera transparente 1 descrita anteriormente, con relación al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  descrito anteriormente, (espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ ), se ajusta

## ES 2 762 918 T3

de 1,35 a 1,50. Cuando el espesor de capa de la capa de resina transparente 2 se cambia para que el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  caiga dentro del rango mencionado anteriormente, mientras se satisface el rango descrito anteriormente de espesores de capa  $L_{(90^\circ)}$ , se tono de color de luz reflejada se puede cambiar dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, mientras se reduce la ocurrencia de irregularidad del color. Desde el punto de vista del cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, mientras se reduce la ocurrencia de la irregularidad del color más efectivamente, el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  es preferiblemente de 1,35 a 1,48, más preferiblemente de 1,41 a 1,46, y todavía más preferiblemente de 1,44 a 1,46, por ejemplo. Cuando se utiliza aquí, el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 representa específicamente un valor calculado de acuerdo con la ecuación siguiente, y la relación entre los espesores de capa  $L_{(30^\circ)}$ ,  $X_{(30^\circ)}$  e  $Y_{(30^\circ)}$  se muestra esquemáticamente en la figura 1:

$$\text{espesor de capa } L_{(30^\circ)} = Y_{(30^\circ)} - X_{(30^\circ)},$$

donde

$X_{(30^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la microesfera transparente 1 y la capa de resina transparente 2 en una dirección de  $30^\circ$  con respecto a una dirección plana; e

$Y_{(30^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la capa de resina transparente 2 y la capa reflectante 3 en la dirección de  $30^\circ$  con respecto a una dirección plana.

El espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 se puede ajustar como sea apropiado en un rango que satisface el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  descrito anteriormente, y es específicamente de 560 a 1500 nm, preferiblemente de 820 a 1240 nm, más preferiblemente de 830 a 1200 nm, y todavía más preferiblemente de 830 a 1000 nm.

En la capa de resina transparente 2, un espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  en una dirección de  $60^\circ$  con respecto a la dirección desde el punto central de la microesfera transparente 1 descrita anteriormente no está particularmente limitado; no obstante, desde el punto de vista del cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, mientras se reduce la ocurrencia de irregularidad de color más eficientemente, una relación del espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  descrito anteriormente (espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ ) se ajusta a 1,01 a 1,25, preferiblemente de 1,05 a 1,20, más preferiblemente de 1,07 a 1,13, y todavía más preferiblemente de 1,07 a 1,10. Cuando se utiliza aquí, el espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 representa específicamente un valor calculado de acuerdo con la ecuación siguiente, y la relación entre los espesores de capa  $L_{(60^\circ)}$ ,  $X_{(60^\circ)}$  y  $Y_{(60^\circ)}$  se muestra esquemáticamente en la figura 1:

$$\text{espesor de capa } L_{(60^\circ)} = Y_{(60^\circ)} - X_{(60^\circ)},$$

donde

$X_{(60^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la microesfera transparente 1 y la capa de resina transparente 2 en una dirección de  $60^\circ$  con respecto a una dirección plana; e

$Y_{(60^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la capa de resina transparente 2 y la capa reflectante 3 en la dirección de  $60^\circ$  con respecto a una dirección plana.

El espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 es específicamente de 550 a 1200 nm, preferiblemente de 620 a 1200 nm, y más preferiblemente de 620 a 800 nm, por ejemplo.

Además, en la capa de resina transparente 2, un espesor de capa  $L_{(-)}$  de una región no en contacto con la microesfera transparente 1 descrita anteriormente 1 (la región entre dos de las microesferas transparentes descritas anteriormente) es de 5000 a 20000 nm, preferiblemente de 8000 a 15000 nm, y más preferiblemente de 8000 a 12000 nm, por ejemplo, aunque no está particularmente limitado a ello. Cuando se utiliza aquí, el espesor de capa  $L_{(-)}$  de la capa de resina transparente 2 se refiere a una distancia desde la interfaz entre la capa de resina transparente 2 y la capa reflectante 2, hasta la capa de resina transparente 2 expuesta al aire en la dirección de  $90^\circ$  con respecto a la dirección plana. El espesor de capa  $L_{(-)}$  de la capa de resina transparente 2 se muestra esquemáticamente en la figura 1.

Aunque la resina que forma la capa de resina transparente 2 no está particularmente limitada, con tal que tenga transparencia óptica, ejemplos de ella incluyen resinas acrílicas, resinas de poliuretano, y resinas de poliéster. Se prefiere una resina de poliuretano, por ejemplo, particularmente desde el punto de vista de la reducción adicional de la irregularidad del color de luz reflejada. La resina que forma la capa de resina transparente 2 puede ser copolimerizada opcionalmente con un agente de acoplamiento de silano, para la finalidad de impartir durabilidad, adhesividad, y similar a la capa de resina transparente 2. Además, la resina que forma la capa de resina

transparente 2 puede estar opcionalmente reticulada con un agente de reticulación tal como un agente de reticulación de poliisocianato, un agente de reticulación de epoxi, o una resina de melamina, para la finalidad de impartir resistencia al calor, resistencia al lavado, y similar a la capa de resina transparente 2.

5 La capa de resina transparente 2 puede contener también aditivos, tales como absorbentes ultravioleta, antioxidantes, tintes, pigmentos, pigmentos fosforescentes, y filtros inorgánicos, dependiendo del uso, función requerida y similar del material retrorreflectante.

10 La capa de resina transparente 2 puede estar provista opcionalmente con una decoración, tal como un patrón o letras sobre una superficie de la misma no en contacto con la microesfera transparente 1 (es decir, la superficie expuesta al aire).

[Capa reflectante 3]

15 La capa reflectante 3 es una capa prevista entre la capa de resina transparente 2 y la capa de resina de fijación 4. La capa reflectante 3 sirve para retrorreflejar luz incidente desde la microesfera transparente, y contribuye a cromaticidad alta para luz incidente con un ángulo amplio, así como cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente.

20 El espesor de capa de la capa reflectante 3 no está particularmente limitado y se ajusta como se apropiado, dependiendo de la actuación retrorreflectante a impartir, o los tipos de tonos de color de luz reflejada a cambiar. No obstante, desde el punto de vista de conseguir más eficientemente alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio, y cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente, reduciendo al mismo tiempo costes, el espesor de capa de la capa reflectante 3 es de 90 a 240 nm, preferiblemente de 90 a 200 nm, más preferiblemente de 110 a 190 nm, y particularmente preferible de 140 a 160 nm, por ejemplo.

25 El rango de 90 a 240 nm corresponde al llamado rango de primer orden, donde normalmente es menos probable obtener colores de interferencia, y el tono de color no se puede cambiar efectivamente a diversos tonos de color utilizando el método que implica depositar directamente una capa reflectante de capa individual compuesta de un compuesto metálico específico. Por otra parte, de acuerdo con la presente invención, incluso si el espesor de capa de la capa reflectante 3 es de 90 a 240 nm, la división de la capa de resina transparente 2 específica entre la microesfera transparente 1 y la capa reflectante 3 permite cambiar efectivamente el tono de color a diversos tonos de colores.

35 En la presente invención, el espesor de capa de la capa reflectante 3 representa un valor calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{espesor de capa de la capa reflectante 3} = Z_{(90^\circ)} - Y_{(90^\circ)},$$

donde

40  $Y_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la capa de resina transparente 2 y la capa reflectante 3 en la dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana; y  
 $Z_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la capa reflectante 3 y la capa de resina de fijación 4 en la dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana.

45 Una relación del espesor de capa de la capa reflectante 3 con respecto al espesor de capa de la capa de resina transparente 2 no está particularmente limitada; no obstante, desde el punto de vista del cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, reduciendo al mismo tiempo la ocurrencia de irregularidad de color más efectivamente, la relación del espesor de capa de la capa reflectante 3 con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  descrito anteriormente de la capa de resina transparente 2 se ajusta a 100:120-1300, preferiblemente 100:160-1100, más preferiblemente 100:200-900, y particularmente preferible 100:380-500, por ejemplo.

55 La capa reflectante 3 está formada por una película fina de un compuesto de metal transparente (película fina de compuesto de metal transparente) que permite el paso de la luz a través del mismo. Aunque el índice de refracción de la película fina de compuesto de metal transparente que forma la capa reflectante 3 no está particularmente limitado, con tal de que pueda conseguir retrorreflexión, es de 2,0 a 2,8, preferiblemente de 2,1 a 2,7, y más preferiblemente de 2,2 a 2,6, por ejemplo, aunque no está particularmente limitado a ello.

60 Aunque el material constituyente de la película fina de compuesto de metal transparente, que forma la capa reflectante 3, no está particularmente limitado, con tal que pueda retrorreflejar luz incidente desde la microesfera transparente, ejemplos del mismo incluyen ZnS, CdS, CeO<sub>2</sub>, CsI, GaAs, Ge, InAs, InP, InSb, ZrO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnSe, WO<sub>3</sub>, PbS, PbSe, PbTe, RbI, Si, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Te, y TiO<sub>2</sub>. Entre estos metales, se prefiere ZnS, por ejemplo. Particularmente cuando se utiliza ZnS, y el espesor de capa de la capa reflectante 3 se ajusta a 140 a 160 nm, el

valor máximo descrito a continuación de la actuación retrorreflectante cuando se cambia el ángulo incidente de 5 a 50°, es probable que satisfaga el rango de 30 a 60 cd/lx/m<sup>2</sup>, que es más preferido. Ejemplos de materiales constituyentes no-transparentes de películas finas de metal incluyen Al, Ag, Cr, Ni, Mg, Au, y Sn, y debido a que estos materiales meramente exhiben un tono de color monocromático, son inadecuados como el material constituyente de la película fina de compuesto de metal transparente que forma la capa reflectante 3 de la presente invención.

[Capa de resina de fijación 4]

La capa de resina de fijación 4 es una capa prevista sobre una superficie inferior de la capa reflectante 3, y sirve para retener la microesfera transparente incrustada en ella.

La resina que forma la capa de resina de fijación 4 no está particularmente limitada, con tal que pueda retener la microesfera transparente 1 incrustada en ella, y se puede seleccionar como sea apropiada en consideración de flexibilidad y similar requerida en el material retrorreflectante. Ejemplos de resinas que forman la capa de resina de fijación 4 incluyen resinas de poliolefina (polietileno, polipropileno, etc., resinas de copolímero de etileno vinil-acetato, alcoholes de polivinilo, resinas acrílicas, resinas de uretano, y resinas de ésteres. Entre las anteriores, se prefiere una resina de uretano, por ejemplo, desde el punto de vista de impartir flexibilidad excelente.

La resina que forma la capa de resina de fijación 4 puede estar opcionalmente copolimerizada con un agente de acoplamiento de silano. A través de esta copolimerización con un agente de acoplamiento de silano, la capa de resina de fijación 4 puede proveerse con durabilidad, adhesividad, y similares. Además, la resina que forma la capa de resina de fijación 4 puede estar opcionalmente reticulada con un agente de reticulación, tal como un agente de reticulación de poliisocianato, un agente de reticulación de epoxi, o una resina de melanina. A través de esta reticulación con un agente de reticulación, la capa de resina de fijación 4 se puede proveer con resistencia térmica, resistencia al lavado, y similar.

La capa de resina de fijación 4 puede contener también aditivos, tales como tintes, pigmentos, pigmentos fosforescentes y agentes de relleno inorgánicos, dependiendo del uso, función requerida, y similares del material retrorreflectante.

Aunque el espesor de la capa de resina de fijación 4 no está particularmente limitada, con tal de que pueda retener la microesfera transparente 1 incrustada en ella, el espesor es de 15 a 300 µm, y preferiblemente de 20 a 200 µm, por ejemplo.

[Soporte]

El soporte es un miembro opcional y sirve como un sustrato para retener la capa de resina de fijación 4. En el material retrorreflectante de la presente invención, el soporte puede ser provisto en la etapa de distribución, por ejemplo, el soporte puede ser laminado directamente sobre la capa de resina de fijación 4, o puede ser laminado sobre la capa de resina de fijación 4 con una capa adhesiva formada de un adhesivo entre ellas.

El material constituyente que forma el soporte se puede seleccionar como sea apropiado a la luz del uso, resistencia y flexibilidad requeridas, y similares del material retrorreflectante. Ejemplos específicos de materiales constituyentes del soporte incluyen fibras naturales, tales como pasta; resinas tales como poliésteres, por ejemplo polietileno tereftalato y polietileno naftalato; y metales. Aunque la forma del soporte no está particularmente limitada, el soporte puede estar en forma de una lámina, tal como un tejido de punto, una tela no tejida, una película, o papel; hebras, o cordones por ejemplo.

## 2. Actuación y uso de material retrorreflectante

El material retrorreflectante de la presente invención puede presentar alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio, es decir, de 0° a 85°, y puede cambiar el tono de color de luz reflejada claramente a una pluralidad de tonos de color dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente, y permite también representar diversos tonos de color dependiendo de la dirección, en la que se ve visualmente. Cuando se utiliza aquí, el ángulo incidente de luz incidente representa un valor cuando la dirección perpendicular a la dirección plana del material retrorreflectante se define como 0° (es decir, que la dirección plana del material retrorreflectante se define como 90°).

Por ejemplo, en una forma de realización del material retrorreflectante de la presente invención, cuando el ángulo incidente de luz incidente se cambia a 5° a 50°, con respecto a la dirección plana, se puede cambiarse h\* (matiz) dentro del rango de 40 a 250, por ejemplo.

Más específicamente, en el material retrorreflectante de la presente invención, cuando el espesor de capa L<sub>(90°)</sub> de la capa de resina transparente 2 se ajusta a 590 nm, el espesor de capa L<sub>(30°)</sub> / espesor de capa L<sub>(30°)</sub> se ajusta a 1,46, y el espesor de capa de la capa reflectante 3 se ajusta a 150 nm, si el ángulo incidente de luz incidente se cambia de 0° a aproximadamente 50°, el tono de color se puede cambiar secuencialmente a colores amarillo, amarillento

amarillo-verde, amarillo-verde, y verdoso amarillo-verde (ver el Ejemplo 5 siguiente). Además, por ejemplo, en el material retrorreflectante de la presente invención, cuando el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa de resina transparente 2 se ajusta a 590 nm, el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  se ajusta a 1,46, y el espesor de capa de la capa reflectante 3 se ajusta a 110 ó 140 nm, si el ángulo incidente de luz incidente se cambia de aproximadamente  $0^\circ$  a aproximadamente  $50^\circ$ , el tono de color se puede cambiar secuencialmente a colores rojo-naranja, naranja, amarillo-naranja, y amarillo (ver los Ejemplos 1 y 2 siguientes).

La actuación retrorreflectante del material, retrorreflectante de la presente invención es con preferencia tal que el valor máximo de la actuación retrorreflectante cuando se cambia el ángulo incidente de  $5$  a  $50^\circ$  es de  $30$  a  $150$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$ , más preferiblemente de  $30$  a  $100$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$ , y todavía más preferiblemente de  $30$  a  $60$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$ . Por ejemplo, un material retrorreflectante convencional que exhibe uno tono de color monocromático, en el que se utiliza Al, por ejemplo, como el material constituyente de la película fina de compuesto de metal transparente que forma la capa reflectante, tiene generalmente actuación retrorreflectante de  $200$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$  o más, desde el punto de vista de la mejora de la visibilidad durante la noche. En el caso de tal actuación retrorreflectante de  $200$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$  o más, sin embargo, el color de luz reflejada puede convertirse posiblemente en blanco. Por otra parte, en el material retrorreflectante de la presente invención, el valor máximo de la actuación retrorreflectante cuando se cambia el ángulo incidente de  $5$  a  $50^\circ$  es de  $30$  a  $150$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$ , de manera que es poco probable que el color de la luz reflejada se convierta en blanco, y es más probable que el material retrorreflectante muestre alta cromaticidad para luz incidente con un ángulo amplio y también es más probable que cambie el tono de color de la luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de la luz incidente más efectivamente. Para conseguir un valor máximo en el rango de  $30$  a  $150$   $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$  de la actuación retrorreflectante descrita anteriormente cuando se cambia el ángulo incidente de  $5$  a  $50^\circ$ , el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa de resina transparente se ajusta a  $400$  a  $1000$  nm, y la relación del espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  se ajusta a  $1,35$  a  $1,50$ , y adicionalmente se pueden ajustar condiciones tales como el espesor de capa de la capa reflectante 3 y el tipo del material constituyente de la película fina de compuesto de metal transparente que forma la capa reflectante 3.

El material retrorreflectante de la presente invención se puede utilizar para varias aplicaciones, tales como ropa de seguridad, prendas, bolsas, maletas, calzado, señales de carretera, sensores foto-eléctricos de tipo retrorreflectante, y paneles táctiles (por ejemplo, paneles táctiles del tipo de detección retro-reflectante).

### 3. Método para producir material retrorreflectante

Aunque el método para producir el material retrorreflectante de la presente invención no está particularmente limitado, con tal de que pueda proporcionar el material retrorreflectante con la estructura descrita anteriormente, el método puede incluir las siguientes etapas 1 a 6, a modo de ejemplo:

etapa 1: calentar un soporte de liberación, en el que se lamina una película termoplástica sobre una película de base, a una temperatura igual o mayor que el punto de reblandecimiento de la película termoplástica para ablandar la película termoplástica;

etapa 2: antes, o simultáneamente o después de la etapa 1, dispersar microesferas transparentes 1 sobre la película termoplástica del soporte de liberación, y refrigerar el material resultante para que se endurezca la película termoplástica cuando las microesferas transparentes 1 han sido incrustadas en una relación predeterminada en la película termoplástica reblandecida, para obtener un soporte de liberación, en el que están incrustadas las microesferas transparentes 1.

etapa 3: formar la capa de resina transparente 2 para conseguir el espesor de capa descrito anteriormente, sobre el lado de la microesfera transparente 1 del soporte de liberación que tiene las microesferas transparentes 1 incrustadas en éste;

etapa 4: laminar la capa reflectante 3 sobre la capa de resina transparente 2 formada en la etapa 3;

etapa 5: laminar la capa de resina de fijación 4 sobre la capa reflectante 3 formada en la etapa 4, aplicando una resina que forma la capa de resina de fijación 4; y

etapa 6: unir la capa de resina de fijación 4 con el soporte después de retirar el soporte de liberación, o retirar el soporte de liberación después de unir la capa de resina de fijación con el soporte.

Aunque la película de base del soporte de liberación utilizado en la etapa 1 no está particularmente limitado, con tal de que puede retener establemente su forma a la temperatura de reblandecimiento de la película termoplástica, ejemplos de la película de base incluyen películas de poliéster, tales como polietileno tereftalato y polietileno naftalato. Como la película termoplástica del soporte de liberación utilizado en la etapa 1 se prefiere una película de resina que se ablanda a baja temperatura. Ejemplos de tales películas de resina incluyen películas de resina de poliolefina, tales como polietileno y polipropileno. El espesor de la película termoplástica del soporte de liberación utilizada en la etapa 1 se puede ajustar dependiendo del tamaño medio de las partículas o similar de las microesferas transparentes 1.

En la segunda etapa, las microesferas transparentes 1 son incrustadas en la película termoplástica, como resultado del asentamiento por gravedad de las microesferas transparentes 1 colocadas sobre la película termoplástica en el estado ablandado. Por lo tanto, el tamaño y la densidad de las microesferas transparentes 1, así como la densidad y

el espesor de la película termoplástica, por ejemplo, se consideran en la primera etapa, y entonces en la segunda etapa se puede controlar el grado de incrustación de las microesferas transparentes en la película termoplástica controlando el grado de reblandecimiento de la película termoplástica, ajustando adecuadamente la temperatura y el tiempo de calentamiento para reblandecimiento. Las porciones de las microesferas transparentes incrustadas en la película termoplástica se exponen al aire en el material retrorreflectante de la presente invención.

La tercera etapa se realiza a continuación de la segunda etapa, después de que la película termoplástica ha retornado al estado endurecido por refrigeración o dejándola enfriar. Para formar la capa de resina transparente 2 para conseguir el espesor de capa descrito anteriormente en la tercera etapa, se puede utilizar un método ejemplar que implica aplicar, sobre el lado de la microesfera transparente 1 de soporte de liberación que tiene las microesferas 1 incrustadas en éste, una solución para formar la capa de resina transparente 2, en la que la resina que forma la capa de resina transparente 2 se disuelve o dispersa con concentración relativamente baja de sólidos, y entonces se seca.

En la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2, la concentración de la resina que forma la capa de resina transparente 2 es específicamente de 1 a 6 % en masa, preferiblemente de 1,2 a 5,0 % en masa, todavía más preferiblemente de 1,2 a 3,0 % en masa y particularmente preferible de 1,2 a 2,0 % en masa, por ejemplo. Ajustando la concentración de la resina que forma la capa de resina transparente 2 a una concentración baja como se ha definido anteriormente en la solución para formar la capa de resina transparente 2, se pueden satisfacer las condiciones descritas anteriormente para el espesor de capa para la capa de resina transparente 2.

Aunque el tipo del disolvente para disolver o dispersar la resina que forma la capa de resina transparente 2 no está particularmente limitada a la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2, ejemplos de disolventes incluyen disolventes que tienen puntos de ebullición de 70°C o más a presión normal, tales como tolueno, ciclohexanona, N,N-dimetilformamida (DMF), metil etil cetona (MEK), y alcohol isopropílico (IPA). Estos disolventes se pueden utilizar solo o en combinación de dos o más. En particular, de estos disolventes, cuando se utiliza una combinación de dos disolventes que tienen diferentes puntos de ebullición (preferiblemente dos disolventes que difieren en aproximadamente 30 a 50 °C), la capa de resina transparente 2 puede estar provista con el espesor de capa descrito anteriormente más efectivamente. Más específicamente, cuando se utiliza una combinación de dos disolventes que difieren en el punto de ebullición en aproximadamente 30 a 50 °C en la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2, el disolvente con un punto de ebullición más bajo se evapora primero después del secado, causando que se forme la capa de resina transparente 2 sobre la microesfera transparente 1, incluyendo una porción superior (la porción del espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ ) de la microesfera transparente 1, así como entre microesferas transparentes 1 (la porción del espesor de capa  $L_{(-)}$ ) y posteriormente, la capa de resina transparente se forma secuencialmente en porciones distintas a la porción superior de la microesfera transparente 1 mientras el disolvente con un punto de ebullición más alto está fluyendo hacia abajo desde la porción superior de la microesfera transparente 1. Esto permite la formación de la capa de resina transparente 2 que tiene el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  así como el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  descritos anteriormente.

Un ejemplo preferido de la combinación de dos disolventes en la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2 es la combinación de tolueno y ciclohexanona, desde el punto de vista de satisfacer rangos más preferidos del espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  y el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  / espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  descritos anteriormente.

Cuando se emplean dos disolventes que difieren en puntos de ebullición en la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2, la relación de mezcla de los dos disolventes es específicamente de 3:7 a 7:3, y preferiblemente de 4:6 a 6:4, por ejemplo, en términos de la relación de volumen del disolvente con un punto de ebullición más alto con respecto al disolvente con un punto de ebullición más bajo.

Aunque la viscosidad de la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2 no está particularmente limitada, la viscosidad de la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2 cuando se mide utilizando la copa de Zahn N° 3 a 25 °C es de 5 a 20 segundos, preferiblemente de 5 a 15 segundos, y más preferiblemente de 6 a 12 segundos, por ejemplo.

En la tercera etapa, la cantidad de la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2 a aplicar se puede ajustar como sea apropiado, dependiendo del espesor de capa de la capa de resina transparente 2 a impartir; no obstante, es de 10 a 60 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 15 a 50 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente de 20 a 40 g/m<sup>2</sup>.

En la tercera etapa, las condiciones para el secado de la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2 son una duración de 1 a 4 minutos a 120 a 190° C, preferiblemente una duración de 1 a 3 minutos a 130 a 180 °C, por ejemplo, aunque no están particularmente limitada a ello. Particularmente cuando se utiliza la combinación de tolueno y ciclohexanona como el disolvente para la solución descrita anteriormente para formar la capa de resina transparente 2, condiciones preferidas para secar la solución para formar la capa de resina

transparente son una duración de 1 a 2 minutos a 150 a 180 °C, por ejemplo.

En la cuarta etapa, para la formación de la capa reflectante 3, se puede formar una película metálica por deposición de vapor sobre la capa de resina transparente 2. Aquí, desde el punto de vista del cambio del tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, redujo al mismo tiempo la ocurrencia de irregularidad del color más efectivamente, la deposición se realiza preferiblemente sobre la capa de resina transparente 2, utilizando deposición de vacío como el método de deposición de vapor, en un ángulo de aproximadamente 90° entre la dirección plana del material retrorreflectante y la dirección de emisión de la fuente de evaporación.

En la quinta etapa, la resina que forma la capa de resina de fijación 4 puede aplicarse sobre la capa reflectante utilizando un método de revestimiento de resina conocido.

En la sexta etapa, el método de unión de la capa de resina de fijación 4 con el soporte no está particularmente limitado y puede ser un método de laminación conocido, por ejemplo.

#### Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente a continuación con referencia a ejemplos, que no están destinados a limitar la invención.

#### 1. Producción de materiales retrorreflectantes

##### Ejemplo 1

Se utilizó un soporte de liberación fabricado de película de polietileno de 40 µm de espesor laminada sobre una película de poliéster de 75 µm de espesor, y el soporte de liberación se calentó a 200° C durante minutos para fundir la película de polietileno. En este estado, se dispersaron perlas de vidrio transparente con un tamaño medio de las partículas de 50 µm y un índice de refracción de 1,93 como microesferas transparentes en una cantidad de 220 a 300 perlas de vidrio transparente/mm<sup>2</sup> sustancialmente sobre una superficie, y el material resultante se dejó enfriar para endurecer la película de polietileno. Entonces, se aplicaron 27 g/m<sup>2</sup> de una solución para formar la capa de resina transparente que tenía la siguiente formulación 1 sobre el lado de las perlas de vidrio transparente del soporte de liberación, y se secaron a una temperatura de 155 °C durante una duración de 1,5 minutos, formando de esta manera la capa de resina transparente. Los espesores de capa de la capa de resina transparente formada eran los siguientes: el espesor de capa L<sub>(90°)</sub>: 590 nm, el espesor de capa L<sub>(60°)</sub>: 630 nm, el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>: 860 nm, el espesor de capa L<sub>(-)</sub>: 10500 nm; y el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>/espesor de capa L<sub>(90°)</sub>: 1,46.

##### [Formulación 1]

Resina de poliuretano (contenido puro): 1,5 % en masa  
 Tolueno (pureza: 99 % o más): 39,24 % en masa  
 Ciclohexanona (pureza: 99% o más): 49,25 % en masa  
 Viscosidad: 7 segundos (25 °C, copa N° 3 de Zahn).

Las mediciones sobre la capa de resina transparente se realizaron utilizando el método siguiente. Primero, se cortaron una pluralidad de microesferas transparentes que tenía la capa de resina transparente formada sobre ellas a partir de la lámina obtenida anteriormente, utilizando una hoja de cuchilla. Luego, se observaron las microesferas transparentes con un microscopio electrónico de exploración, y se extrajo una, en la que la microesfera de vidrio estaba parcialmente expuesta a través de intersticios en la capa de resina transparente. Utilizando esta microesfera transparente extraída, se midieron el espesor de capa L<sub>(90°)</sub>, espesor de capa L<sub>(60°)</sub>, y el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>. Para la medición del espesor de capa L<sub>(-)</sub>, se cortó una porción sin las microesferas transparentes en la lámina obtenida anteriormente con una hoja de cuchilla, y se observó la porción transversal de esta porción con un microscopio electrónico de exploración.

A continuación, se formó una capa reflectante, que tenía un espesor de capa de 110 nm por deposición de ZnS sobre la capa de resina transparente, utilizando deposición en vacío, en un ángulo de aproximadamente 90° entre la dirección plana del material retrorreflectante y la dirección de la emisión de la fuente de evaporación.

Además, se aplicó polietileno tereftalato (en adelante a veces abreviado como PET) sobre la capa reflectante, formando de esta manera una capa de resina de fijación. Una tela de tafetán de poliéster-algodón (color negro) utilizada como un soporte se adhirió posteriormente a la capa de resina de fijación utilizando una prensa caliente a 130 °C, y entonces se retiró el soporte de liberación.

De esta manera, se obtuvo un material retrorreflectante secuencialmente que incluía la tela de tafetán de poliéster-algodón (soporte)/PET (capa de resina de fijación)/la película de ZnS (capa reflectante)/la capa de resina transparente/las microesferas transparentes. La relación de exposición de las microesferas transparentes en el material retrorreflectante se midió que era 48%.

Ejemplo 2

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que el espesor de capa de la capa reflectante se cambió a 140 nm.

5 Ejemplo 3

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 2, excepto que se utilizó una solución para formar la capa de resina transparente que tenía la siguiente formulación 2 en lugar de la solución para formar la capa de resina transparente que tenía la formulación 1. Los espesores de capa de la capa de resina transparente formada eran los siguientes: el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ : 880 nm, el espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$ : 990 nm, el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ : 1240 nm, el espesor de capa  $L_{(-)}$ : 11700 nm; y el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ /espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ : 1,41.

[Formulación 2]

Resina de poliuretano (contenido puro): 6,0 % en masa  
 Tolueno (pureza: 99 % o más): 47 % en masa  
 Ciclohexanona (pureza: 99% o más): 47 % en masa  
 Viscosidad: 10 segundos (25 °C, copa N° 3 de Zahn).

Ejemplo 4

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que el espesor de capa de la capa reflectante se cambió a 130 nm.

Ejemplo 5

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que el espesor de capa de la capa reflectante se cambió a 150 nm.

Ejemplo 6

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que el espesor de capa de la capa reflectante se cambió a 170 nm.

Ejemplo 7

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que el espesor de capa de la capa reflectante se cambió a 190 nm.

Ejemplo 8

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución para formar la capa de resina transparente que tenía la siguiente formulación 3 en lugar de la solución para formar la capa de resina transparente que tenía la formulación 1, y la cantidad de la solución para formar la capa de resina transparente aplicada se cambió a 26 g/m<sup>2</sup>. Los espesores de capa de la capa de resina transparente formada eran los siguientes: el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ : 560 nm, el espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$ : 600 nm, el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ : 820 nm, el espesor de capa  $L_{(-)}$ : 10280 nm; y el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ /espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ : 1,46.

[Formulación 3]

Resina de poliuretano (contenido puro): 1,0 % en masa  
 Tolueno (pureza: 99 % o más): 49,5 % en masa  
 Ciclohexanona (pureza: 99% o más): 49,5 % en masa  
 Viscosidad: 5 segundos (25 °C, copa N° 3 de Zahn).

Ejemplo 9

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución para formar la capa de resina transparente que tenía la siguiente formulación 4 en lugar de la solución para formar la capa de resina transparente que tenía la formulación 1, y la cantidad de la solución para formar la capa de resina transparente aplicada se cambió a 29 g/m<sup>2</sup>. Los espesores de capa de la capa de resina transparente formada eran los siguientes: el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ : 680 nm, el espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$ : 750 nm, el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ : 980 nm, el espesor de capa  $L_{(-)}$ : 10960 nm; y el espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ /espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$ : 1,44.

[Formulación 4]

Resina de poliuretano (contenido puro): 3,0 % en masa  
 Tolueno (pureza: 99 % o más): 48,5 % en masa  
 Ciclohexanona (pureza: 99% o más): 48,5 % en masa  
 Viscosidad: 8 segundos (25 °C, copa N° 3 de Zahn).

Ejemplo 10

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución para formar la capa de resina transparente que tenía la siguiente formulación 5 en lugar de la solución para formar la capa de resina transparente que tenía la formulación 1, y la cantidad de la solución para formar la capa de resina transparente aplicada se cambió a 30 g/m<sup>2</sup>. Los espesores de capa de la capa de resina transparente formada eran los siguientes: el espesor de capa L<sub>(90°)</sub>: 770 nm, el espesor de capa L<sub>(60°)</sub>: 860 nm, el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>: 1100 nm, el espesor de capa L<sub>(-)</sub>: 11000 nm; y el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>/espesor de capa L<sub>(90°)</sub>: 1,42.

[Formulación 5]

Resina de poliuretano (contenido puro): 4,5 % en masa  
 Tolueno (pureza: 99 % o más): 47,75 % en masa  
 Ciclohexanona (pureza: 99% o más): 47,75 % en masa  
 Viscosidad: 9 segundos (25 °C, copa N° 3 de Zahn).

Ejemplo Comparativo 1

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se omitió la aplicación de la solución para formar la capa de resina transparente que tenía la formulación 1, y la capa reflectante que tenía un espesor de capa de 110 nm se formó depositando ZnS sobre las microesferas de vidrio, utilizando deposición en vacío, en un ángulo de aproximadamente 90° entre la dirección plana del material retrorreflectante y la dirección de emisión de la fuente de evaporación.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución para formar la capa de resina transparente que tenía la siguiente formulación 6 en lugar de la solución para formar la capa de resina transparente que tenía la formulación 1, y la cantidad de la solución para formar la capa de resina transparente aplicada se cambió a 60 g/m<sup>2</sup>. Los espesores de capa de la capa de resina transparente formada eran los siguientes: el espesor de capa L<sub>(90°)</sub>: 5200 nm, el espesor de capa L<sub>(60°)</sub>: 10300 nm, el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>: 18700 nm, el espesor de capa L<sub>(-)</sub>: 22000 nm; y el espesor de capa L<sub>(30°)</sub>/espesor de capa L<sub>(90°)</sub>: 3,60.

[Formulación 6]

Resina de poliuretano (contenido puro): 25 % en masa  
 Tolueno (pureza: 99 % o más): 75 % en masa  
 Viscosidad: 270 segundos (25 °C, copa N° 3 de Zahn).

2. Método de evaluación de materiales retrorreflectantes

Se evaluaron características de cada uno de los materiales retrorreflectantes producidos anteriormente. Específicamente, la actuación reflectante del material retrorreflectante se evaluó de "Materiales Retrorreflectantes" definido en JISZ 9117, como sigue: se preparó una muestra cortando cada uno de los materiales retrorreflectantes a un tamaño de 20 cm x 20 cm, y x, y, y L (x, y: coordenadas de cromaticidad. L: luminosidad) se determinaron utilizando la fuente de luz A definida por la CIE (Comisión Internacional sobre Iluminación) y utilizando un colorímetro (BM-5AS; Topcon Positioning Systems, Inc.) en un ángulo de observación de 12', y en cada uno de los ángulos incidentes 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, y 70°. Como se muestra en la figura 2, x, y, y L se midieron para un total de cinco puntos, es decir, el punto central de la muestra, y los puntos 1 cm hacia dentro vertical y horizontalmente desde los vértices respectivos de la muestra.

Entonces, x, y, y L se convirtieron a a\*, b\*, y L\* de acuerdo con las siguientes ecuaciones, y h\* (matiz) y C\* (cromaticidad) se determinaron de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

$$x = X/X + Y + Z \quad y = Y/X + Y + Z \quad L = 10Y^{1/2}$$

$$L^* = 116(Y/100)^{1/3}$$

$$a^* = 500((98,05)^{1/3} - (Y/100)^{1/3})$$

$$b^* = 200((100)^{1/3} - (Z/118,10)^{1/3})$$

$$h^* = \text{ATAN}(b^*/a^*)$$

$$C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$$

Además, se evaluó la actuación retrorreflectante en el rango de ángulos incidentes de 5 a 70°. La actuación retrorreflectante se evaluó de acuerdo con el método definido en JIS Z 9117 (2010).

Además, se evaluó la irregularidad del color en cada uno de los materiales retrorreflectantes de acuerdo con los siguientes criterios de determinación:

- 5 A: De los puntos medidos (cuatro puntos) distintos al punto central de la muestra, no existe ningún punto, cuya  $h^*$  difiere en 60 o más de la  $h^*$  del punto central descrito anteriormente de la muestra, en cada uno de los ángulos incidentes de 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, and 70°.
- B: De los puntos medidos (cuatro puntos) distintos al punto central de la muestra, existe un punto, cuya  $h^*$  difiere en 60 o más de la  $h^*$  del punto central descrito anteriormente de la muestra, en cada uno de los ángulos incidentes de 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, and 70°.
- 10 C: De los puntos medidos (cuatro puntos) distintos al punto central de la muestra, existen dos puntos, cuya  $h^*$  difiere en 60 o más de la  $h^*$  del punto central descrito anteriormente de la muestra, en cada uno de los ángulos incidentes de 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, and 70°.
- D: De los puntos medidos (cuatro puntos) distintos al punto central de la muestra, existen tres puntos, cuya  $h^*$  difiere en 60 o más de la  $h^*$  del punto central descrito anteriormente de la muestra, en cada uno de los ángulos incidentes de 5°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°, and 70°.
- 15

### 3.- Resultados de la evaluación de materiales retrorreflectantes

Para cada uno de los materiales retrorreflectantes se evaluaron  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^*$ , y  $C^*$ , el color aparente (el color visto visualmente bajo una lámpara fluorescente), un valor medio de  $C^*$  en el rango de ángulos incidentes de 5° a 50° de luz incidente, una diferencia máxima en  $h^*$  en el rango de ángulos incidentes de 5° a 50° de luz incidente (la diferencia entre los valores máximo y mínimo de  $h^*$  en el rango de 5° a 50°), actuación reflectante, e irregularidad del color. Los resultados se muestran en las Tablas 1 a 6. Las figuras 3 a 5 muestran diagramas de cromaticidad de cada uno de los materiales retrorreflectantes. Como resultado, el material retrorreflectante sin una capa de resina transparente (Ejemplo Comparativo 1) mostró irregularidad del color. Además, el material retrorreflectante, que incluía una capa de resina transparente, pero no tenía un espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 400 a 1000 nm y un espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ /espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 1,35 a 1,50 (Ejemplo Comparativo 2), tenía  $C^*$  (cromaticidad) baja y no exhibió actuación retrorreflectante suficiente. Por el contrario, cada uno de los materiales retrorreflectantes que incluían una capa de resina transparente que tenía un espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 400 a 1000 nm y que tenía un espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$ /espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 1,35 a 1,50 (Ejemplos 1 a 10), tenían  $C^*$  (cromaticidad) alta, exhibían actuación retrorreflectante suficiente, tenían una diferencia máxima grande en  $h^*$  en el rango de 5° a 50°, eran capaces de cambiar el tono de color de luz reflejada dependiendo del ángulo incidente de luz incidente, y tenían irregularidad reducida en el color de la capa reflejada. En particular, los materiales retrorreflectantes de los Ejemplos 2, 5 y 9, en los que el espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  era de 570 a 700 nm, la relación del espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  era 1,44 a 1,46, y el espesor de capa de la capa reflectante era de 140 a 160 nm, eran excelentes en términos de  $C^*$  (cromaticidad), diferencia máxima en  $h^*$  en el rango de 5° a 50°, actuación retrorreflectante, e irregularidad reducida en el color de luz reflejada.

20

25

30

35

[Tabla 1]

		Cama de resina transparente				Capa reflectante	Resultados de la evaluación															
		$L_{400}(nm)$	$L_{450}(nm)$	$L_{475}(nm)$	$L_{490}(nm)$	Espesor de capa (mm)	Ángulo incidente de luz	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	Color de luz reflejada	Actuación retroreflección (cd/m <sup>2</sup> )	Color aparente	Valor medio $C^*$ de 5° a 50°	Valor medio $h^*$ de 5° a 50°	Resultado evaluación irregularidad del color					
Ejemplo comparativo 1					140	5°	75.2	49.71	48.82	45.06	70.38	Naranja	34.9									
						10°	73.94	50.01	49.85	44.91	70.61	Naranja	34.3									
						20°	76.69	43.85	60.92	54.26	75.06	Amarillo naranja	35.6									
						30°	81.47	28.36	77.46	69.89	82.49	Amarillo naranja	37.8									
						40°	82.29	-4.92	78.81	86.43	78.96	Amarillo	38.2			Negro		71.65	62.79	X		
						50°	70.39	-15.93	49.94	107.69	52.42	Amarillo amar.verde	32.7									
						60°	44.03	-16.76	12.98	142.35	21.17	Amarillo verde	20.4									
Ejemplo comparativo 2					140	5°	16.82	1.76	0.28	9.01	1.78	Naranja	7.8									
						10°	40.36	4.21	3.65	40.92	5.57	Naranja	18.7									
						20°	33.56	4.3	3.9	42.21	5.81	Naranja	15.6									
						30°	27.04	3.79	5.3	54.48	6.52	Naranja	12.5									
						40°	20.06	1.99	6.98	74.09	7.26	Amarillo verde	9.3									
						50°	10.61	0.28	6.9	87.68	6.91	Amarillo	4.9									
						60°	4.98	-0.86	5.13	99.52	5.2	Amarillo	2.3									
						70°	2.39	-0.73	1.97	110.33	2.1	Amarillo amar.verde	1.1									
						70°	1.06	0.06	3.86	89.11	3.86	Amarillo	0.5									

Los valores de cada  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^*$  y  $C^*$  mostrados en la tabla fueron medidos con respecto al punto central del ejemplo

[Tabla 2]

Cama de resina transparente					Capa reflectante	Resultados de la evaluación																	
$t_{100}(nm)$	$t_{400}(nm)$	$t_{450}(nm)$	$t_{475}(nm)$	$t_{490}(nm)$	Esesor de capa (mm)	Ángulo incidente de luz	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h^\circ$	$C^*$	Color de luz reflejada	Actuación retroreflección (cd/lx/m <sup>2</sup> )	Color aparente	Valor medio $C^*$ de 5° a 50°	Valor medio $h^\circ$ de 5° a 50°	Resultado evaluación irregularid. del color						
Ejemplo 1	590	630	860	1.46	1.07	5°	81.82	72.65	46.09	32.39	86.03	Rojo-naranja	38.0										
						10°	80.4	73.97	42.8	30.05	85.46	Rojo-naranja	37.3										
						20°	81.97	72.27	49.34	34.32	87.51	Naranja	38.0										
						30°	81.11	55.78	71.61	52.08	90.77	Amarillo naranja	37.6										
						40°	80.67	26.15	90.38	73.87	94.09	Amarillo naranja	37.4										
						50°	77.44	-8.33	85.94	95.54	86.35	Amarillo	35.9										
						60°	55.05	-23.21	41.19	119.39	47.28	Amarillo amar.verde	25.5										
Ejemplo 2	590	630	860	1.46	1.07	70°	22.59	-7.51	11.53	123.1	13.76	Amarillo amar.verde	10.5										
						5°	80.55	65.3	39.31	31.05	76.22	Rojo-naranja	36.4										
						10°	82.11	67.95	43.4	32.57	80.63	Rojo-naranja	36.8										
						20°	91.17	58.81	67.11	48.77	89.23	Naranja	40.3										
						30°	92.33	25.02	93.25	74.98	96.55	Amarillo naranja	42										
						40°	82.14	-4.98	82.37	93.46	82.52	Amarillo	40.2										
						50°	68.45	-24.18	46.48	117.49	52.39	Amarillo amar.verde	34.6										
						60°	44.98	-16.99	13.68	141.15	21.82	Amarillo verde	23.2										
						70°	19.19	1.22	4.93	76.11	5.08	Amarillo verde	9.7										

Los valores de cada  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^\circ$  y  $C^*$  mostrados en la tabla fueron medidos con respecto al punto central del ejemplo :

[Tabla 3]

	Cama de resina transparente				Capa reflectante	Resultados de la evaluación											
	$L_{(25)}(mm)$	$L_{(50)}(mm)$	$L_{(75)}(mm)$	$L_{(100)}(mm)$		$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	Color de luz reflejada	Actuación retroreflección (cd/lx/m <sup>2</sup> )	Color aparente	Valor medio $C_e$ de 5° a 50°	Valor medio $h^*$ de 5° a 50°	Resultado evaluación irregularidad del color		
Ejemplo 3	880	990	1240	1.41	140	5°	74.05	58.64	40.7	34.77	71.38	Naranja	34.4				
						10°	73.89	57.66	43.92	37.29	72.49	Naranja	34.3				
						20°	78.49	53.03	59.09	48.09	79.4	Naranja	36.4				
						30°	87.01	39.72	82.78	64.37	91.82	Amarillo Naranja	40.4				
						40°	95.44	22.54	100.55	77.37	103.04	Amarillo Naranja	44.3				
						50°	86.88	9.47	92.97	84.19	93.45	Amarillo	40.3				
						60°	60.03	0.99	61.19	89.08	61.2	Amarillo	27.9				
Ejemplo 4	590	630	860	1.46	130	5°	104.92	-36.34	88.6	112.3	95.76	Amarillo amar.verde	48.7				
						10°	102.99	-38.61	83.39	114.85	91.89	Amarillo amar.verde	47.8				
						20°	93.32	-46.93	61.39	127.4	77.27	Amarillo verde	43.3				
						30°	75.81	-49.92	29.12	149.74	57.79	Amarillo amar.verde	35.2				
						40°	56.28	-73.11	-0.24	180.6	23.11	Verde	26.1				
						50°	43.76	21.89	-5.55	345.78	22.58	Amarillo rojo-púrpura	20.3				
						60°	36.32	35.97	10.5	16.27	37.47	Rojo naranja	16.9				
						71.17	47.44	56.71	50.09	73.93	Naranja	33					

Los valores de cada  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^*$ ,  $C^*$  mostrados en la tabla fueron medidos con respecto al punto central del ejemplo

[Tabla 4]

Cama de resina transparente				Capa reflectante	Resultados de la evaluación																							
$L_{100}(nm)$	$L_{100}(nm)$	$L_{100}(nm)$	$L_{100}/L_{100}$	$L_{100}/L_{100}$	Angulo incidente de luz incidente	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\lambda^*$	Actuación retrorreflección (cd/lx/m <sup>2</sup> )	Color aparente	Valor medio C* de 5° a 50°	Valor medio h° de 5° a 50°	Resultado evaluación irregularid. del color														
					5°	102.4	15.58	117.57	82.45	118.6														47.5				
					10°	102.97	12.6	116.44	83.83	117.12														47.8				
					20°	103.41	-2.56	105.55	91.39	105.58														48				
					30°	97.28	-21.82	78.73	105.49	81.69														45.1				
					40°	82.51	-36.68	42.74	130.63	56.32														38.3				
					50°	61.24	-32.45	11.78	160.04	34.52														28.4				
					60°	38.14	-6.75	-3.94	210.25	7.81														17.7				
					70°	18.77	14.09	-0.53	357.34	14.1														8.7				
					5°	96.34	51.81	90.6	60.24	104.37														44.7				
					10°	96.74	49.23	92.56	61.99	104.84														44.9				
					20°	101.42	39.55	101.21	68.66	108.67														47.1				
					30°	98.98	20.5	99.69	78.38	101.78														45.9				
					40°	91.82	-0.11	85.48	90.07	85.48														42.6				
					50°	77.58	-15.72	60.3	104.61	62.31														36				
					60°	57.07	-20.09	35.27	119.67	40.59														26.5				
					70°	22.59	-7.51	11.53	123.1	13.76														15.3				
Ejemplo 5	590	630	860	1.46	1.07																				85.64	77.59		⊙
Ejemplo 6	590	630	860	1.46	1.07																				94.58	44.37		⊙

Los valores de cada  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^*$  y  $C^*$  mostrados en la tabla fueron medidos con respecto al punto central del ejemplo

[Tabla 5]

	Capa de resina transparente				Capa reflectante	Resultados de la evaluación											Resultado evaluación irregularid. del color						
	$L_{1250}(nm)$	$L_{450}(nm)$	$L_{600}(nm)$	$L_{820}(nm)$	$L_{1250}/L_{450}$	Esesor de capa (mm)	$i^{\circ}$	$U^{\circ}$	$i_1^{\circ}$	$i_2^{\circ}$	$i_3^{\circ}$	$i_4^{\circ}$	$i_5^{\circ}$	$i_6^{\circ}$	$i_7^{\circ}$	$i_8^{\circ}$		$i_9^{\circ}$	$i_{10}^{\circ}$	$C^*$	Color de luz reflejada	Actuación retroreflec (cd/lx/m <sup>2</sup> )	Color aparente
Ejemplo 7	590	630	860	1.46	1.07	190	5°	70.35	48.91	16.34	18.47	51.56	Rojo naranja	32.6	Marrón (Naranja)	71.3	49.23	⊙					
							10°	70.47	56.57	17.13	16.84	59.11	Rojo naranja	32.7									
							20°	72.8	68.27	25.95	20.82	73.03	Rojo naranja	33.8									
							30°	77.24	63.51	46	35.92	78.82	Naranja	35.8									
							40°	80.81	47.29	69.14	55.63	83.76	Naranja	37.5									
							50°	74.73	33.23	74.9	66.07	81.94	Amarillo naranja	34.7									
							60°	54.57	20.92	56.69	69.75	60.43	Amarillo naranja	25.3									
							70°	29.27	9.86	31.04	72.38	32.57	Amarillo naranja	13.6									
							5°	81.27	60.41	41.91	34.75	73.52	Naranja	37.7									
							10°	83.02	61.99	43.95	35.34	75.99	Naranja	38.5									
Ejemplo 8	560	600	820	1.45	1.07	140	20°	92.58	51.77	66.35	52.04	84.16	Naranja	43	Amarillo-verde	76.9	80.6	△					
							30°	92.92	25.05	90.33	74.5	93.74	Amarillo naranja	43.1									
							40°	80.66	-2.38	81.13	91.68	81.16	Amarillo	37.4									
							50°	66.4	-22.57	47.75	115.3	52.82	Amarillo amar.verde	30.8									
							60°	43.31	-16.19	13.68	139.8	21.2	Amarillo verde	20.1									
							70°	18.62	1.35	3.68	69.85	3.92	Amarillo naranja	8.6									

\*Los valores de cada  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^*$  y  $C^*$  mostrados en la tabla fueron medidos con respecto al punto central del ejemplo

[Tabla 6]

	Cama de resina transparente				Capa reflectante		Resultados de la evaluación											
	$L_{TP}(mm)$	$L_{TP}(mm)$	$L_{TP}(mm)$	$L_{TP}/L_{CR}$	$L_{TP}/L_{CR}$	Esesor de capa (mm)	Ángulo incidente de luz incidente	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h^\circ$	$C^*$	Color de luz reflejada	Actuación retroreflección (cd/lx/m <sup>2</sup> )	Color aparente	Valor medio $C^*$ de 5° a 50°	Valor medio $h^\circ$ de 5° a 50°	Resultado evaluación irregularid. del color
Ejemplo 9	680	750	980	1.44	1.1	140	5°	78.38	62.08	39.77	32.64	73.73	Rojo naranja	36.4	Amarillo Verde	80.5	68.1	◎
							10°	79.37	63.52	43.75	34.56	77.13	Naranja	36.8				
							20°	86.94	56.68	64.44	48.67	85.82	Naranja	40.3				
							30°	90.56	30.29	89.67	71.34	94.65	Amarillo naranja	42				
							40°	86.57	5.91	86.34	86.17	88.54	Amarillo	40.2				
							50°	74.59	-11.69	61.89	100.7	62.98	Amarillo	34.6				
							60°	50	-9.11	29.25	107.3	30.64	Amarillo amar.verde	23.2				
Ejemplo 10	770	860	1100	1.43	1.12	140	5°	20.91	0.96	11.88	85.38	11.92	Amarillo	9.7	Amarillo	83.3	58.7	◎
							10°	76.63	62.09	43.57	35.06	75.85	Naranja	35.6				
							20°	82.72	55.96	61.67	47.78	83.27	Naranja	38.4				
							30°	88.78	33.28	86.72	69.01	92.89	Amarillo naranja	41.2				
							40°	91.01	12.73	94.94	82.36	95.79	Amarillo	42.2				
							50°	80.74	-2.57	77.74	91.89	77.78	Amarillo	37.5				
							60°	55.01	-7.05	45.53	98.8	46.07	Amarillo	25.5				
70°	22.63	0.69	18.28	87.84	18.29	Amarillo	10.5											

Los valores de cada  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $h^\circ$  y  $C^*$  mostrados en la tabla fueron medidos con respecto al punto central del ejemplo

Lista de signos de referencia

- 1 Microesfera transparente
- 2 Resina transparente
- 3 Capa reflectante
- 5 4 Capa de resina de fijación

**REIVINDICACIONES**

1. Un material retrorreflectante, que comprende:

una capa de resina de fijación (4);

5 una microesfera transparente (1) incrustada en la caja de resina de fijación (4), y una porción de la microesfera transparente (1) que están expuesta; y

una capa de resina transparente (2) y una capa reflectante (3) formada de una película fina de compuesto metálico transparente, entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina de fijación (4), secuencialmente desde el lado de la microesfera transparente (1),

10 una capa de resina transparente (2) que tiene un espesor  $L_{(90^\circ)}$  de 400 a 1000 nm caracterizado por que la capa de resina transparente (2) tiene una relación de un espesor de capa  $L_{(30^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 1,35 a 1,50, donde

$$\text{espesor de capa } L_{(90^\circ)} = Y_{(90^\circ)} - X_{(90^\circ)};$$

15

$$\text{espesor de capa } L_{(30^\circ)} = Y_{(30^\circ)} - X_{(30^\circ)};$$

$X_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina transparente (2) en una dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante;

20

$Y_{(90^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la capa de resina transparente (2) y la capa reflectante (3) en la dirección de  $90^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante;

$X_{(30^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina transparente (2) en una dirección de  $30^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante; e

25

$Y_{(30^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta la interfaz entre la capa de resina transparente (2) y la capa reflectante (3) en la dirección de  $30^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante.

30

2. El material retrorreflectante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa de resina transparente (2) tiene una relación del espesor de capa  $L_{(60^\circ)}$  con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de 1,01 a 1,25, donde

$$\text{espesor de capa } L_{(60^\circ)} = Y_{(60^\circ)} - X_{(60^\circ)};$$

35

$X_{(60^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la microesfera transparente (1) y la capa de resina transparente (2) en una dirección de  $60^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante; e

$Y_{(60^\circ)}$  : una distancia desde un punto central de la microesfera transparente (1) hasta una interfaz entre la capa de resina transparente (2) y la capa reflectante (3) en la dirección de  $60^\circ$  con respecto a una dirección plana del material retrorreflectante.

40

3. El material retrorreflectante de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en donde la capa reflectante (3) tiene un espesor de capa de 90 a 240 nm.

45

4. El material retrorreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde una relación del espesor de capa de la capa reflectante (3) con respecto al espesor de capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa de resina transparente (2) es de 100:120-1300.

50

5. El material retrorreflectante de acuerdo con uno cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde una resina que forma la capa de resina transparente (2) es una resina de poliuretano.

6. El material retrorreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde un material constituyente de la película fina de metal transparente que forma la capa reflectante (3) es ZnS.

55

7. El material retrorreflectante de acuerdo con una cualquiera de la reivindicaciones 1 a 6, en donde la microesfera transparente (1) está fabricada de vidrio.

8. El material retrorreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la microesfera transparente (1) tiene un índice de refracción de 1,0 a 2.5.

60

9. El material retrorreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye, además, un soporte como un sustrato para retener la capa de resina de fijación (4).



Fig. 3

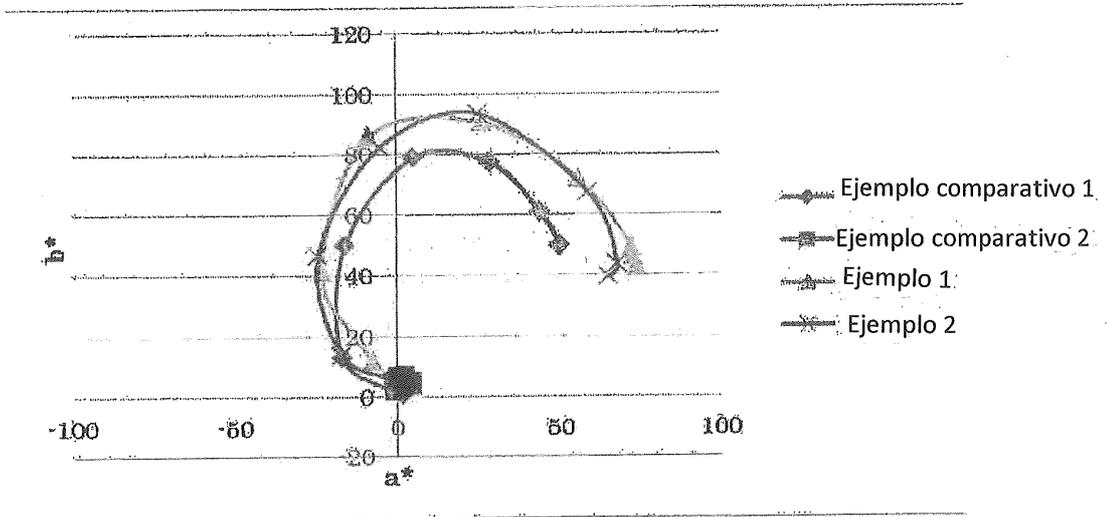


Fig. 4

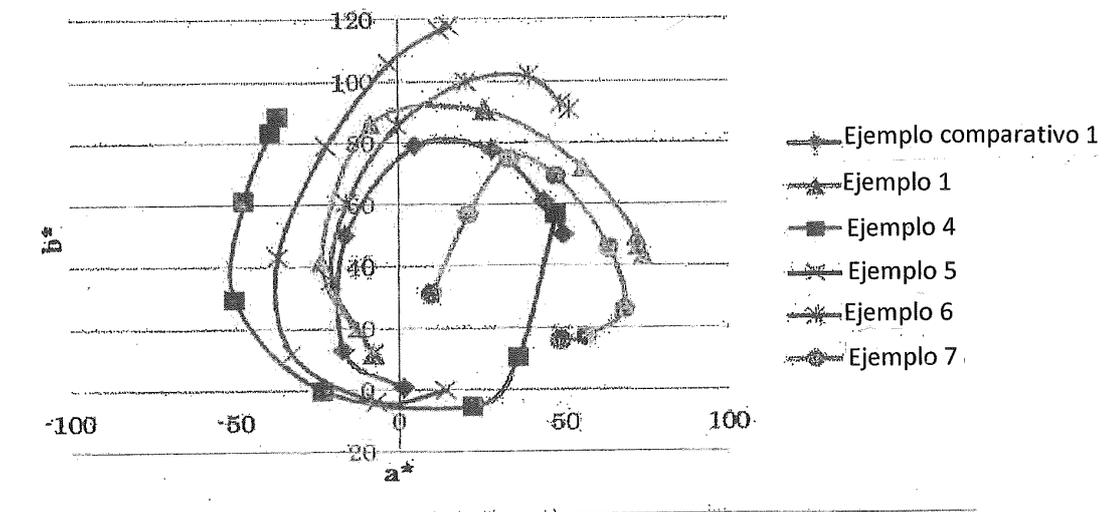


Fig. 5

