

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 674**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/52** (2006.01)

**B41M 5/50** (2006.01)

**G02B 5/128** (2006.01)

**G09F 13/16** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2016 PCT/JP2016/062829**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16190019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2016 E 16799727 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3299853**

54 Título: **Material retrorreflectante**

30 Prioridad:

**22.05.2015 JP 2015104376**

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

**11.12.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 798 674 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

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un material retrorreflectante que retrorrefleja la luz incidente. Más específicamente, la presente invención se refiere a un material retrorreflectante que tiene una excelente resistencia al lavado y que mantiene de manera estable —incluso después de reiterados lavados— el color visible a la luz del día, mediante impresión de chorro de tinta, y el color visible durante la noche, por luz retrorreflejada.

**Antecedentes de la técnica**

10 Convencionalmente, los materiales retrorreflectantes que retrorreflejan la luz incidente son muy utilizados para indicaciones tales como señales de tránsito o para la identificación de equipos de accidentes marinos y, en particular, para mejorar la visibilidad durante la noche. Desde el punto de vista de garantizar la seguridad de las personas que trabajan por la noche, estos materiales retrorreflectantes también se usan mucho como ropa de seguridad para policías, bomberos, trabajadores del área de la ingeniería civil y de la construcción, y similares, en prendas de seguridad, chalecos de seguridad, fajas, brazaletes, chalecos salvavidas y afines. Además, en los últimos años, junto con una creciente conciencia de la seguridad de la vida, o la diversificación de la decoración, estos materiales retrorreflectantes también se usan en indumentaria, tal como rompevientos, sudaderas, camisetas, calzado deportivo y trajes de baño para prevenir accidentes de tráfico durante la noche, o también se los usa en bolsos, maletas y similares con fines decorativos.

20 Cuando un material retrorreflectante tiene un patrón impreso, como texto, letreros o gráficos, el patrón impreso es visible durante el día, y la luz retrorreflectante es visible por la luz que incide sobre el material retrorreflectante durante la noche. Así, al hacer que el material retrorreflectante sea visible de un modo diferente durante el día y durante la noche, se pueden mejorar las características del material retrorreflectante, como la distinción y el diseño. Por lo tanto, se han desarrollado materiales retrorreflectantes con patrones impresos.

25 Por ejemplo, la patente número 1 propone proporcionar un material retrorreflectante con un patrón, tiñendo o aplicando una impresión con un patrón gráfico a una tela de fibra, que sirve como soporte para el material retrorreflectante. Aunque el método descrito en la patente número 1 es adecuado para aplicaciones destinadas al consumo masivo o aplicaciones con patrones simples, no resulta práctico en función del costo, para aplicaciones que deben usarse en lotes pequeños y que requieren patrones complicados.

30 La patente número 2 describe un método en el que una superficie de una lámina retrorreflectante se reviste con un recubrimiento de resina, tal como cloruro de vinilo, y luego se forma un patrón deseado en la superficie de recubrimiento de resina mediante serigrafía, utilizando una tinta del mismo tipo que el de la resina de recubrimiento. Sin embargo, la lámina retrorreflectante descrita en la patente número 2 es del tipo denominado encapsulado, en el que hay un espacio en la superficie de microesferas transparentes (superficie posicionada opuesta a la capa reflectante), y el espacio se cubre con una película de plástico transparente. Esta lámina retrorreflectante tiene la posibilidad de que el recubrimiento de resina se rompa fácilmente por un impacto físico, y también tiene el desventaja que no resiste mucho el lavado y la manejabilidad. Además, con respecto a la lámina retrorreflectante descrita en la patente número 2, no se ha contemplado el tipo de resina utilizada para el recubrimiento de resina en el que se imprime un patrón.

40 La patente número 3 describe un artículo retrorreflectante que comprende una lámina central, que tiene una superficie de visualización en la que la lámina central incluye elementos retrorreflectantes; y una capa superior dispuesta en la superficie de visualización; en la que la capa superior consiste esencialmente en al menos un polímero acrílico basado en agua, secado y opcionalmente curado, y la capa superior tiene un módulo elástico predeterminado. La patente número 3 también describe que la capa superior puede constar de un patrón que se proporciona mediante impresión láser, impresión de chorro de tinta o impresión por transferencia de masa térmica. Sin embargo, cuando la superficie de un material retrorreflectante está recubierta con un polímero acrílico, según se describe en la patente número 3, el material retrorreflectante presenta el inconveniente de tener una textura dura, lo que hace que sea incómodo de usar cuando está unido a la ropa, por ejemplo. Tal material retrorreflectante con una textura dura también presenta el inconveniente de tener una baja resistencia al lavado, lo que hace que el color externo y el rendimiento retrorreflectante cambien después del lavado.

50 La patente número 4 describe una capa receptora de tinta que comprende un polímero base, el cual comprende: a) un copolímero acrílico de uretano, b) una mezcla de un polímero de poliuretano y un polímero acrílico, con pesos moleculares predeterminados, c) una mezcla de al menos dos polímeros de poliuretano y/o mezclas de los mismos, en la que la capa receptora de tinta está sustancialmente libre de carga. Esta capa receptora de tinta tiene la propiedad de permitir que se forme fácilmente sobre ella una imagen no acuosa con chorro de tinta. La patente número 4 también describe artículos retrorreflectantes que comprenden la capa receptora de tinta. Sin embargo, cuando un material retrorreflectante tiene una capa receptora de tinta de este tipo, formada con una resina acrílica tal como un polímero acrílico o un copolímero acrílico de uretano, el material retrorreflectante presenta el inconveniente de tener una textura dura y poca resistencia al lavado. La patente número 4 también propone proporcionar una capa receptora de tinta,

que comprenda una mezcla de al menos dos polímeros de poliuretano. La resistencia al lavado de un color visible a la luz del día mediante impresión de chorro de tinta varía significativamente, dependiendo de los tipos de monómeros que forman los polímeros de poliuretano. La patente número 4, sin embargo, no contempla de un modo suficiente los tipos de monómeros que forman los polímeros de poliuretano, para lograr una buena resistencia al lavado del color durante el día.

5

Lista de citas

Literatura de patentes

Patente número 1: JP 2003-240929 A

Patente número 4: JP 2010-47015 A

10 Los materiales retrorreflectantes también se describen en los siguientes documentos de patente:

La patente europea EP1166254B1 describe un material retrorreflectante que comprende: una capa de resina de fijación; una microesfera transparente incrustada en la capa de resina de fijación; una capa reflectante y una capa receptora de tinta.

15 La patente japonesa JP2004523792 describe un artículo retrorreflectante que comprende elementos retrorreflectantes y una película, y que puede comprender, además, una capa receptora de tinta.

### Compendio de la invención

Problema técnico

20 Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un material retrorreflectante que tenga una excelente resistencia al lavado y que mantenga de manera estable, incluso después de reiterados lavados, un color visible a la luz del día, mediante impresión de chorro de tinta, y un color visible durante la noche, por luz reflejada.

Solución al problema

25 Los presentes inventores llevaron a cabo una exhaustiva investigación para resolver el problema mencionado anteriormente, y descubrieron que cuando un material retrorreflectante tiene, en su superficie más externa, una capa receptora del chorro de tinta formada por una resina de poliuretano, que contiene unidades estructurales específicas, el material retrorreflectante puede denotar una excelente resistencia al lavado y es capaz de mantener de manera estable, incluso después de reiterados lavados, un color visible a la luz del día, mediante impresión de chorro de tinta y, un color visible durante la noche con luz reflejada. Más específicamente, un material retrorreflectante que comprende una capa de resina de fijación, una microesfera transparente incrustada en la capa de resina de fijación, una capa reflectante provista sobre una superficie de la microesfera transparente opuesta a la luz incidente, y una capa receptora de chorros de tinta, provista en una superficie más externa cerca de la luz incidente, en la que el índice de refracción de la microesfera transparente se establece en 1,6 a 2,5, y la capa receptora del chorro de tinta se forma usando una resina de poliuretano que contiene, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> y un poliisocianato, puede presentar una excelente resistencia al lavado y mantener de un modo estable un color visible a la luz del día y un color visible durante la noche, incluso después de lavarse en reiteradas ocasiones. La presente invención se completó como resultado de una investigación adicional basada en este hallazgo.

30

En resumidas cuentas, la presente invención proporciona un material retrorreflectante, según se lo define en la reivindicación 1.

Las realizaciones preferidas del material retrorreflectante de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

40 Efectos ventajosos de la invención

En el material retrorreflectante de la presente invención, se forma una capa receptora del chorro de tinta, usando una resina de poliuretano específica sobre una superficie más externa cerca de la luz incidente, de modo que un patrón impreso de chorro de tinta, tal como texto, letreros o gráficos, pueda fijarse allí de un modo claro y estable.

45 Además, el material retrorreflectante de la presente invención tiene una excelente resistencia al lavado, e incluso después de numerosos lavados, el material retrorreflectante puede mantener el patrón de un modo estable, al impedir que el patrón impreso por chorro de tinta sobre la capa receptora del chorro de tinta se desprege o cambie su color externo (el color visible a la luz del día). Además, el material retrorreflectante de la presente invención puede mantener de un modo estable un color visible durante la noche por la luz retrorreflectante, al impedir la degradación del rendimiento retrorreflectante debido al lavado.

50 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra una estructura en sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención (tipo semiabierto).

La figura 2 es un diagrama esquemático que muestra una estructura en sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención (primer tipo cerrado).

5 La figura 3 es un diagrama esquemático que muestra una estructura en sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención (segundo tipo cerrado).

La figura 4 es un diagrama esquemático que muestra una estructura en sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención (tipo semiabierto).

10 La figura 5 es un diagrama esquemático que muestra una estructura en sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención (primer tipo cerrado).

La figura 6 es un diagrama esquemático que muestra una estructura en sección transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención (segundo tipo cerrado).

15 La figura 7 es un diagrama de cromaticidad que grafica los valores de  $a^*$  y  $b^*$  para materiales retrorreflectantes (ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 y 2) (color visible a la luz del día) antes del lavado, así como después de 10 y 30 lavados.

La figura 8 es un diagrama de cromaticidad que grafica los valores de  $a^*$  y  $b^*$  para materiales retrorreflectantes (ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos 1 y 2) (color visible durante la noche) antes del lavado, así como después de 10 y 30 lavados.

### Descripción de las realizaciones

20 El material retrorreflectante de la presente invención comprende una capa de resina de fijación 1, una microesfera transparente 2 incrustada en la capa de resina de fijación 1, una capa reflectante 3, provista sobre una superficie de la microesfera transparente 2, opuesta a la luz incidente, y una capa receptora del chorro de tinta 4, provista sobre una superficie más externa, cerca de la luz incidente, en la que la microesfera transparente 2 tiene un índice de refracción de 1,6 a 2,5, y la capa receptora del chorro de tinta 4 comprende una resina de poliuretano que contiene, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  y un poliisocianato; el ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido 1,10-decandicarboxílico, ácido 1,9-nonandicarboxílico y ácido 1,8-octandicarboxílico, y la resina de poliuretano se obtiene sintetizando un policarbonato poliéster polioliol, haciendo reaccionar el policarbonato polioliol con el ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$ , y luego haciendo reaccionar el policarbonato poliéster polioliol con el poliisocianato.

30 A continuación, se describirá el material retrorreflectante de la presente invención en detalle.

#### 1. Estructura del material retrorreflectante.

35 El material retrorreflectante de la presente invención comprende la capa de resina de fijación 1, la microesfera transparente 2 incrustada en la capa de resina de fijación 1, la capa reflectante 3 provista sobre una superficie de la microesfera transparente 2 opuesta a la luz incidente, y el receptor de chorro de tinta capa 4 provista sobre una superficie más externa cerca de la luz incidente.

40 La capa de resina de fijación 1, la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3 son capas o piezas para permitir que el material retrorreflectante exhiba un rendimiento retrorreflectante. La capa receptora del chorro de tinta 4 es una capa en la cual debe imprimirse un patrón, como por ejemplo, un texto, letreros o gráficos por chorro de tinta. La capa receptora del chorro de tinta 4 también sirve para impartir una excelente resistencia al lavado al material retrorreflectante.

45 En el material retrorreflectante de la presente invención, la disposición específica de la capa de resina de fijación 1, la microesfera transparente 2, la capa reflectante 3 y la capa receptora del chorro de tinta 4 se diseña en función de si la microesfera transparente 2 se va a colocar más cerca de la luz incidente que la capa de resina de fijación 1. En el material retrorreflectante de la presente invención, solo se requiere que la microesfera transparente 2 se incruste en la capa de resina de fijación 1, que la capa reflectante 3 se proporcione sobre una superficie de la microesfera transparente 2, opuesta a la luz incidente, y que la capa receptora del chorro de tinta 4 se proporcione sobre una superficie más externa cerca de la luz incidente.

50 Específicamente, en la disposición en la cual la microesfera transparente 2 está dispuesta más cerca de la luz incidente que la capa de resina de fijación 1, como se muestra en las figuras 1 y 2, la capa reflectante 3 puede proporcionarse entre la microesfera transparente 2 y la capa de resina de fijación 1, y la capa receptora del chorro de tinta 4 puede proporcionarse en la superficie de la microesfera transparente 2 cerca de la luz incidente. En esta disposición, como se muestra en la figura 1, la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4 cerca de la luz incidente puede tener una forma curva, a lo largo de la superficie esférica de la microesfera transparente 2 (esta realización a veces se denomina también "tipo semiabierto"). Alternativamente, en esta disposición, como se muestra en la figura 2, la porción

de la microesfera transparente 2 no incrustada en la capa de resina de fijación 1 puede incrustarse en la capa receptora del chorro de tinta 4, y la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 3 cerca de la luz incidente puede formar una superficie plana (esta realización a veces se denomina también "primer tipo cerrado").

5 En la disposición donde la capa de resina de fijación 1 está dispuesta más cerca de la luz incidente que la microesfera transparente 2, como se muestra en la figura 3, la capa reflectante 3 puede proporcionarse sobre la superficie de la microesfera transparente 2, opuesta a la luz incidente, y la capa receptora del chorro de tinta 4 puede proporcionarse sobre la superficie de la capa de resina de fijación 1, cerca de la luz incidente (esta realización a veces se denomina también "segundo tipo cerrado").

10 El material retrorreflectante de la presente invención también puede incluir, opcionalmente, una capa de resina transparente 5 entre la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3. La capa de resina transparente 5 permite ajustar la luminancia reflectante o cambiar el tono de color de la luz emitida. Cuando la capa reflectante 3 es una película metálica, la capa de resina transparente 5 también sirve para inhibir la corrosión de la capa reflectante 3. La figura 4 muestra una estructura en sección transversal de un material retrorreflectante de tipo semiabierto, que incluye la capa de resina transparente 5; la figura 5 muestra una estructura en sección transversal de un primer material retrorreflectante de tipo cerrado, que incluye la capa de resina transparente 5 y la figura 6 muestra una estructura en sección transversal de un material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, que incluye la capa de resina transparente 5.

Cuando el material retrorreflectante de la presente invención es del tipo semiabierto o cerrado del primer tipo, puede incluir opcionalmente un soporte 6 como sustrato para sostener la capa de resina de fijación 1 sobre el mismo.

20 Cuando el material retrorreflectante de la presente invención es del tipo semiabierto o cerrado del primer tipo, puede incluir opcionalmente un soporte 6 como sustrato para sostener la capa de resina de fijación 1 sobre el mismo.

25 Cuando el material retrorreflectante de la presente invención es cerrado del segundo tipo, puede incluir, de manera opcional, una capa adhesiva 7 sobre la superficie de la capa reflectante 3, opuesta a la luz incidente (o sobre la superficie de la capa de resina transparente 5 provista de manera opcional, opuesta a la luz incidente) para impartir adhesión al soporte. El material retrorreflectante de la presente invención cerrado del segundo tipo puede incluir, de manera opcional, el soporte 6 sobre la superficie de la capa adhesiva 7 opuesta a la luz incidente, en el que el soporte 6 sirve como sustrato para retener la forma del material retrorreflectante.

30 Como se usa en este documento, la frase "microesfera transparente 2 incrustada" se refiere a un estado en el que la microesfera transparente 2 está parcialmente incrustada en otra capa. En este estado, la capa en la que está incrustada la microesfera transparente 2 tiene un grosor mayor que la altura de la región en la que está incrustada la microesfera transparente 2 (que corresponde a X descrita a continuación, si la capa es la capa de resina de fijación 1) y tiene una depresión formada a lo largo de la forma de la microesfera transparente 2, sobre la superficie que tiene la microesfera transparente 2.

## 2. Capas o miembros que forman material retrorreflectante

35 Las capas o miembros que forman el material retrorreflectante de la presente invención se describirán a continuación para cada uno de los tipos semiabiertos, para el primer tipo cerrado y para el segundo tipo cerrado.

### 2-1. Material retrorreflectante de tipo semiabierto

[Capa de resina de fijación 1]

40 En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la capa de resina de fijación 1 sirve para mantener la microesfera transparente incrustada en ella.

45 La resina para formar la capa de resina de fijación 1 no está limitada a una resina particular, siempre que pueda sostener la microesfera transparente 2 incrustada en ella, y puede seleccionarse según sea apropiado teniendo en cuenta la flexibilidad y similares, requeridos en el material retrorreflectante. Los ejemplos específicos de la resina para formar la capa de resina de fijación 1 incluyen resinas basadas en poliolefina (polietileno, polipropileno, etc.), resinas de copolímero de etileno-acetato de vinilo, alcoholes polivinílicos, resinas basadas en acrílico, resinas basadas en uretano y resinas basadas en éster. Entre las anteriores, por ejemplo, se prefieren las resinas basadas en uretano desde el punto de vista de impartir una excelente flexibilidad.

50 La resina para formar la capa de resina de fijación 1 puede copolimerizarse opcionalmente 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 1 puede tener durabilidad, adhesión y similares. Además, la resina para formar la capa de resina de fijación 1 se puede reticular de manera opcional con un agente de reticulación tal como un agente de reticulación basado en poliiisocianato, un agente de reticulación basado en epoxi o una resina basada en melamina. Cuando la capa de resina de fijación 1 se reticula de este modo con un agente de reticulación, puede tener resistencia al calor, resistencia al lavado y similares.

La capa de resina de fijación 1 también puede contener aditivos, tales como colorantes, pigmentos, pigmentos fosforescentes y cargas inorgánicas, según el uso, la función requerida y similares del material retrorreflectante.

El espesor de la capa de resina de fijación 1 no se limita a un grosor particular, siempre que pueda sostener la microesfera transparente incrustada allí; por ejemplo, es de 15 a 300  $\mu\text{m}$  y, preferiblemente, de 20 a 200  $\mu\text{m}$ .

5 Microesfera transparente 2

En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la microesfera transparente 2 está incrustada en la capa de resina de fijación 1 con la capa reflectante 3 entre ellas, y sirve para permitir que pase la luz incidente y la luz emitida retrorreflectada en la capa reflectante. Cuando no se proporciona la capa de resina transparente 5, la microesfera transparente 2 se incrusta en contacto con una superficie de la capa reflectante 3 (véase la figura 1). Cuando se proporciona la capa de resina transparente 5, la microesfera transparente 2 se incrusta en contacto con una superficie de la capa de resina transparente 5 (véase la figura 4).

Una microesfera transparente con un índice de refracción de 1,6 a 2,5 se usa como la microesfera transparente 2. El uso de la microesfera transparente 2 con dicho índice de refracción conduce a un excelente rendimiento retrorreflectante, en el que la capa reflectante se convierte en el foco. Desde el punto de vista de impartir un rendimiento retrorreflectante superior, el índice de refracción de la microesfera transparente 2 varía con preferencia, de 1,8 a 2,2 y, con mayor preferencia, de 1,9 a 2,1.

Una relación de incrustación de la microesfera transparente 2 en la capa de resina de fijación 1 no se limita a una relación en particular; por ejemplo, es del 30 al 70%, con preferencia, del 40 al 60% y, con mayor preferencia, del 45 al 55%. En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la proporción incrustada de la microesfera transparente 2 en la capa de resina de fijación 1 se refiere a la relación (%) de la altura de la región en la que la microesfera transparente 2 está incrustada en la capa de resina de fijación 1, en relación con el diámetro de la microesfera transparente 2. Esta relación de incrustación es un valor calculado según la ecuación que se muestra a continuación. Lo mismo se aplica a la relación de incrustación de la microesfera transparente 2 en la capa de resina de fijación 1 para el primer tipo cerrado.

25 Relación de incrustación (%) de la microesfera transparente =  $(X/R) \times 100$ , en la que

R: el diámetro de la microesfera transparente 1 y

X: la longitud desde la parte superior de la capa reflectante 3 cerca de la luz incidente, o la parte superior de la capa 5 de resina transparente de manera opcional provista cerca de la luz incidente, hasta la parte inferior de la superficie de la microesfera transparente 2 incrustada en la capa de resina de fijación 1.

30 La relación de incrustación aquí se calcula como un valor promedio de las proporciones incrustadas medidas para 30 o más microesferas transparentes 2 incrustadas en el material retrorreflectante.

La microesfera transparente 2 suele tener un diámetro de partícula promedio de 30 a 200  $\mu\text{m}$ , con preferencia de 40 a 120  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia, de 50 a 100  $\mu\text{m}$ , y con particular preferencia, de 75 a 90  $\mu\text{m}$ , aunque dicho valor no se limita a ello. El diámetro promedio de partícula de la microesfera transparente 2 aquí se refiere a un valor determinado, al medir diámetros máximos de 30 microesferas transparentes 2 con un microscopio con un aumento de 500 veces, y calculando un valor promedio de los diámetros máximos.

El material de la microesfera transparente 2 no se limita a un material particular, siempre que pueda tener el índice de refracción descrito anteriormente, y puede ser cualquiera de los siguientes: vidrio, una resina y similares. Sin embargo, la microesfera transparente 2 hecha de vidrio se usa adecuadamente en la presente invención, por su excelencia en función de transparencia, resistencia química, resistencia al lavado, resistencia a la intemperie y similares.

En el material retrorreflectante de la presente invención, el número de microesferas transparentes 2 que se incrustarán por unidad de área puede establecerse según sea apropiado, según el rendimiento retrorreflectante a impartir. Por ejemplo, el número de microesferas transparentes 2 por  $\text{mm}^2$  del material retrorreflectante es de 50 a 500, con preferencia de 100 a 250, y, con mayor preferencia, de 150 a 180.

45 Capa reflectante 3

En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la capa reflectante 3 se proporciona entre la microesfera transparente 2 y la capa de resina de fijación 1, y sirve para retrorreflejar la luz incidente desde la microesfera transparente 2.

El material de la capa reflectante 3 no está limitado a un material particular, siempre que pueda retrorreflejar la luz incidente desde la microesfera transparente; sin embargo, la capa reflectante 3 es, con preferencia, una película de metal. Los ejemplos específicos de metales que forman la película metálica incluyen aluminio, titanio, zinc, sílice, estaño, níquel y plata. Entre estos metales, por ejemplo, se prefiere el aluminio, desde el punto de vista de impartir un rendimiento retrorreflectante superior.

El espesor de la capa reflectante 3 no está limitado a un grosor particular; por ejemplo, es de 100 a 2000 Å y, con preferencia, de 600 a 1000 Å.

Capa receptora del chorro de tinta 4

5 En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la capa receptora del chorro de tinta 4 se provee sobre la superficie más externa del material retrorreflectante cerca de la luz incidente, y sirve para impartir una excelente resistencia al lavado.

En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4, cerca de la luz incidente tiene una forma curva a lo largo de la superficie esférica de la microesfera transparente 2.

10 En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, un espesor de la capa  $L_{(90^\circ)}$  de la capa receptora del chorro de tinta 4 no se limita a un grosor particular, siempre que la capa receptora del chorro de tinta 4 forme una forma un diseño curvo a lo largo del esférico superficie de la microesfera transparente 2; por ejemplo, puede establecerse, según sea apropiado, en el intervalo de 2 a 8 µm, con preferencia, de 2 a 6 µm y, con mayor preferencia, de 2 a 4 µm. Como se usa en este documento, el espesor de la capa  $L_{(90^\circ)}$  se refiere a un espesor de la capa en una dirección de 90° con respecto a una dirección plana, desde una porción del pico de la microesfera transparente 2, cerca de la luz incidente.

15 Con preferencia, la capa receptora del chorro de tinta 4 tiene un espesor de capa diseñado para aumentar lateralmente desde la porción del pico de la superficie de la microesfera transparente 2, cerca de la luz incidente. Al cambiar el espesor de la capa de la capa receptora del chorro de tinta 4 de esta manera, la fijación de una impresión de chorro de tinta se puede mejorar aún más. Más específicamente, en la capa receptora del chorro de tinta 4, la relación de un espesor de la capa  $L_{(45^\circ)}$  en una dirección de 45° con respecto a la dirección del plano desde un punto central de la microesfera transparente 2, en relación con el espesor de la capa  $L_{(90^\circ)}$  en la dirección de 90° con respecto a la dirección del plano, desde el punto central de la microesfera transparente 2, es decir, (espesor de la capa  $L_{(45^\circ)}$ /espesor de la capa  $L_{(90^\circ)}$ ), se establece en un valor de 1,1 a 5,0, con preferencia, en un valor de 1,1 a 3,0 y, con mayor preferencia, en un valor de 1,2 a 1,5. Como se usa en este documento, cada uno de los espesores de capa  $L_{(90^\circ)}$  y  $L_{(45^\circ)}$  de la capa receptora del chorro de tinta 4 se refiere específicamente a un valor calculado según la ecuación correspondiente que se muestra a continuación. La relación entre los espesores de capa  $L_{(90^\circ)}$  y  $L_{(45^\circ)}$  se muestra esquemáticamente en la figura 1.

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

$$\text{Espesor de capa } L_{(45^\circ)} = Y_{(45^\circ)} - X_{(45^\circ)},$$

en la que

30  $X_{(90^\circ)}$ : una distancia desde el punto central de la microesfera transparente 1 hasta una interfaz entre la microesfera transparente 1 y la capa receptora del chorro de tinta 4, en la dirección de 90° con respecto a la dirección del plano;

$Y_{(90^\circ)}$ : una distancia desde el punto central de la microesfera transparente 1 hasta la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4, cerca de la luz incidente, en la dirección de 90° con respecto a la dirección del plano;

35  $X_{(45^\circ)}$ : una distancia desde el punto central de la microesfera transparente 1 hasta la interfaz entre la microesfera transparente 1 y la capa receptora del chorro de tinta 4, en la dirección de 45° con respecto a la dirección del plano y

$Y_{(45^\circ)}$ : una distancia desde el punto central de la microesfera transparente 1 hasta la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4, cerca de la luz incidente, en la dirección de 45° con respecto a la dirección del plano.

40 Los ejemplos adecuados del espesor de la capa de la capa receptora del chorro de tinta 4 incluyen un caso en el que el espesor de la capa  $L_{(90^\circ)}$  es de 2 a 4 µm y, con preferencia, de 2,5 a 4 µm, y el espesor de la capa  $L_{(45^\circ)}$  es 2,5 a 6 µm, mientras que el espesor de la capa  $L_{(45^\circ)}$ /espesor de la capa  $L_{(90^\circ)}$  se encuentra dentro del intervalo definido anteriormente. Cuando el espesor de la capa satisface las condiciones descritas anteriormente, la fijación de un patrón impreso con chorro de tinta puede mejorarse aún más, y el desempeño retrorreflectante para la luz con un amplio ángulo incidente puede optimizarse todavía más.

45 La capa receptora del chorro de tinta 4 está formada por una resina de poliuretano que contiene, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  y un poliisocianato; el ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido 1,10-decandicarboxílico, ácido 1,9-nonandicarboxílico y ácido 1,8-octandicarboxílico, y la resina de poliuretano se obtiene sintetizando un policarbonato poliéster polioliol, haciendo reaccionar el policarbonato polioliol con el ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$ , y luego haciendo reaccionar el policarbonato poliéster polioliol con el poliisocianato.

50 Cuando la capa receptora del chorro de tinta 4 se forma usando la resina de poliuretano que contiene estas unidades estructurales específicas, el material retrorreflectante puede tener una excelente resistencia al lavado y puede mantener de un modo estable un color visible a la luz del día y un color visible durante la noche, incluso después de reiterados lavados.

El policarbonato polioli es un polímero obtenido por policondensación entre un compuesto dihidroxi (a) y un carbonato de diéster (b) como monómeros de materia prima a través de la reacción de transesterificación. Los monómeros de materia prima del polioli de policarbonato utilizados como unidad estructural de la resina de poliuretano no se limitan a tipos particulares.

5 Los ejemplos del compuesto dihidroxi (a) utilizado como monómero de materia prima del policarbonato polioli incluyen compuestos dihidroxi alifáticos  $C_{2-20}$  tales como etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,7-heptandiol, 1,8-octandiol, 1,9-nonandiol, 1,10-decandiol, 1,11-undecandiol, 1,12-dodecandiol y 1,20-eicosandiol; compuestos dihidroxi lineales  $C_{4-1000}$  que contengan grupos éter tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y politetrametilenglicol; tioéter dioles, tales como bis-hidroxiethyltioéter; 1,3-propandioles sustituidos con  
10 2,2-dialquilo, tales como 2-etil-1,6-hexandiol, 2-metil-1,3-propandiol, 3-metil-1,5-pentandiol, 2,4-dietil-1,5-pentandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 2-etil-2-butil-1,3-propandiol, 2,2-dietil-1,3-propandiol y 2-pentil-2-propil-1,3-propandiol; dioles de alquileo sustituidos con tetraalquilo, tales como 2,2,4,4-tetrametil-1,5-pentandiol y 2,2,9,9-tetrametil-1,10-decandiol; compuestos dihidroxi ramificados, tales como 2,2-difenil-1,3-propandiol, 2,2-divinil-1,3-propandiol, 2,2-dietinil-1,3-propandiol, 2,2-dimetoxi-1,3-propandiol, bis(2-hidroxi-1,1-dimetiletil)éter, bis(2-hidroxi-1,1-dimetiletil) tioéter y 2,2,4,4-tetrametil-3-ciano-1,5-pentandiol; bisfenoles aromáticos, tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano [= bisfenol  
15 A], 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dietilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-(3,5-difenil)fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,4'-dihidroxi-difenilmetano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, bis(4-hidroxifenil) sulfona, 2,4'-dihidroxi-difenil sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfuro, 4,4'-dihidroxi-difeniléter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diclorodifenil éter, 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno y 9,9-bis(4-hidroxi-2-metilfenil)fluoreno; compuestos dihidroxi que contengan grupos cíclicos, tales como 1,3-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol, 4,4-diciclohexildimetilmetandiol, 2,2'-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,4-dihidroxi-  
20 etilciclohexano, isosorbida, espiroglicol, 2,5-bis(hidroximetil)tetrahidrofurano, 4,4'-isopropilidendiciclohexanol y 4,4'-isopropiliden-bis(2,2'-hidroxietoxiciclohexano); compuestos dihidroxi que contienen anillos aromáticos, tales como 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi-2-metil)fenil)fluoreno; compuestos dihidroxi que contengan nitrógeno, tales como dietanolamina y N-metildietanolamina, y compuestos dihidroxi que contengan azufre, tales como bis(hidroxi-  
25 etil)sulfuro. Los compuestos dihidroxi preferidos son los compuestos dihidroxi alifáticos  $C_{2-20}$ , los más preferidos son los compuestos dihidroxi alifáticos  $C_{4-8}$  y, los particularmente preferidos son 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol y 1,6-hexandiol, por ejemplo. Estos compuestos dihidroxi pueden usarse solos o en combinación de dos o más, como monómero de materia prima del policarbonato polioli.

Los ejemplos de diéstercarbonato (b) usado como monómero de materia prima del policarbonato polioli incluyen carbonatos de dialquilo  $C_{2-20}$ , tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dicitclohexilo, carbonato de diisobutilo, carbonato de etil-n-butilo y carbonato de etil isobutilo; carbonatos de diarilo  $C_{12-16}$ , tales como carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(clorofenilo) y carbonato de di-m-cresilo; y carbonatos de alquileo  $C_{2-6}$ , tales como carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 1,3-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-pentileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 1,5-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, carbonato de 2,4-pentileno y carbonato de neopentilo. Los preferidos entre estos carbonatos de diéster son los carbonatos de dialquilo  $C_{2-20}$  y los carbonatos de diarilo  $C_{12-16}$ ; más preferidos resultan los carbonatos de dialquilo  $C_{2-8}$  y los carbonatos de diario  $C_{12-14}$ , y de particular preferencia resultan el carbonato de dietilo y el carbonato de difenilo, por ejemplo. Estos carbonatos de diéster pueden usarse solos o en combinación de dos o más, como monómero de materia prima del policarbonato polioli.

El policarbonato polioli usado como una unidad estructural de la resina de poliuretano tiene un peso molecular de 500 a 5000, por ejemplo y, con preferencia, de 1000 a 3000, aunque no se limita a ello. Como se usa en este documento, el peso molecular del policarbonato polioli se refiere al peso molecular promedio en número medido por el método GPC, usando poliestireno como sustancia estándar.

Estos polioli de policarbonato pueden usarse solos o en combinación de dos o más, como una unidad estructural de la resina de poliuretano.

El ácido dicarboxílico utilizado como unidad estructural del poliuretano contiene de 3 a 15 átomos de carbono; en la que el ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido 1,10-decandicarboxílico, ácido 1,9-nonandicarboxílico y ácido 1,8-octandicarboxílico. El preferido entre estos ácidos dicarboxílicos es el ácido 1,10-decandicarboxílico, por ejemplo. Estos ácidos dicarboxílicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más, como una unidad estructural de la resina de poliuretano.

El poliisocianato usado como una unidad estructural de la resina de poliuretano no se limita a un tipo particular; los ejemplos del poliisocianato incluyen diisocianatos que incluyen diisocianatos aromáticos, tales como diisocianato de tolieno, isocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno y diisocianato de naftaleno; diisocianatos alifáticos  $C_{3-12}$ , tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano y diisocianato de lisina; isocianatos alicíclicos  $C_{5-18}$ , tales como diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isofozona, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (MDI hidrogenado), diisocianato de metilciclohexano, isopropilidendiciclohexil-4,4'-diisocianato, 1,3-diisocianatometilciclohexano (XDI hidrogenado), disocianato de tolieno hidrogenado, 2,5-bis(isocianatometil)-biciclo [2,2,1]heptano y 2,6-bis(isocianatometil)-biciclo[2,2,1] heptano y diisocianatos que contienen anillos aromáticos,

tales como diisocianato de xilileno (XDI) y diisocianato de tetrametilxilileno. Entre estos poliisocianatos, se prefieren los diisocianatos aromáticos y los isocianatos alicíclicos C<sub>5-18</sub>, y más preferidos resultan el isocianato de difenilmetano, el diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano y el diisocianato de isoforona, por ejemplo.

5 Estos poliisocianatos pueden usarse solos o en combinación de dos o más, como una unidad estructural de la resina de poliuretano.

10 Solo se requiere que la resina de poliuretano utilizada para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 contenga, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> y un poliisocianato, según se define en la reivindicación 1, y las proporciones de estas unidades estructurales no se limitan a proporciones particulares. Por ejemplo, la resina de poliuretano puede contener de 10 a 130 partes en peso, con preferencia, de 40 a 120 partes en peso, del ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>; y de 10 a 90 partes en peso y, con preferencia, de 50 a 90 partes en peso, del poliisocianato; por 100 partes en peso del policarbonato polioliol.

15 La resina de poliuretano utilizada para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 se obtiene mediante la polimerización de un policarbonato polioliol y un ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>, a través de la reacción de esterificación para sintetizar un policarbonato poliéster polioliol, y luego haciendo reaccionar el policarbonato poliéster polioliol con un poliisocianato.

Más específicamente, el policarbonato poliéster polioliol se sintetiza, por ejemplo, haciendo reaccionar 100 partes en peso de un policarbonato polioliol con 10 a 130 partes en peso, con preferencia 40 a 120 partes en peso, de un ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>.

20 El policarbonato poliéster polioliol también puede sintetizarse polimerizando el policarbonato polioliol y el ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>, y adicionalmente un compuesto dihidroxi. Los ejemplos específicos o preferidos del compuesto dihidroxi usado para producir el policarbonato poliéster polioliol son los mismos que los descritos para el compuesto dihidroxi usado como una unidad estructural del policarbonato polioliol. Cuando se añade un compuesto dihidroxi junto con el policarbonato polioliol y el ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> para producir el policarbonato poliéster polioliol, la proporción del compuesto dihidroxi es, por ejemplo, de 20 a 40 partes en peso y, con preferencia, de 25 a 35 partes en peso, por cada 100 partes en peso del policarbonato polioliol, aunque no se limita a esto.

Con preferencia, la reacción entre el policarbonato poliéster polioliol y el poliisocianato se lleva a cabo usando 20 a 50 partes en peso, con preferencia 30 a 45 partes en peso, del poliisocianato, por cada 100 partes en peso del policarbonato poliéster polioliol.

30 La resina de poliuretano también puede contener, de manera opcional, un compuesto dihidroxi como unidad estructural, además del ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>, el policarbonato polioliol y el poliisocianato. Los ejemplos específicos o preferidos del compuesto dihidroxi son los mismos que los descritos para el compuesto dihidroxi usado como una unidad estructural del policarbonato polioliol.

35 Cuando la resina de poliuretano contiene un compuesto dihidroxi como unidad estructural, además del ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>, el policarbonato polioliol y el poliisocianato, la proporción del compuesto dihidroxi es, por ejemplo, de 2 a 15 partes en peso y, con preferencia, de 3 a 10 partes en peso, por cada 100 partes en peso del policarbonato polioliol, aunque no se limita a esto.

40 Cuando la resina de poliuretano contiene un compuesto dihidroxi como unidad estructural, además del ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub>, el policarbonato polioliol y el poliisocianato, la resina de poliuretano se obtiene, con preferencia, sintetizando un policarbonato poliéster polioliol de la manera descrita anteriormente, y luego haciendo reaccionar el policarbonato poliéster polioliol con el poliisocianato y el compuesto dihidroxi. En esta reacción, la cantidad del compuesto dihidroxi a añadir al policarbonato poliéster polioliol puede establecerse según sea apropiado, según la proporción del compuesto dihidroxi al policarbonato polioliol descrito anteriormente. Por ejemplo, la proporción del compuesto dihidroxi es de 1 a 8 partes en peso y, con preferencia, de 2 a 5 partes en peso, por cada 100 partes en peso del policarbonato poliéster polioliol.

45 La resina de poliuretano puede contener, adicionalmente y de manera opcional, como unidad estructural, una diamina orgánica como extensor de cadena. Los ejemplos de la diamina orgánica contenida en la resina de poliuretano como una unidad estructural incluyen diaminas de alquilo C<sub>2-6</sub>, tales como etilendiamina, propilendiamina y hexametilendiamina; diaminas alicíclicas, tales como isoforonadiazina y dicitlohexilmetandiazina; y diaminas de alquilo C<sub>4-10</sub> que contengan un grupo hidroxilo, tales como hidroxietilendiamina, hidroxietilpropildiamina, hidroxietilpropilendiamina, dihidroxietilendiamina, dihidroxietilpropildiamina, dihidroxietilpropilendiamina, hidroxipropilendiamina y dihidroxipropilendiamina. Entre estas, las diaminas orgánicas preferidas son las diaminas alicíclicas, y la más preferida es la isoforonadiazina, por ejemplo. Estas diaminas orgánicas pueden usarse solas o en combinación de dos o más como una unidad estructural de la resina de poliuretano.

55 Cuando la resina de poliuretano contiene una diamina orgánica como unidad estructural, la proporción de la diamina orgánica es, por ejemplo, de 5 a 20 partes en peso, y con preferencia de 10 a 15 partes en peso, por cada 100 partes en peso del policarbonato polioliol, aunque no se limita a ello.

5 Cuando la resina de poliuretano contiene una diamina orgánica como unidad estructural, la resina de poliuretano se obtiene, con preferencia, sintetizando un policarbonato poliéster polioliol de la manera descrita anteriormente, y luego haciendo reaccionar el policarbonato poliéster polioliol con el poliisocianato y la diamina orgánica. En esta reacción, la cantidad de diamina orgánica que se va a añadir al policarbonato poliéster polioliol puede establecerse según sea apropiado, según la proporción de la diamina orgánica al policarbonato polioliol descrito anteriormente. Por ejemplo, la proporción de la diamina orgánica es de 5 a 20 partes en peso y, con preferencia, de 10 a 15 partes en peso, por cada 100 partes en peso del policarbonato poliéster polioliol.

10 Solo se requiere que la capa receptora del chorro de tinta 4 incluya una resina de poliuretano que contenga, como unidades estructurales, un ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$ , un policarbonato polioliol y un poliisocianato, como se define en la reivindicación 1; sin embargo, la capa receptora del chorro de tinta 4 puede incluir adicionalmente otras resinas, tales como otras resinas basadas en poliuretano y resinas de silicona, sin afectar los efectos de la presente invención. El contenido de la resina de poliuretano en la capa receptora de inyección de tinta 4 es, por ejemplo, del 60% en peso o más, con preferencia, del 80% en peso o más y, con mayor preferencia, del 90 al 100% en peso.

15 La capa receptora del chorro de tinta 4 también puede contener aditivos, tales como absorbentes ultravioleta, antioxidantes, colorantes, pigmentos, pigmentos fosforescentes y cargas inorgánicas, según el uso, la función requerida y similares del material retrorreflectante.

#### Capa de resina transparente 5

20 En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, la capa de resina transparente 5 se proporciona de manera opcional entre la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3. La capa de resina transparente 5 sirve para ajustar la luminancia reflectante o cambiar el tono de color de la luz emitida. Cuando la capa reflectante 3 es una película metálica, la capa de resina transparente 5 también sirve para inhibir la corrosión de la capa reflectante 3.

25 La resina para formar la capa de resina transparente 5 no está limitada a un tipo particular, siempre y cuando tenga transparencia óptica; los ejemplos de tales resinas incluyen las resinas basadas en acrílico, resinas basadas en poliuretano y resinas basadas en poliéster. La resina para formar la capa de resina transparente 5 puede copolimerizarse de manera opcional con un agente de acoplamiento de silano, con el fin de impartir durabilidad, adhesión y similares a la capa de resina transparente 5. Además, la resina para formar la capa de resina transparente 5 puede reticularse de manera opcional con un agente de reticulación, tal como un agente de reticulación basado en poliisocianato, un agente de reticulación basado en epoxi o una resina basada en melamina, con el fin de impartir resistencia al calor, resistencia al lavado y similar a la capa de resina transparente.

30 La capa de resina transparente 5 también puede contener aditivos, tales como absorbentes ultravioleta, antioxidantes, colorantes, pigmentos, pigmentos fosforescentes y cargas inorgánicas, según el uso, la función requerida y similares del material retrorreflectante.

El espesor de la capa de resina transparente 5 puede establecerse según sea apropiado, según la luminancia reflectante requerida, el tono de color y similares; por ejemplo, es de 0,1 a 30  $\mu\text{m}$  y, con preferencia, de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$ .

#### 35 Soporte 6

En el material retrorreflectante de tipo semiabierto, el soporte 5, es una pieza opcional y sirve como sustrato para sujetar la capa de resina de fijación 4 sobre el mismo. Puede no existir el soporte 6 en la etapa de distribución, por ejemplo. El soporte 6 puede laminarse directamente sobre la capa de resina de fijación 1 o puede laminarse sobre la capa de resina de fijación 1, con una capa adhesiva formada de un adhesivo entre ellas.

40 El material del soporte 6 puede seleccionarse según sea apropiado, en función del uso, de la resistencia o de la flexibilidad que se requieran y otros aspectos similares del material retrorreflectante. Los ejemplos específicos del material del soporte 6 incluyen fibras naturales, tales como pulpa; resinas, tales como poliésteres que incluyen tereftalato de polietileno y naftalato de polietileno y metales. La forma del soporte 6 no está limitada a una forma particular; los ejemplos de la forma incluyen formas de lámina, tales como tejidos de punto, telas no tejidas, películas y papel; hilos y cordones. Las formas preferidas son formas de lámina, tales como tejidos de punto, telas no tejidas, películas y papel.

### 2-2. Material retrorreflectante cerrado del primer tipo

#### Fijación de la capa de resina 1

50 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la capa de resina de fijación 1 sirve para mantener la microesfera transparente incrustada allí, como en el tipo semiabierto.

En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, el tipo de resina para formar la capa de resina de fijación 1, los tipos de aditivos que se añadirán de manera opcional a la capa de resina de fijación 1, el espesor de la capa de resina de fijación 1 y similares son iguales a los descritos para el tipo semiabierto.

#### Microesfera transparente 2

En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la microesfera transparente 2 está incrustada en la capa de resina de fijación 1 con la capa reflectante 3 entre ellas, y sirve para permitir que pase la luz incidente y la luz emitida retrorreflejada en la capa reflectante, como en el tipo semiabierto.

- 5 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la disposición, el índice de refracción, la relación de incrustación de la microesfera transparente en la capa de resina de fijación 1, el diámetro promedio de partícula, el tipo de material, el número de microesferas transparentes incrustadas por unidad de área y similares de la microesfera transparente 2 son iguales a lo descrito para el tipo semiabierto.

Capa reflectante 3

- 10 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la capa reflectante 3 se proporciona entre la microesfera transparente 2 y la capa de resina de fijación 1, y sirve para retrorreflejar la luz incidente desde la microesfera transparente 2, como en el tipo semiabierto.

En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la disposición, el material, el espesor y similares de la capa reflectante 3 son iguales a los descritos para el tipo semiabierto.

Capa receptora del chorro de tinta 4

- 15 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la capa receptora del chorro de tinta 4 se proporciona sobre la superficie más externa del material retrorreflectante, cerca de la luz incidente, y sirve para impartir una excelente resistencia al lavado, y permite mantener de un modo estable el color visible a la luz del día y el color durante la noche, incluso después del lavado repetido, como en el tipo semiabierto.

- 20 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la porción de la microesfera transparente 2 no incrustada en la capa de resina de fijación 1 se incrusta en la capa receptora del chorro de tinta 4, y la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4 cerca de la luz incidente forma una superficie plana.

- 25 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, el espesor de la capa de la capa receptora del chorro de tinta 4 no se limita a un grosor particular, siempre que la capa receptora del chorro de tinta 4 cubra la porción del pico de la microesfera transparente 2, cerca de la luz incidente y la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4 cerca de la luz incidente forme una superficie plana. Por ejemplo, un espesor de la capa desde la porción de pico de la microesfera transparente 2, cerca de la luz incidente, hasta la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4, cerca de la luz incidente ( $L_{(a)}$  en las figuras 2 y 5) suele ser de 10 a 40  $\mu\text{m}$ , con preferencia, de 10 a 20  $\mu\text{m}$  y, con mayor preferencia, de 12 a 18  $\mu\text{m}$ . Además, un espesor de capa desde una interfaz entre la capa reflectante 3 (o la capa de resina transparente 5 provista de manera opcional) y la capa receptora del chorro de tinta 4, hasta la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4 cerca de la luz incidente ( $L_{(b)}$  en las figuras 2 y 5) es, por ejemplo, de 70 a 240  $\mu\text{m}$ , con preferencia, de 70 a 160  $\mu\text{m}$  y, con mayor preferencia, de 90 a 140  $\mu\text{m}$ .

- 30 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, los tipos de unidades estructurales de la resina de poliuretano para formar la capa receptora del chorro de tinta 4, las proporciones de las unidades estructurales, el método para sintetizar la resina de poliuretano, los tipos de aditivos a ser añadidos de manera opcional a la capa receptora del chorro de tinta 4, y similares son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

Capa de resina transparente 5

- 35 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la capa de resina transparente 5 se proporciona de manera opcional entre la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3, como en el tipo semiabierto. La capa de resina transparente 5 sirve para ajustar la luminancia reflectante o para cambiar el tono de color de la luz emitida. Cuando la capa reflectante 3 es una película metálica, la capa de resina transparente 5 también sirve para inhibir la corrosión de la capa reflectante 3.

- 40 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la disposición, el tipo de resina para formar la capa de resina transparente 5, los tipos de aditivos que se agregarán de manera opcional, el espesor y similares de la capa de resina transparente 5 son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

- 45 Soporte 6

En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, el soporte 5 es una pieza opcional y sirve como sustrato para sujetar la capa de resina de fijación 4 sobre sí, como en el tipo semiabierto.

En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la disposición, el material y similares del soporte 6 son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

- 50 2-3. Material retrorreflectante cerrado del segundo tipo

Capa de resina de fijación 1

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la capa de resina de fijación 1 sirve para sostener la microesfera transparente incrustada en ella y permitir que la luz incidente pase a través de la microesfera transparente 2.

5 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la resina para formar la capa de resina de fijación 1 no está limitada a un tipo particular, siempre que tenga suficiente transparencia para permitir que la luz incidente pase a través de la microesfera transparente 2 y pueda sostener la microesfera transparente incrustada allí. Los ejemplos específicos de la resina son los mismos que los descritos para la resina utilizada para formar la capa de resina de fijación 1 para el tipo semiabierto. Entre estos ejemplos, se prefieren las resinas de uretano, y las resinas de poliéster uretano se prefieren particularmente, desde el punto de vista de aumentar la resistencia al lavado mientras se aumenta aún más la transparencia.

En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, la capa de resina de fijación 1 puede contener los mismos aditivos diversos que los descritos para la capa de resina de fijación 1 para el tipo semiabierto, siempre que tenga suficiente transparencia para permitir que la luz incidente pase a través del microesfera transparente 2.

15 En el material retrorreflectante cerrado del primer tipo, el espesor de la resina de fijación de la capa 1 también es el mismo que el descrito para el tipo semiabierto.

Microesfera transparente 2

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la microesfera transparente 2 está incrustada en la capa de resina de fijación 1 con la capa reflectante 3 entre ellas, y sirve para permitir que pasen la luz incidente y la luz emitida retrorreflejada en la capa reflectante, como en el tipo semiabierto.

20 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la microesfera transparente 2 está dispuesta sobre la superficie de la capa reflectante 3 (o en la capa de resina transparente 5 provista de manera opcional), cerca de la luz incidente.

La relación de incrustación de la microesfera transparente 2 en la capa de resina de fijación 1 no está limitada a una relación particular; por ejemplo, es del 30 al 70%, con preferencia del 40 al 60% y, con mayor preferencia, del 45 al 55%.

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la relación de incrustación de la microesfera transparente 2 en la capa de resina de fijación 1 se refiere a la proporción (%) de la altura de la región en la que la microesfera transparente 2 está incrustada en la capa de resina de fijación 1, con relación al diámetro de la microesfera transparente 2. Esta relación de incrustación es un valor calculado según la siguiente ecuación:

30 
$$\text{Relación de incrustación (\%)} \text{ de la microesfera transparente 2} = (X/R) \times 100,$$

en la que:

R: el diámetro de la microesfera transparente 2 y

35 X: la longitud desde la parte inferior de la capa de resina de fijación 1 (la parte más profunda de la superficie de la capa de resina de fijación 1 opuesta a la luz incidente) hasta la parte superior de la superficie de la microesfera transparente 2 incrustada en la resina de fijación capa 1 (pico de la microesfera transparente 2 cerca de la luz incidente).

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, el índice de refracción, el diámetro promedio de partícula, el tipo de material, el número de microesferas transparentes incrustadas por unidad de área y similares de la microesfera transparente 2 son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

40

Capa reflectante 3

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la capa reflectante 3 se proporciona sobre la superficie de la microesfera transparente 2 opuesta a la luz incidente, y sirve para retrorreflejar la luz incidente desde la microesfera transparente 2.

45 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, el material, el espesor y similares de la capa reflectante 3 son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

Capa receptora del chorro de tinta 4

50 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la capa receptora del chorro de tinta 4 se proporciona sobre la superficie de la capa de resina de fijación 1, cerca de la luz incidente, y sirve para impartir una excelente resistencia al lavado, y permite que el color visible a la luz día y el color visible durante la noche se mantengan estables, incluso

después de reiterados lavados.

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la capa receptora del chorro de tinta 4 se proporciona sobre la superficie de la capa de resina de fijación 1, cerca de la luz incidente, y la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4 cerca de la luz incidente forma una superficie plana.

- 5 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, el espesor de la capa de la capa receptora del chorro de tinta 4 no se limita a un grosor particular; por ejemplo, es de 10 a 20  $\mu\text{m}$ , con preferencia, de 12 a 18  $\mu\text{m}$  y, con mayor preferencia, de 12 a 16  $\mu\text{m}$ .

- 10 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, los tipos de unidades estructurales de la resina de poliuretano para formar la capa receptora del chorro de tinta 4, las proporciones de las unidades estructurales, el método para sintetizar la resina de poliuretano, los tipos de aditivos a añadir de manera opcional a la capa receptora del chorro de tinta 4, y similares son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

Capa de resina transparente 5

- 15 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la capa de resina transparente 5 se proporciona de manera opcional entre la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3. La capa de resina transparente 5 sirve para ajustar la luminancia reflectante o cambiar el tono de color de la luz emitida. Cuando la capa reflectante 3 es una película metálica, la capa de resina transparente 5 también sirve para inhibir la corrosión de la capa reflectante 3.

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, el tipo de resina para formar la capa de resina transparente 5, los tipos de aditivos que se añadirán de manera opcional a la capa de resina transparente 5, el espesor de la capa de resina transparente 5 y similares son iguales a los descritos para el tipo semiabierto.

- 20 Capa adhesiva 7

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, la capa adhesiva 7 se proporciona de manera opcional sobre la superficie de la capa reflectante 3, opuesta a la luz incidente, para impartir adhesión al soporte.

- 25 La capa adhesiva 7 está formada por una resina adhesiva que puede impartir adhesión al soporte. Los ejemplos de tales resinas adhesivas incluyen resinas acrílicas, resinas de cloruro de vinilo, resinas de acetato de vinilo, resinas de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas de copolímero de estireno-acrílico, resinas de poliéster, resinas de poliamida y resinas de poliolefina. Estas resinas adhesivas pueden usarse solas o en combinación de dos o más.

Soporte 6

- 30 En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, el soporte 5 se proporciona, de manera opcional, sobre la superficie de la capa adhesiva 7 opuesta a la luz incidente, y sirve como sustrato para retener la forma del material retrorreflectante.

En el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo, el material y similares del soporte 6 son los mismos que los descritos para el tipo semiabierto.

3. Uso del material retrorreflectante

- 35 El material retrorreflectante de la presente invención es adecuado para colocar allí un patrón, tal como texto, letreros o gráficos impresos con chorro de tinta y, por lo tanto, puede utilizarse como un artículo impreso con chorro de tinta. El material retrorreflectante de la presente invención es particularmente adecuado para la impresión por chorro de tinta con una denominada tinta solvente, en la que se dispersa un pigmento en un disolvente volátil. Las tintas solventes particularmente preferidas son aquellas que contienen resinas basadas en vinilo, como resinas aglutinantes.

- 40 El material retrorreflectante de la presente invención puede proporcionarse, de manera opcional, con varios patrones mediante impresión de chorro de tinta, y luego usarse para diversas aplicaciones tales como ropa de seguridad, indumentaria, bolsos, maletas, zapatos, marcas viales, sensores fotoeléctricos de tipo retrorreflectante y paneles táctiles (por ejemplo, paneles táctiles infrarrojos con detección retrorreflectante). En particular, el material retrorreflectante de la presente invención se usa adecuadamente para ropa de seguridad, indumentaria, bolsos, maletas y zapatos y particularmente, en aplicaciones de indumentaria y vestimenta de seguridad, dado que el material retrorreflectante tiene una excelente resistencia al lavado, así como la propiedad de permitir que un patrón como texto, letreros o gráficos se imprima fácilmente con chorro de tinta sobre él.

4. Método para producir el material retrorreflectante

- 50 El método para producir el material retrorreflectante de la presente invención no se limita a un método particular, siempre que pueda proporcionarle al material retrorreflectante la estructura descrita anteriormente. A continuación se describirá un ejemplo adecuado del método para producir el material retrorreflectante de la presente invención, para cada uno de los tipos: semiabierto, cerrado del primer tipo y cerrado del segundo tipo.

4-1. Método para producir el material retrorreflectante de tipo semiabierto

Un ejemplo adecuado del método para producir el material retrorreflectante de tipo semiabierto es un método que incluye las siguientes etapas 1 a 6:

5 Etapa 1: se calienta un soporte de liberación en el que una película termoplástica se lamina sobre una película base, a una temperatura igual o superior al punto de reblandecimiento de la película termoplástica para ablandar la película termoplástica.

10 Etapa 2: antes, durante o después de la etapa 1, se dispersan las microesferas transparentes 2 sobre la película termoplástica del soporte de liberación y se enfría el material resultante, para curar la película termoplástica en el momento en que las microesferas transparentes 2 se han incrustado en una relación predeterminada en la película termoplástica reblandecida, para obtener el soporte de liberación en el que están incrustadas las microesferas transparentes 2.

Etapa 3: de manera opcional, se forma la capa de resina transparente 5, aplicando la resina para formar la capa de resina transparente 5 a la superficie del soporte de liberación que tiene las microesferas transparentes 2 incrustadas en ella.

15 Etapa 4: se lamina la capa reflectante 3 sobre la superficie del soporte de liberación que tiene las microesferas transparentes 2 incrustadas allí o en la capa transparente de resina 5.

Etapa 5: se lamina de la capa de resina de fijación 1 sobre la capa reflectante 3 aplicando la resina para formar la capa de resina de fijación 1.

20 Etapa 6: se retira el soporte de liberación y luego se aplica la resina, para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 a la superficie que tiene las microesferas transparentes 2, a fin de formar la capa receptora del chorro de tinta 4 con una forma curva, a lo largo de la superficie esférica de cada microesfera transparente 3; y

Etapa 7: de manera opcional, se une la capa de resina de fijación 1 al soporte 6, ya sea antes o después de la etapa 6.

25 La película base del soporte de liberación utilizada en la etapa 1 no se limita a una película particular, siempre que pueda retener su forma de manera estable a la temperatura de reblandecimiento de la película termoplástica. Los ejemplos de la película base incluyen películas de poliéster, tales como tereftalato de polietileno y naftalato de polietileno. Como la película termoplástica del soporte de liberación utilizada en la etapa 1, se prefiere una película de resina que se ablande a baja temperatura. Los ejemplos de tales películas de resina incluyen películas de resina basadas en poliolefina, tales como polietileno y polipropileno. El espesor de la película termoplástica del soporte de liberación utilizado en la etapa 1 puede establecerse en función del diámetro medio de partícula de la microesfera transparente 1.

30 En la etapa 2, las microesferas transparentes 2 se incrustan en la película termoplástica, como resultado del asentamiento por gravedad de las microesferas transparentes 2 colocadas sobre la película termoplástica en el estado blando. Por lo tanto, en la etapa 1, se consideran factores tales como el tamaño y la densidad de las microesferas transparentes 2, así como la densidad y el espesor de la película termoplástica, y luego en la etapa 2, la relación de incrustación de las microesferas transparentes 2 en la capa de la resina de fijación 1 puede controlarse controlando el grado de ablandamiento de la película termoplástica, ajustando adecuadamente la temperatura de calentamiento y el tiempo de ablandamiento.

Las etapas 3 y 4 se realizan después de la etapa 2, es decir, después de que la película termoplástica vuelve a su estado curado al enfriarse o dejarse enfriar.

40 La etapa 3 se realiza en el caso de que la capa de resina transparente 5 se proporcione entre la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3. La resina para formar la capa de resina transparente 5 se puede aplicar a la superficie que tiene las microesferas transparentes, usando un método conocido de recubrimiento con resina.

45 En la etapa 4, la capa reflectante 3 puede formarse usando un método conocido de formación de película metálica, tal como depósito de vapor, pulverización catódica, depósito químico de vapor o enchapado. Por ejemplo, el depósito de vapor es un método preferido para formar la capa reflectante 3.

En la etapa 5, la resina para formar la capa de resina de fijación 1 puede aplicarse sobre la capa reflectante 3, usando un método de recubrimiento de resina conocido.

50 En la etapa 6, la capa receptora del chorro de tinta 4 puede formarse aplicando, a la superficie que tiene las microesferas transparentes 1, una solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 en la que están dispersos o disueltos los componentes que sirven como unidades estructurales de la resina de poliuretano, y luego de manera opcional, secando la solución por calentamiento.

En la solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4, el disolvente en el que los componentes que sirven como unidades estructurales de la resina de poliuretano se deben disolver o dispersar no está limitado a un tipo

particular; los ejemplos del disolvente incluyen tolueno, ciclohexanona, N, N-dimetilformamida (DMF), metil etil cetona (MEK, por sus siglas en inglés) y alcohol isopropílico (IPA, por sus siglas en inglés).

5 En la etapa 6, la cantidad de la solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 que se aplicará puede establecerse, según sea apropiado, de modo que la capa receptora del chorro de tinta 4 tenga una forma curva a lo largo de la superficie esférica de cada microesfera transparente 3.

10 En la etapa 6, las condiciones en las cuales se seca la solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 aplicada a la superficie que tiene las microesferas transparentes 1 no se limitan a condiciones particulares, siempre que permitan que los componentes que sirven como unidades estructurales de la resina de poliuretano curen para formar la resina de poliuretano. Por ejemplo, el secado se puede realizar durante 2 a 8 minutos, a 100 a 170 °C y, con preferencia, durante 3 a 5 minutos, a 110 a 160 °C.

15 Además, el espesor de la capa de la capa receptora del chorro de tinta puede diseñarse para aumentar lateralmente desde la porción de pico de la superficie de la microesfera transparente, cerca de la luz incidente, por ejemplo, estableciendo la concentración de sólidos en la solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4, en un valor de 5,0 a 20,0% en masa, aplicando la solución de tal manera que se logre un espesor de capa predeterminado  $L_{(90^\circ)}$ , y secando la solución durante un lapso de 2 a 5 minutos, a una temperatura de 90 a 150 °C.

La etapa 7 se realiza de manera opcional antes o después de la etapa 6, en el caso de que se proporcione el soporte 5. En la etapa 7, el método de unión de la capa de resina de fijación 4 al soporte 5 no se limita a un método particular, y puede ser un método de laminación conocido, por ejemplo.

#### 4-2. Método para producir el material retrorreflectante cerrado del primer tipo

20 Un ejemplo adecuado del método para producir el material retrorreflectante cerrado del primer tipo es el mismo que el método descrito anteriormente para producir el material retrorreflectante de tipo semiabierto, excepto que la etapa 6 se reemplaza por la siguiente etapa 6':

25 Etapa 6': se retira el soporte de liberación y luego se aplica la resina para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 a la superficie que tiene las microesferas transparentes 2, de modo que cada microesfera transparente 3 se incruste en la capa receptora del chorro de tinta 4, y la superficie de la capa receptora del chorro de tinta 4 cerca de la luz incidente forme una superficie plana.

30 La etapa 6' es el mismo que la etapa 6, excepto que la cantidad de la solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 a aplicar se cambia de tal manera que la microesfera transparente 3 se incrusta en la capa receptora del chorro de tinta 4, y la superficie de la capa receptora de inyección de tinta 4 cerca de la luz incidente forma una superficie plana.

#### 4-3. Método para producir el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo

Un ejemplo adecuado del método para producir el material retrorreflectante cerrado del segundo tipo es un método que incluye las siguientes etapas A a H:

35 Etapa A: se aplica la resina para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 sobre un soporte de liberación formado por una película base para formar la capa receptora del chorro de tinta 4.

Etapa B: se aplica la resina para formar la capa de resina de fijación 1 sobre la capa receptora del chorro de tinta 4, formada en la etapa A.

40 Etapa C: antes, durante o después de la etapa B, se dispersan las microesferas transparentes 2 sobre la capa receptora del chorro de tinta 4 o la resina para formar la capa de resina de fijación 1 para formar la capa de resina de fijación 1 en la que están incrustadas las microesferas transparentes 2.

Etapa D: de manera opcional, se forma la capa de resina transparente 5, aplicando la resina para formar la capa de resina transparente 5 a la superficie de la capa de resina de fijación 1 que tiene las microesferas transparentes 2 incrustadas en ella.

45 Etapa E: se lamina la capa reflectante 3 sobre la superficie de la capa de resina de fijación 1 que tiene las microesferas transparentes 2 incrustadas allí, o en la capa de resina transparente 5.

Etapa F: de manera opcional, se forma la capa adhesiva 7 aplicando la resina adhesiva para formar la capa adhesiva 7 sobre la capa reflectante 3.

Etapa G: de manera opcional, se une la capa reflectante 3 o la capa adhesiva 7 al soporte 6; y

Etapa H: se elimina el soporte de liberación.

50 La película base del soporte de liberación utilizada en la etapa A no se limita a una película particular, siempre que

sirva como soporte; los ejemplos de la película base incluyen películas de poliéster, tales como tereftalato de polietileno y naftalato de polietileno.

5 En la etapa A, la capa receptora del chorro de tinta 4 puede formarse aplicando, a la superficie que tiene las microesferas transparentes 1, una solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 en la que los componentes que sirven como unidades estructurales de la resina de poliuretano se dispersan o disuelven, y luego de manera opcional, secando la solución por calentamiento. En la etapa A, la solución para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 a usar, las condiciones en las cuales se forma la capa receptora del chorro de tinta 4 y similares son las mismas que las empleadas para formar la capa receptora del chorro de tinta 4 en la producción del material retrorreflectante de tipo semiabierto descrito anteriormente.

10 En la etapa B, la resina para formar la capa de resina de fijación 1 puede aplicarse sobre la capa receptora del chorro de tinta 4, usando un método de recubrimiento de resina conocido.

15 En la etapa C, la capa de resina de fijación 1 en la que están incrustadas las microesferas transparentes 2 se forma incrustando las microesferas transparentes 2 en la resina para formar la capa de resina de fijación 1 antes de endurecerse, de manera que se logre una relación de incrustación predeterminada, y endureciendo la resina para formar la capa de resina de fijación 1 mientras se mantiene ese estado. En la etapa B, la relación de incrustación de las microesferas transparentes 2 en la capa de resina de fijación 1 se puede controlar ajustando adecuadamente la densidad de aplicación, la viscosidad y similares de la resina para formar la capa de resina de fijación 1, teniendo en cuenta el tamaño o densidad de las microesferas transparentes 2 utilizadas.

20 La etapa D se realiza en el caso de que la capa de resina transparente 5 se proporcione entre la microesfera transparente 2 y la capa reflectante 3. La resina para formar la capa de resina transparente 5 se puede aplicar a la superficie que tiene las microesferas transparentes, usando un método conocido de recubrimiento con resina.

En la etapa E, la capa reflectante 3 puede formarse usando un método conocido de formación de película metálica, tal como depósito de vapor, pulverización catódica, depósito químico de vapor o enchapado. Por ejemplo, el depósito de vapor es un método preferido para formar la capa reflectante 3.

25 En la etapa F, la resina adhesiva para formar la capa adhesiva 7 puede aplicarse sobre la capa reflectante 3, usando un método conocido de recubrimiento con resina.

La etapa G se realiza de manera opcional en el caso en que se vaya a proporcionar el soporte 5. En la etapa G, el método para unir la capa reflectante 3 o la capa adhesiva 7 al soporte 6 no se limita a un método particular, y puede ser un método de laminación conocido, por ejemplo.

30 La etapa H de retirar el soporte de liberación puede realizarse inmediatamente después de la etapa F o del G, o inmediatamente antes de imprimir con chorro de tinta la capa receptora del chorro de tinta 4.

### Ejemplos

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

35 1. Preparación de soluciones para formar capas receptoras del chorro de tinta

(1) Solución A para formar una capa receptora del chorro de tinta

40 Se hicieron reaccionar 354 partes en peso de carbonato de dietilo y 708 partes en peso de 1,6-hexandiol durante 15 horas, a una temperatura de 120 a 200 °C. La mezcla de reacción se enfrió luego a 150 °C, y se sometió a una presión reducida de 30 a 50 mmHg para eliminar completamente el etanol restante, para obtener 786 partes en peso de un policarbonato polioliol. Este polioliol tenía un valor de hidroxilo de aproximadamente 427. A este polioliol, se añadieron 236 partes en peso de 1,6-hexandiol y 920 partes en peso de ácido 1,10-decandicarboxílico. La mezcla se hizo reaccionar durante 8 horas, a una temperatura aproximada de 200 a 220°C, y luego se hizo reaccionar bajo una presión reducida de 30 a 50 mmHg, para obtener finalmente 1750 partes en peso de un policarbonato poliéster polioliol. Este polioliol tenía un peso molecular de aproximadamente 1647 y un índice de hidroxilo de alrededor de 68. 150 partes en peso de este polioliol, 5 partes en peso de 1,6-hexandiol, 20 partes en peso de isoforonadiamina (IPDA) y 60 partes en peso de El MDI hidrogenado se hicieron reaccionar durante alrededor de 8 horas a una temperatura aproximada de 80 a 120 °C. La mezcla de reacción se disolvió luego en 548 partes en peso de un disolvente mixto de isopropanol/tolueno (1:1), para obtener una solución de resina de poliuretano con una concentración de sólidos del 30% y una viscosidad de 860 poises. Con posterioridad, 100 partes en peso de la solución de resina de poliuretano resultante se mezclaron con 90 partes en peso de tolueno y 90 partes en peso de isopropanol para obtener una solución A, con el propósito de formar una capa receptora del chorro de tinta.

(2) Solución B para formar una capa receptora del chorro de tinta.

1884 partes en peso de carbonato de difenilo, 270 partes en peso de 1,4-butandiol y 708 partes en peso de 1,6-hexandiol se hicieron reaccionar durante 18 horas, a una temperatura de entre 150 °C y 210 °C. La mezcla de reacción

se sometió a una presión reducida de 30 a 50 mmHg para eliminar el fenol lo suficiente como para obtener 1134 partes en peso de un policarbonato polioliol. A este polioliol, se le añadieron 460 partes en peso de ácido 1,10-decandicarboxílico. La mezcla se hizo reaccionar durante 8 horas, a una temperatura de 200 a 220,°C, y luego se sometió a una presión reducida de 30 a 50 mmHg para obtener finalmente 1500 partes en peso de un policarbonato poliéster polioliol. Este polioliol tenía un peso molecular de alrededor de 1513 y un valor de hidroxilo de 74. Se hicieron reaccionar 150 partes en peso de este polioliol, 5 partes en peso de 1,4-butandiol, 45 partes en peso de diisocianato de isoforona (IPDI), 14,5 partes en peso de MDI hidrogenado y 21,5 partes en peso de IPDA, y luego la mezcla de reacción se disolvió en dimetilformamida para obtener una solución de resina de poliuretano, con una concentración de sólidos del 30% y una viscosidad de 660 poises. Posteriormente, 100 partes en peso de la solución de resina de poliuretano resultante se mezclaron con 90 partes en peso de tolueno y 90 partes en peso de isopropanol, para obtener una solución B para formar una capa receptora del chorro de tinta.

(3) Solución C para formar una capa receptora del chorro de tinta

Se preparó un policarbonato polioliol de la misma manera que para la solución A, con el propósito de formar una capa receptora del chorro de tinta. Utilizando 1223 partes en peso del policarbonato polioliol resultante, 767 partes en peso de ácido 1,10-decandicarboxílico y 146 partes en peso de ácido adípico, se obtuvo un policarbonato poliéster polioliol con un peso molecular de 1979 y un valor de hidroxilo de 56,6, como en el ejemplo 1. 150 partes en peso de este polioliol, 6 partes en peso de 1,6-hexandiol, 53 partes en peso de MDI hidrogenado y 17,2 partes en peso de IPDA se hicieron reaccionar durante unas 8 horas, a una temperatura de alrededor de 80 a 120 °C. La mezcla de reacción se disolvió luego en 548 partes en peso de un disolvente mixto de isopropanol/tolueno (1:1), para obtener una solución de resina de poliuretano con una concentración de sólidos del 30% y una viscosidad de 860 poises. Posteriormente, 100 partes en peso de la solución de resina de poliuretano resultante se mezclaron con 90 partes en peso de tolueno y 90 partes en peso de isopropanol, a fin de obtener una solución C para formar una capa receptora del chorro de tinta.

(4) Solución D para formar una capa receptora del chorro de tinta

Una solución mixta de 100 partes en peso de un poliuretano (nombre comercial "CRISVON", de DIC Corporation), 90 partes en peso de tolueno y 90 partes en peso de IPA se preparó como una solución D, para formar una capa receptora del chorro de tinta. Con anterioridad se había confirmado que el poliuretano contenido en la solución D para formar una capa receptora del chorro de tinta no era una resina de poliuretano que contenía, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> y un poliisocianato.

(5) Solución E para formar una capa receptora del chorro de tinta

Una solución mixta de 100 partes en peso de un polímero acrílico de uretano (nombre comercial "HC10", de Chokwang Paint Co. Ltd) y 3 partes en peso de un agente de curado (nombre comercial "HC10 Hardener", de Chokwang Paint Co. Ltd) se preparó como una solución E para formar una capa receptora del chorro de tinta.

2. Producción de un producto intermedio del material retrorreflectante de tipo semiabierto

Se usó una película de polietileno de 40 µm de espesor, laminada sobre una película de poliéster de 75 µm de espesor como soporte de liberación, y el soporte de liberación se calentó continuamente durante 2 minutos a 200 °C, para fundir la película de polietileno. En este estado, se dispersaron unas perlas de vidrio transparentes con un diámetro promedio de partículas de 50 µm y un índice de refracción de 2,25, ya que las microesferas transparentes estaban dispersas en una cantidad de 220 a 300 perlas de vidrio transparentes/mm<sup>2</sup> sobre sustancialmente toda la superficie, y se permitió que el material resultante se enfriase para curar la película de polietileno. Luego, se aplicaron 27 g/m<sup>2</sup> de una solución para formar una capa de resina transparente de la composición que se muestra a continuación sobre la superficie del soporte de liberación que tenía las perlas de vidrio transparentes, y se secó durante un lapso de 1,5 minutos a una temperatura de 155 °C, para formar una capa de resina transparente.

(Composición de la solución para formar una capa de resina transparente)

Resina de poliuretano (contenido puro): 1,5% en masa.

Tolueno (pureza: 99% o más): 49,25% en masa.

Ciclohexanona (pureza: 99% o más): 49,25% en masa.

Viscosidad: 7 segundos (25 °C, copa Zahn número 3).

Luego, el aluminio se depositó mediante un método de depósito de vapor, sobre la capa de resina transparente para formar una capa reflectante de 700 Å de espesor (capa reflectante de 70 nm de espesor). Luego, el tereftalato de polietileno (en lo sucesivo, abreviado a veces como PET, por sus siglas en inglés) se aplicó sobre la capa reflectante para formar una capa de resina de fijación. Una tela de tafetán de poliéster-algodón para usar como soporte se unió posteriormente a la capa de resina de fijación, usando una prensa caliente a 130 °C, y luego se retiró el soporte de liberación. Esto dio como resultado un intermedio de un material retrorreflectante, el cual incluía secuencialmente la

tela de tafetán de poliéster-algodón (soporte)/el PET (capa de resina de fijación)/la película de aluminio (capa reflectante)/la capa de resina transparente/las cuentas de vidrio transparentes. En el producto intermedio resultante de un material retrorreflectante, la relación de incrustación de las microesferas transparentes en la capa de resina de fijación fue del 50%.

5 3. Producción de un material retrorreflectante de tipo semiabierto

Ejemplo 1

10 La solución A para formar una capa receptora del chorro de tinta se aplicó a razón de 10 mg/cm<sup>2</sup> sobre la superficie que tenía las perlas de vidrio transparentes del producto intermedio del material retrorreflectante obtenido anteriormente, y se secó durante 3 minutos a una temperatura de 110 °C, para formar una capa receptora del chorro de tinta. Como resultado, se produjo un material retrorreflectante (1 mx 1 m). El espesor de la capa L<sub>(90°)</sub> de la capa receptora del chorro de tinta fue de 3,66 µm, y el espesor de la capa L<sub>(45°)</sub>/espesor de la capa L<sub>(90°)</sub> fue de 1,28.

Ejemplo 2

15 Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 anterior, excepto que se usó la solución B para formar una capa receptora del chorro de tinta, en lugar de la solución A para formar una capa receptora del chorro de tinta. El espesor de la capa L<sub>(90°)</sub> de la capa receptora del chorro de tinta fue de 3,00 µm, y el espesor de la capa L<sub>(45°)</sub>/espesor de la capa L<sub>(90°)</sub> fue de 1,39.

Ejemplo 3

20 Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 anterior, excepto que se usó la solución C para formar una capa receptora del chorro de tinta, en lugar de la solución A, para formar una capa receptora del chorro de tinta. El espesor de capa L<sub>(90°)</sub> de la capa receptora del chorro de tinta fue de 3,17 µm, y el espesor de capa L<sub>(45°)</sub>/espesor de capa L<sub>(90°)</sub>, fue de 1,30.

Ejemplo comparativo 1

25 Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1 anterior, excepto que se usó la solución D para formar una capa receptora de inyección de tinta, en lugar de la solución A, para formar una capa receptora de inyección de tinta. El espesor de capa L<sub>(90°)</sub> de la capa receptora del chorro de tinta fue de 3,28 µm, y el espesor de capa L<sub>(45°)</sub>/espesor de capa L<sub>(90°)</sub> fue de 1,34.

Ejemplo comparativo 2

30 Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las usadas en el ejemplo 1 anterior, excepto que se usó la solución E para formar una capa receptora del chorro de tinta, en lugar de la solución A para formar una capa receptora del chorro de tinta. El espesor de la capa L<sub>(90°)</sub> de la capa receptora del chorro de tinta fue de 3,72 µm, y el espesor de la capa L<sub>(45°)</sub>/espesor de la capa L<sub>(90°)</sub> fue de 1,34.

### 3. Impresión por chorro de tinta sobre materiales retrorreflectantes

Usando una impresora de inyección de tinta solvente, comercializada por Mimaki Engineering Co., Ltd. con la marca CJV30-130 y la serie SC22 de tintas solventes (magenta, cian, amarillo y negro, que contenían una resina con base de vinilo como aglutinante), de Mimaki Engineering Co., Ltd., la capa receptora del chorro de tinta de cada uno de los materiales retrorreflectantes obtenidos anteriormente se imprimió con chorro de tinta en cada uno de los colores mostrados en las tablas 1 y 2. Una sola hoja de material retrorreflectante fue de chorro de tinta impreso en un solo color sobre toda la superficie. Las condiciones de impresión para la impresora de chorro de tinta se establecieron de la siguiente manera: el número de pasadas fue de 48 y la temperatura de secado fue de 50 °C.

### 4. Evaluación de la resistencia al lavado.

#### 10 4-1. Color visible a la luz del día mediante impresión de chorro de tinta (color externo)

Cada uno de los materiales retrorreflectantes impresos con chorro de tinta se cortó en un tamaño de 50 mm x 250 mm, y el material retrorreflectante cortado se adhirió a un paño simulado compatible con la norma ISO 6330 (50 mm x 250 mm) con un adhesivo termofusible, y luego se lavó en reiteradas ocasiones en las condiciones definidas en el método según la ISO6330-2A (temperatura de lavado: 60 °C).

15 Se determinaron los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  para cada uno de los materiales retrorreflectantes antes del lavado, así como después de 10 y de 30 lavados como se ha descrito más arriba. Específicamente, según la norma JIS Z 9117: "Materiales retrorreflectantes", primero se irradió una muestra con luz desde un ángulo de 45°, con respecto a la superficie normal a la muestra utilizando una fuente de luz D65, según lo definido por la CIE (Comisión Internacional sobre Iluminación), y se utilizó un espectrofotómetro (SC10T45, de Suga Test Instruments Co., Ltd.) para recibir la luz  
20 reflejada que tenía un ángulo de 0° con respecto a la superficie normal de la muestra, para determinar los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . Las mediciones se realizaron con respecto al punto central de la muestra.

A partir de los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  así determinados, se calcularon los valores de croma C y la diferencia de color  $\Delta E$  antes del lavado, así como después de 10 y 30 lavados. Específicamente, la diferencia de color entre los valores antes del lavado y después 10 lavados se calculó como  $\Delta E_1$ , y la diferencia de color entre los valores antes del lavado y después de 30 lavados se calculó como  $\Delta E_2$ . Cuanto menores eran los valores de  $\Delta E_1$  y  $\Delta E_2$ , menor era el cambio  
25 de color producido por el lavado, y mejor era la fijación de la impresión de chorro de tinta.

Los resultados se muestran en la tabla 1. La figura 7 muestra un diagrama de cromaticidad que representa los valores de  $a^*$  y  $b^*$  para cada uno de los materiales retrorreflectantes antes del lavado, así como después de 10 y 30 lavados. Estos resultados confirmaron que cada uno de los materiales retrorreflectantes (ejemplos 1 a 3) que tenían una capa receptora del chorro de tinta formada usando una resina de poliuretano que contenía, como unidades estructurales, un policarbonato de polioliol, un ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  y un poliisocianato, tenía valores reducidos de  $\Delta E_1$  y  $\Delta E_2$  y, por lo tanto, una excelente resistencia al lavado; por ende, fue resistente a los cambios en el color externo debido a la  
30 decoloración del lavado.

Tabla 1

Color	Cantidad de lavados			Antes del lavado			Después de 10 lavados			Después de 30 lavados					ΔE1	ΔE2
	Muestra	L*	a*	b*	C*	L*	a*	b*	C*	L*	a <sup>5*</sup>	b*	C*			
Magenta	Ejemplo 1	36,50	30,41	-0,61	30,42	40,23	30,28	-1,61	30,32	40,65	29,56	-1,31	29,59	3,86	4,29	
	Ejemplo 2	35,98	29,51	-3,11	29,67	39,25	27,33	-2,98	27,49	40,32	26,93	-2,94	27,09	3,93	5,05	
	Ejemplo 3	35,67	29,78	-2,03	29,85	38,93	27,52	-2,01	27,59	38,22	26,13	-2,05	26,21	3,97	4,45	
Rojo	Ejemplo comparativo 1	34,84	25,99	-6,13	26,70	37,13	14,72	-2,52	14,93	38,00	11,56	-1,73	11,69	12,05	15,41	
	Ejemplo comparativo 2	36,45	28,89	-0,60	28,90	38,27	12,65	-0,75	12,67	36,84	7,99	-1,01	8,05	16,34	20,91	
	Ejemplo 1	37,21	26,42	9,57	28,10	40,26	27,22	9,34	28,78	40,80	26,64	8,85	28,07	3,16	3,67	
Cian	Ejemplo 2	37,33	25,64	8,83	27,12	40,63	25,44	8,52	26,83	41,23	24,86	8,35	26,22	3,32	4,01	
	Ejemplo 3	37,02	26,01	6,87	25,90	40,32	25,44	6,98	26,38	41,01	25,11	6,91	26,04	3,35	4,09	
	Ejemplo comparativo 1	35,22	21,32	6,55	22,30	34,74	14,63	3,89	15,14	35,65	13,08	3,18	13,46	7,22	8,91	
Azul	Ejemplo comparativo 2	34,23	24,31	8,80	25,85	39,95	12,62	4,87	13,53	34,85	9,68	3,94	10,45	13,59	15,43	
	Ejemplo 1	35,16	-2,78	-28,59	28,72	38,39	-5,71	-26,05	26,67	39,09	-7,62	-24,68	25,83	5,05	7,36	
	Ejemplo 2	36,54	-2,68	-27,59	27,72	40,51	-4,70	-25,10	25,54	42,11	-5,70	-23,50	24,18	5,10	7,54	
Verde	Ejemplo 3	37,21	-2,58	-27,66	27,78	41,22	-4,98	-25,52	26,00	40,22	-6,88	-22,45	23,48	5,14	7,40	
	Ejemplo comparativo 1	39,28	-9,60	-21,22	23,29	36,99	-3,82	-12,94	13,49	37,19	-3,92	-11,73	12,37	10,35	11,26	
	Ejemplo comparativo 2	37,61	-2,51	-26,89	27,01	36,59	-5,69	-15,94	16,93	35,24	-3,78	-10,37	11,04	11,45	16,74	
Verde	Ejemplo 1	29,36	10,51	-16,55	19,61	32,85	9,73	-16,01	18,73	33,18	8,96	-16,32	18,62	3,62	4,13	
	Ejemplo 2	29,56	9,71	-17,65	20,14	33,11	9,83	-17,32	19,92	34,10	9,66	-17,22	19,74	3,57	4,56	
	Ejemplo 3	30,34	8,64	-18,87	20,75	33,54	8,34	-18,21	20,03	34,21	8,45	-17,93	19,82	3,28	3,99	
Verde	Ejemplo comparativo 1	30,90	6,72	-17,47	18,72	33,50	3,18	-8,09	8,69	33,84	2,20	-7,31	7,63	10,36	11,50	
	Ejemplo comparativo 2	28,35	8,24	-17,69	19,51	31,50	6,11	-7,52	9,69	32,21	4,05	-4,11	5,77	10,86	14,73	
	Ejemplo 1	37,23	-24,42	4,77	24,88	38,43	-22,06	3,67	22,36	38,97	-21,61	1,57	21,67	2,87	4,60	
Verde	Ejemplo 2	37,66	-25,58	5,24	26,11	38,10	-23,15	4,19	23,53	38,67	-22,43	2,01	22,52	2,68	4,62	
	Ejemplo 3	37,56	-24,77	4,13	25,11	38,34	-22,14	2,98	22,34	38,77	-20,54	1,62	20,60	2,97	5,07	
	Ejemplo comparativo 1	38,60	-23,11	6,29	23,95	35,14	-13,07	2,77	13,36	35,64	-12,68	1,87	12,82	11,19	11,71	

Color	Cantidad de lavados			Antes del lavado			Después de 10 lavados			Después de 30 lavados			ΔE1	ΔE2	
	Muestra	L*	a*	b*	C*	L*	a*	b*	C*	L*	a <sup>5*</sup>	b*			C*
Amarillo	Ejemplo comparativo2	36,52	-23,41	5,27	24,00	37,21	-12,07	3,01	12,44	37,26	-9,01	0,84	9,05	11,58	15,08
	Ejemplo 1	56,28	-7,64	34,62	35,45	56,26	-7,89	37,56	38,38	57,05	-7,76	36,25	37,07	2,95	1,81
	Ejemplo 2	57,42	-9,16	35,25	36,42	57,32	-8,38	33,94	34,96	56,98	-8,11	33,41	34,38	1,53	2,16
Amarillo	Ejemplo 3	56,41	-7,02	35,33	36,02	56,44	-6,80	34,06	34,73	58,67	-6,64	33,57	34,22	1,29	2,89
	Ejemplo comparativo 1	51,75	-9,08	31,93	33,20	45,87	-4,12	16,28	16,79	45,55	-3,91	15,05	15,55	17,44	18,71
	Ejemplo comparativo2	54,32	-6,44	36,65	37,21	48,62	-2,98	19,64	19,86	46,11	-1,95	9,52	9,72	18,27	28,70

4-2. Resistencia al lavado del color visible durante la noche por luz reflejada (croma de luz reflejada)

Cada uno de los materiales retrorreflectantes se lavó en las mismas condiciones que las descritas anteriormente. Luego, se determinó el croma de la luz retrorreflejada para cada material retrorreflectante antes del lavado, así como después de 10 y 30 lavados, como se describió con anterioridad.

5 Específicamente, según la norma JIS Z 9117: "Materiales retrorreflectantes", se preparó una muestra cortando cada material retrorreflectante a un tamaño de 20 cm x 20 cm, y luego se determinaron los valores de x, y, y L (x, y: coordenadas de cromaticidad, L: luminancia) usando la fuente de luz A definida por la CIE (Comisión Internacional de Iluminación), y usando un colorímetro (BM-5AS de Topcon Positioning Systems, Inc.) en un ángulo de observación de 0,2° y un ángulo incidente de 30°. Los valores de x, y y L se midieron con respecto al punto central de la muestra.

10 Los valores de  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  y  $C^*$  (croma) se obtuvieron a partir de los valores de x, y, y L determinados de esta manera. Específicamente, la diferencia en  $C^*$  entre los valores antes del lavado y después de 10 lavados se calculó como  $\Delta C^*1$ , y la diferencia en  $C^*$  entre los valores antes del lavado y después de 30 lavados se calculó como  $\Delta C^*2$ .

15 Los resultados se muestran en la tabla 2. La figura 8 muestra un diagrama de cromaticidad que representa gráficamente los valores de  $a^*$  y  $b^*$  para cada uno de los materiales retrorreflectantes antes del lavado, así como después de 10 y 30 lavados. Estos resultados confirmaron que cada uno de los materiales retrorreflectantes (ejemplos 1 a 3) que tenían una capa receptora del chorro de tinta formada usando una resina de poliuretano que contiene, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico  $C_{3-15}$  y un poliisocianato, mostró pequeñas diferencias en  $C^*$  (croma), tanto antes como después del lavado, y mantuvo de un modo estable el desempeño retrorreflectante, incluso después del lavado.

Tabla 2

Número de lavados	Antes del lavado			Después de 10 lavados			Después de 30 lavados			$\Delta C^*1$	$\Delta C^*2$			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*			C*		
Muestra														
Magenta	Ejemplo 1	19,70	18,12	-1,36	18,17	14,88	-1,38	14,94	20,69	13,05	-1,38	13,12	-3,23	-5,05
	Ejemplo 2	20,62	17,82	-2,04	17,94	15,01	-1,98	15,14	21,04	12,99	-1,87	13,12	-2,80	-4,81
	Ejemplo 3	20,43	17,52	-2,56	17,71	13,55	-2,03	13,70	21,72	12,01	-1,67	12,13	-4,00	-5,58
Rojo	Ejemplo comparativo 1	21,17	7,65	-3,55	8,43	3,68	-2,01	4,19	24,83	2,00	-0,99	2,23	-4,24	-6,20
	Ejemplo comparativo 2	20,12	17,32	-2,90	17,56	4,01	-1,46	4,27	23,36	2,50	-1,04	2,71	-13,29	-14,85
	Ejemplo 1	16,09	16,41	9,41	18,92	12,79	5,51	13,93	15,89	10,04	3,35	10,58	-4,99	-8,33
Cian	Ejemplo 2	17,01	15,43	8,44	17,59	13,01	6,24	14,43	16,24	11,66	4,38	12,46	-3,16	-5,13
	Ejemplo 3	17,22	15,65	7,89	17,53	12,67	6,14	14,08	16,01	8,76	4,41	9,81	-3,45	-7,72
	Ejemplo comparativo 1	18,29	7,64	1,11	7,72	20,11	4,86	5,00	21,24	3,14	1,21	3,37	-2,72	-4,36
Azul	Ejemplo comparativo 2	17,45	15,24	6,88	16,72	8,74	3,25	9,32	18,55	2,99	0,98	3,15	-7,40	-13,57
	Ejemplo 1	14,98	-19,85	-2,83	20,05	16,87	-17,99	18,13	17,11	-17,40	-1,87	17,50	-1,92	-2,55
	Ejemplo 2	14,88	-20,22	-3,53	20,53	15,32	-18,32	18,63	17,01	-17,60	-3,12	17,87	-1,90	-2,65
Verde	Ejemplo 3	14,56	-19,64	-4,32	20,11	14,89	-17,44	17,85	17,12	-16,55	-3,20	16,861	-2,26	-3,25
	Ejemplo comparativo 1	17,21	-20,99	-1,36	21,03	20,24	-14,33	14,37	21,58	-11,27	-0,45	11,28	-6,66	-9,76
	Ejemplo comparativo 2	15,22	-19,54	-3,24	19,81	12,04	-12,04	12,15	16,71	-8,20	-0,22	8,20	-7,65	-11,60
Amarillo	Ejemplo 1	11,85	-2,71	-10,42	10,77	12,68	-1,89	9,21	13,91	-1,43	-7,60	7,73	-1,56	-3,03
	Ejemplo 2	10,95	-3,25	-11,29	11,75	12,04	-2,88	9,68	12,87	-2,54	-7,60	8,01	-2,07	-3,74
	Ejemplo 3	11,94	-1,48	-10,22	10,33	12,94	-1,25	8,98	13,36	-1,01	-7,30	7,37	-1,35	-2,96
Verde	Ejemplo comparativo 1	14,64	-4,83	-5,38	7,23	16,14	-2,10	4,63	17,38	-0,56	-3,35	3,40	-2,60	-3,83
	Ejemplo comparativo 2	10,87	-2,69	-10,88	11,21	14,57	-2,22	5,66	17,14	-1,86	-3,26	3,75	-5,54	-7,45
	Ejemplo 1	16,10	-20,06	9,12	22,04	16,53	-17,11	18,02	16,71	-15,63	3,80	16,09	-4,02	-5,95
Amarillo	Ejemplo 2	15,98	-21,45	8,23	22,97	16,24	-17,65	18,72	16,37	-15,33	4,77	16,05	-4,25	-6,92
	Ejemplo 3	16,28	-20,01	6,56	21,06	17,28	-17,02	17,87	17,32	-14,65	4,21	15,24	-3,18	-5,81
	Ejemplo comparativo 1	20,11	-15,76	8,74	18,02	22,11	-10,21	11,18	23,05	-5,96	2,10	6,32	-6,84	-11,70
Amarillo	Ejemplo comparativo 2	16,06	-19,62	9,23	21,68	13,04	-11,01	11,71	10,25	-4,68	2,06	5,11	-9,98	-16,57
	Ejemplo 1	26,39	3,09	26,30	26,48	26,45	2,68	19,68	25,67	2,46	17,04	17,22	-6,62	-9,26
	Ejemplo 2	27,11	2,50	25,40	25,52	27,24	2,10	19,24	26,24	2,21	16,89	17,03	-6,17	-8,49
Amarillo	Ejemplo 3	27,19	2,23	25,84	25,94	27,34	1,93	19,72	26,41	1,88	16,74	16,85	-6,12	-9,09
	Ejemplo comparativo 1	30,28	-0,80	23,76	23,77	31,24	-0,41	14,23	31,56	-0,22	9,51	9,51	-9,54	-14,26
	Ejemplo comparativo 2	26,89	1,38	25,12	25,16	26,75	1,57	11,67	24,31	1,20	6,34	6,45	-13,38	-18,71

Lista de signos de referencia [0161]

1. Capa de resina de fijación
2. Microesferas transparentes
3. Capa reflectante
- 5 4. Capas receptoras del chorro de tinta
5. Capas de resina transparente
6. Soporte
7. Capa adhesiva

**REIVINDICACIONES**

1. Un material retrorreflectante que comprende:
  - una capa de resina de fijación;
  - una microesfera transparente incrustada en la capa de resina de fijación;
- 5 una capa reflectante provista sobre una superficie de la microesfera transparente, opuesta a la luz incidente; y
  - una capa receptora del chorro de tinta, provista sobre una superficie más externa cerca de la luz incidente, en la que
  - la microesfera transparente tiene un índice de refracción de 1,6 a 2,5,
- 10 la capa receptora del chorro de tinta comprende una resina de poliuretano que contiene, como unidades estructurales, un policarbonato polioliol, un ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> y un poliisocianato,
  - el ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en ácido 1,10-decandicarboxílico, ácido 1,9-nonandicarboxílico y ácido 1,8-octandicarboxílico y
  - la resina de poliuretano se obtiene sintetizando un policarbonato poliéster polioliol, haciendo reaccionar el policarbonato polioliol con el ácido dicarboxílico C<sub>3-15</sub> y luego haciendo reaccionar el policarbonato poliéster polioliol con el poliisocianato.
- 15 2. El material retrorreflectante según la reivindicación 1, en el que el policarbonato polioliol se obtiene mediante una reacción de transesterificación de un compuesto dihidroxi alifático C<sub>2-20</sub> con un dialquilo C<sub>2-20</sub> carbonato y/o un diaril C<sub>6-14</sub> carbonato.
- 20 3. El material retrorreflectante según la reivindicación 1 o 2, en el que el poliisocianato es un diisocianato aromático y/o un isocianato alicíclico C<sub>5-18</sub>.
4. El material retrorreflectante según la reivindicación 1, en el que
  - la microesfera transparente se proporciona más cerca de la luz incidente que la capa de resina de fijación,
  - la capa reflectante se proporciona entre la microesfera transparente y la capa de resina de fijación y
- 25 la capa receptora del chorro de tinta se proporciona sobre una superficie de la microesfera transparente, cerca de la luz incidente.
5. El material retrorreflectante según la reivindicación 4, en el que una superficie de la capa receptora de inyección de tinta cerca de la luz incidente tiene una forma curva a lo largo de una superficie esférica de la microesfera transparente.
- 30 6. El material retrorreflectante según la reivindicación 5, en el que la capa receptora del chorro de tinta tiene un espesor de capa diseñado de modo tal que se vaya incrementando lateralmente, desde una porción del pico de la superficie de la microesfera transparente, cerca de la luz incidente.
7. El material retrorreflectante según la reivindicación 4, en el que una porción de la microesfera transparente no incrustada en la capa de resina de fijación está incrustada en la capa receptora del chorro de tinta, y una superficie de la capa receptora del chorro de tinta, cerca de la luz incidente, forma una superficie plana.
- 35 8. El material retrorreflectante según la reivindicación 1, en el que
  - la capa de resina de fijación se proporciona más cerca de la luz incidente que la microesfera transparente,
  - la capa reflectante se proporciona sobre la superficie de la microesfera transparente, opuesta a la luz incidente y
- 40 la capa receptora del chorro de tinta se proporciona sobre una superficie de la capa de resina de fijación, cerca de la luz incidente.

Fig. 1

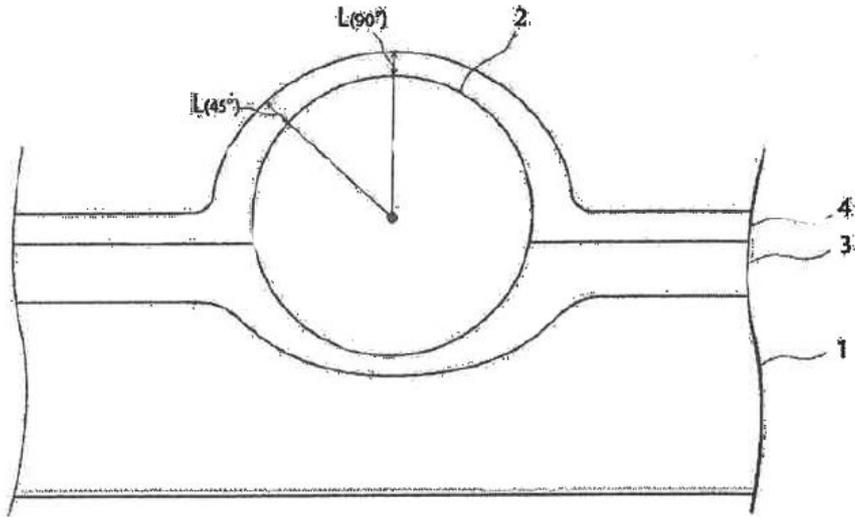


Fig. 2

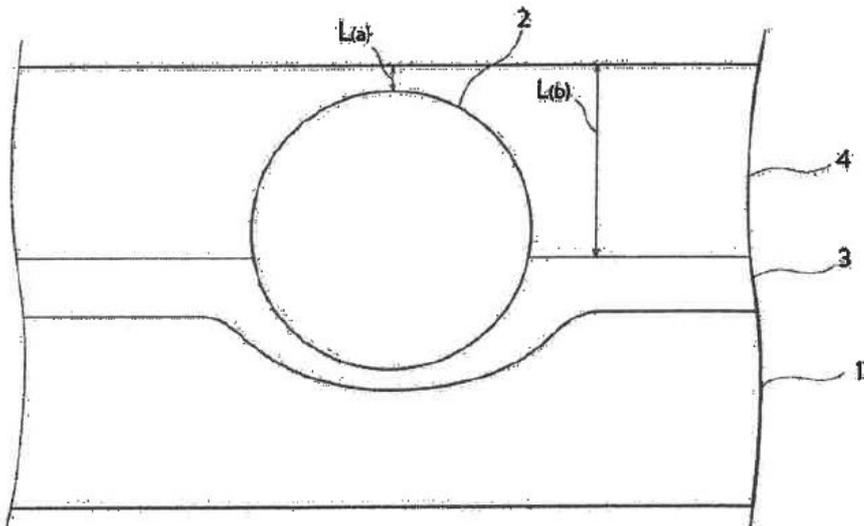


Fig. 3

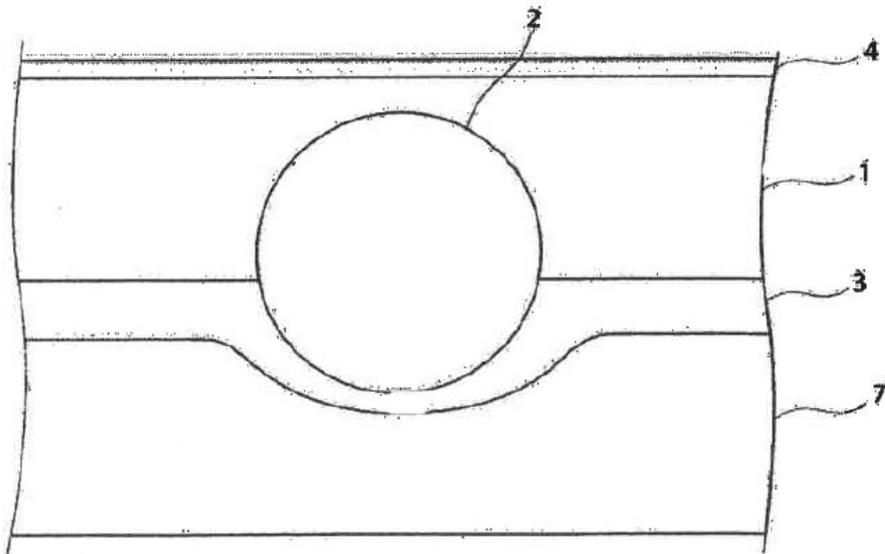




Fig. 7

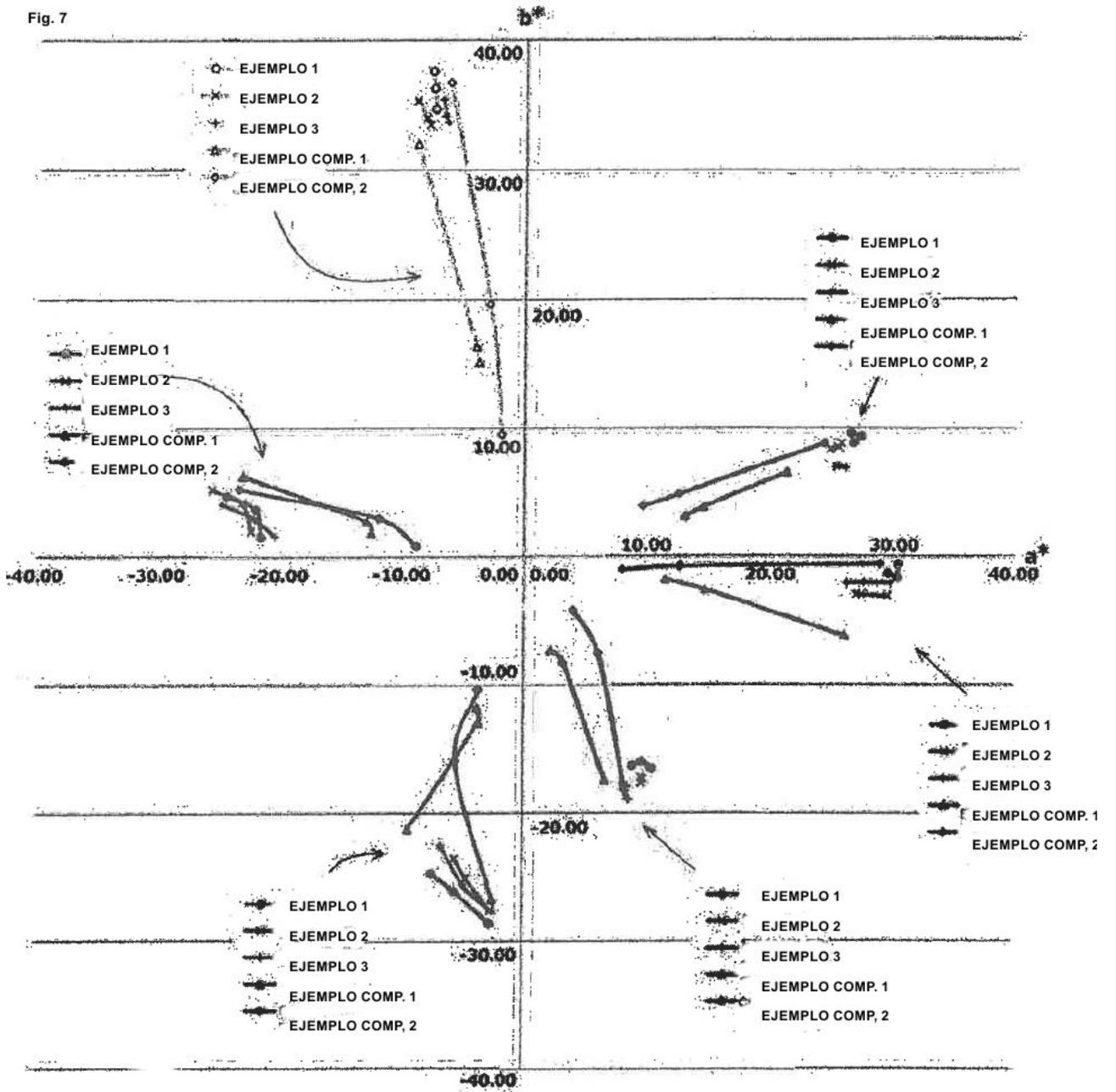


Fig. 8

