(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 799 734**

(51) Int. CI.:

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: **26.03.2015 PCT/JP2015/059363**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15147161**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2015 E 15768674 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3125004**

(54) Título: **Material retrorreflectante**

(30) Prioridad:

28.03.2014 JP 2014069195

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2020

(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

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

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 muestra una alta luminancia reflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia y tiene un excelente rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia.

Convencionalmente, el uso de materiales retrorreflectantes que retrorreflejan la luz incidente está muy extendido para indicaciones tales como señales de tráfico o para la identificación de equipos para accidentes marinos y, en particular, para mejorar la visibilidad durante la noche. Desde el punto de vista de asegurar la seguridad de las personas que trabajan por la noche, el uso de estos materiales también está muy extendido como prendas de seguridad para policías, bomberos, trabajadores de obras públicas y construcción, y similares, en prendas de seguridad, chalecos protectores, fajas, brazaletes, chalecos salvavidas y similares. Además, en los últimos años, con la mayor conciencia de la seguridad de la vida o la diversificación de capacidad decorativa, tales materiales retrorreflectantes se usan también en indumentaria tal como cazadoras, sudaderas, camisetas, zapatillas deportivas y bañadores como medida para evitar accidentes de tráfico durante la noche, o en bolsos, maletas y similares con fines decorativos.

Un material retrorreflectante típico tiene una estructura en la que se proporcionan adicionalmente microesferas transparentes sobre una capa reflectante, con lo que la luz que incide a través de las microesferas transparentes se refleja en la capa reflectante y la luz se emite a través de las microesferas reflectantes, de modo que la luz se retrorrefleja. En el material retrorreflectante con una estructura semejante, puede proporcionarse una capa de resina transparente entre la capa reflectante y las microesferas transparentes para ajustar la luminancia reflectante o el tono de color de la luz reflejada. Los materiales retrorreflectantes convencionales se clasifican en general en tres tipos, es decir, un tipo abierto, un tipo cerrado y un tipo encapsulado, según la manera en que las microesferas transparentes estén insertadas. En un material retrorreflectante de tipo abierto, una porción de las microesferas transparentes está expuesta al aire (véase, por ejemplo, la referencia de patente 1). En un material retrorreflectante de tipo cerrado, las superficies de las microesferas transparentes (las superficies en posición opuesta a las superficies enfrentadas a la capa reflectante) están cubiertas con una capa de resina (véase, por ejemplo, la referencia de patente 2). En un material retrorreflectante de tipo encapsulado, existe un espacio sobre las superficies de las microesferas transparentes (las superficies en posición opuesta a las superficies enfrentadas a la capa reflectante) y hay una capa de resina presente sobre este espacio (véase, por ejemplo, la referencia de patente 3). Entre estos tipos, los materiales retrorreflectantes de tipo abierto tienen una aplicación generalizada en el campo de las prendas de vestir, porque presentan una alta luminancia reflectante, así como flexibilidad.

Por otro lado, mientras que los materiales retrorreflectantes de tipo abierto convencionales muestran suficiente rendimiento reflectante para la luz incidente frontal (es decir, luz incidente con un ángulo de incidencia pequeño), presentan la desventaja de tener poco rendimiento reflectante para la luz incidente en una dirección oblicua (es decir, luz incidente con un gran ángulo de incidencia), lo que reduce la luminancia reflectante con el resultado de una escasa visibilidad.

En los últimos años, se ha creado una lista interminable de demandas para aumentar la seguridad y la capacidad decorativa. Con el fin de satisfacer estas demandas, hay un deseo ferviente de desarrollar una tecnología para mejorar el rendimiento retrorreflectante de luz incidente con un gran ángulo de incidencia en materiales retrorreflectantes de tipo abierto.

Referencias de patentes

Referencia de patente 1: JP 2001-318214 A

Referencia de patente 2: JP S60-217302 A

Referencia de patente 3: JP H2-93684 A

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un material retrorreflectante que muestre una alta luminancia reflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia y tenga un excelente rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia.

Los presentes inventores han llevado a cabo extensas investigaciones para resolver el problema mencionado anteriormente y encontrado que cuando la relación de exposición de las microesferas transparentes en un material retrorreflectante de tipo abierto se controla dentro de un intervalo predeterminado, el material retrorreflectante de tipo abierto puede mantener una alta luminancia reflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia y puede tener un excelente rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia. Más específicamente, los presentes inventores han encontrado que, en un material retrorreflectante que incluye un soporte, una capa de resina de fijación sostenida por el soporte, microesferas transparentes insertadas en la capa de resina de fijación y una capa reflectante proporcionada entre las microesferas transparentes y la capa de resina de fijación, en donde la capa reflectante está formada por un metal, cuando las microesferas transparentes usadas tienen un

índice de refracción de 1,8 a 2,2 y están expuestas al aire con una relación de exposición del 53 al 70 %, el material retrorreflectante puede tener un excelente rendimiento retrorreflectante para grandes ángulos de incidencia. Específicamente, el material retrorreflectante tiene un rendimiento retrorreflectante de 100 cd/lx y m^2 o más para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°, según se mide con un ángulo de observación de 0,2°, de acuerdo con un método definido en la norma JIS Z9117 (2010). La presente invención se completó como resultado de investigaciones posteriores llevadas a cabo basadas en este descubrimiento.

En resumen, la presente invención proporciona realizaciones de material retrorreflectante según se especifica a continuación.

Punto 1. Un material retrorreflectante que incluye:

una capa de resina de fijación;

microesferas transparentes insertadas en la capa de resina de fijación; y

una capa reflectante proporcionada entre las microesferas transparentes y la capa de resina de fijación,

en donde la capa reflectante está formada por un metal, las microesferas transparentes tienen un índice de refracción de 1,8 a 2,2 y las microesferas transparentes están expuestas al aire con una relación de exposición del 53 al 70 %,

en donde el material retrorreflectante tiene un rendimiento retrorreflectante de 100 cd/lx y m^2 o más para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°, según se mide con un ángulo de observación de 0,2°, de acuerdo con un método definido en la norma JIS Z9117 (2010).

Punto 2. El material retrorreflectante según el punto 1, en donde las microesferas transparentes tienen un tamaño medio de partícula de 30 a 200 µm.

Punto 3. El material retrorreflectante según el punto 1 o 2, en donde las microesferas transparentes tienen un tamaño medio de partícula de 40 a 120 µm.

Punto 4. El material retrorreflectante según cualquiera de los puntos 1 a 3, en donde las microesferas transparentes están insertadas en contacto con una superficie de la capa reflectante.

Punto 5. El material retrorreflectante según cualquiera de los puntos 1 a 3, en donde se proporciona una capa de resina transparente entre las microesferas transparentes y la capa reflectante.

Punto 6. El material retrorreflectante según cualquiera de los puntos 1 a 5, que además incluye un soporte, en donde la capa de resina de fijación está sostenida por el soporte.

El material retrorreflectante de la presente invención, que puede mostrar una alta luminancia reflectante para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° y tiene un excelente rendimiento retrorreflectante para grandes ángulos de incidencia, proporciona una visibilidad y una capacidad decorativa notablemente mejoradas y por consiguiente puede usarse para el fin de conferir seguridad y capacidad decorativa en diversos campos tales como prendas de seguridad, indumentaria, bolsos, maletas y zapatos.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama que muestra una estructura transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama que muestra una estructura transversal de una realización del material retrorreflectante de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama que muestra la relación entre la relación de exposición de las perlas de vidrio trasparentes y el rendimiento retrorreflectante para un ángulo de incidencia de 60°.

El material retrorreflectante de la presente invención incluye microesferas transparentes insertadas en la capa de resina de fijación y una capa reflectante proporcionada entre las microesferas transparentes y la capa de resina de fijación, en donde la capa reflectante está formada por un metal, las microesferas transparentes tienen un índice de refracción de 1,8 a 2,2 y dichas microesferas transparentes están expuestas al aire con una relación de exposición del 53 al 70 %, en donde el material retrorreflectante tiene un rendimiento retrorreflectante de 100 cd/lx y m^2 o más para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°, según se mide con un ángulo de observación de 0,2°, de acuerdo con un método definido en la norma JIS Z9117 (2010). A continuación, el material retrorreflectante de la presente invención se describirá en detalle.

Capa de resina de fijación

La capa de resina de fijación que está sostenida por el soporte descrito anteriormente sirve para sostener las

microesferas transparentes insertadas en la misma.

La resina que forma la capa de resina de fijación no está limitada, siempre que pueda sostener las microesferas transparentes insertadas en la misma, y puede diseñarse según sea apropiado, teniendo en cuanta la flexibilidad y similares que se requieren para el material retrorreflectante. Los ejemplos específicos de la resina que forma la capa de resina de fijación incluyen resinas poliolefínicas (polietileno, polipropileno, etc.), resinas de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poli(alcoholes vinílicos), resinas acrílicas, resinas de uretano y resinas de ésteres. Entre las anteriores, pueden preferirse las resinas de uretano desde el punto de vista de que confieren una excelente flexibilidad.

La resina que forma la capa de resina de fijación puede estar opcionalmente copolimerizada con un agente acoplador de silano. A través de esta copolimerización con un agente acoplador de silano, la capa de resina de fijación puede adquirir durabilidad, adhesividad y similares. Además, la resina que forma la capa de fijación puede estar opcionalmente reticulada con un agente reticulante tal como un agente reticulante de poliisocianato, un agente reticulante epoxídico o una resina de melamina. A través de esta reticulación con un agente reticulante, la capa de resina de fijación puede adquirir resistencia al calor, resistencia al lavado y similares.

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

Aunque el espesor de la capa de resina de fijación no está limitado, siempre que pueda sostener las microesferas transparentes insertadas en la misma, dicho espesor puede ser de 15 a 300 µm, por ejemplo, y preferiblemente de 20 a 200 µm.

Capa reflectante

La capa reflectante, que se proporciona entre las microesferas transparentes y la capa de resina de fijación descrita anteriormente, sirve para retrorreflejar la luz que incide desde las microesferas transparentes.

El material que forma la capa reflectante puede retrorreflejar la luz que incide desde las microesferas transparentes. En la presente memoria, la capa reflectante está formada por una película metálica. Los ejemplos específicos de metales que forman la película metálica incluyen aluminio, titanio, cinc, sílice, estaño, níquel y plata. Entre estos metales, puede preferirse el aluminio, desde el punto de vista de que confiere un rendimiento retrorreflectante mejorado adicionalmente.

Aunque el espesor de la capa reflectante no está limitado, es de 10 a 200 nm (100 a 2.000 Å), por ejemplo, y preferiblemente de 60 a 100 nm (600 a 1.000 Å).

Capa de resina transparente

La capa de resina transparente es una capa proporcionada opcionalmente entre las microesferas transparentes y la capa reflectante descrita anteriormente. Es decir, la capa de resina transparente puede proporcionarse o no en el material retrorreflectante de la presente invención. Como estructuras transversales ilustrativas del material retrorreflectante de la presente invención, la figura 1 muestra una estructura transversal sin la capa de resina transparente y la figura 2 muestra una estructura transversal con la capa de resina transparente. Con la capa de resina transparente se puede ajustar la luminancia reflectante o cambiar el tono de color de la luz emitida. Dado que la capa reflectante está formada por una película metálica, la capa de resina transparente hace dicha capa reflectante resistente a la corrosión.

Aunque la resina que forma la capa de resina transparente no está limitada, siempre que tenga transparencia óptica, los ejemplos de la resina que forma la capa de resina transparente incluyen resinas acrílicas, resinas de poliuretano y resinas de poliéster. La resina que forma la capa de resina transparente puede estar opcionalmente copolimerizada con un agente acoplador de silano, con el fin de conferir durabilidad, adhesividad y similares a la capa de resina transparente. Además, la resina que forma la capa de resina transparente puede estar opcionalmente reticulada con un agente reticulante tal como un agente reticulante de poliisocianato, un agente reticulante epoxídico o una resina de melamina, con el fin de conferir resistencia al calor, resistencia al lavado y similares a la capa de resina transparente.

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

Además, la capa de resina transparente puede proveerse adicionalmente de una decoración tal como un patrón o letras sobre la superficie de la misma que no está en contacto con las microesferas transparentes (es decir, en la superficie expuesta al aire).

Aunque el espesor de la capa de resina transparente puede establecerse según sea apropiado en función de la luminancia reflectante, el tono de color y similares requeridos, el espesor puede ser de 0,1 a 30 µm, por ejemplo, y preferiblemente de 0,1 a 1,0 µm.

Microesferas transparentes

Las microesferas transparentes que están insertadas en la capa de resina de fijación descrita anteriormente con la capa reflectante descrita anteriormente entremedias sirven para dejar pasar la luz incidente y la luz emitida retrorreflejada en la capa reflectante descrita anteriormente. Cuando no se proporciona la capa de resina transparente descrita anteriormente, las microesferas transparentes están insertadas en contacto con una superficie de la capa reflectante descrita anteriormente (véase la figura 1). Cuando se proporciona la capa de resina transparente descrita anteriormente, las microesferas transparentes están insertadas en contacto con una superficie de la capa de resina transparente descrita anteriormente (véase la figura 2).

En la presente invención se usan microesferas transparentes con un índice de refracción de 1,8 a 2,2. El uso de microesferas transparentes con un índice de refracción semejante se traduce en un excelente rendimiento retrorreflectante centrado en la capa reflectante. Desde el punto de vista de la mejora adicional del rendimiento retrorreflectante, el índice de refracción de las microesferas transparentes es preferiblemente de 1,9 a 2,1.

Las microesferas transparentes se colocan para su exposición al aire con una relación de exposición del 53 al 70 %. Cuando las microesferas transparentes están expuestas al aire en el intervalo en que se satisface la relación de exposición definida anteriormente, el material retrorreflectante puede mostrar una alta luminancia reflectante para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° y puede tener un excelente rendimiento retrorreflectante para grandes ángulos de incidencia. Desde el punto de vista de la mejora adicional de la luminancia reflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia, la relación de exposición de las microesferas transparentes es preferiblemente del 56 al 66 % y más preferiblemente del 57 al 64 %. Según se usa en la presente memoria, la relación de exposición de las microesferas transparentes se refiere a la relación (%) entre la altura de la región en donde las microesferas transparentes están expuestas y el diámetro de las microesferas transparentes, y representa un valor calculado de acuerdo con la ecuación siguiente:

Relación de exposición (%) de las microesferas transparentes = (X/R) × 100, en donde:

R representa el diámetro de las microesferas transparentes; y

X representa la altura desde la parte superior de la superficie de la capa reflectante hasta la parte superior de las superficies de las microesferas transparentes expuestas al aire, o representa, cuando se proporciona la capa de resina transparente, la altura desde la parte superior de la superficie de la capa de resina transparente sobre la capa reflectante hasta la parte superior de las superficies de las microesferas transparentes expuestas al aire.

La relación de exposición descrita anteriormente representa en la presente memoria un valor calculado como promedio de los valores obtenidos midiendo las respectivas relaciones de exposición de 30 o más microesferas transparentes insertadas en el material retrorreflectante.

Desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la luminancia reflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia, el tamaño medio de partícula de las microesferas transparentes es generalmente de 30 a 200 µm, preferiblemente de 40 a 120 µm, más preferiblemente de 50 a 100 µm y de manera particularmente preferible de 75 a 90 µm. En la presente memoria, el tamaño medio de partícula de las microesferas transparentes representa un valor obtenido midiendo el diámetro máximo de cada microesfera transparente para 30 microesferas transparentes con un microscopio ajustado a 500 aumentos y calculando la media de los valores obtenidos.

El material de las microesferas transparentes no está limitado, siempre que pueda tener el índice de refracción descrito anteriormente, y puede ser cualquiera de entre un vidrio, una resina y similares; sin embargo, en la presente invención se usan adecuadamente microesferas transparentes de vidrio por su excelente transparencia, resistencia química, resistencia al lavado, resistencia a la meteorología y similares.

En el material retrorreflectante de la presente invención, el número de microesferas transparentes insertadas por unidad de superficie puede establecerse según sea apropiado dependiendo del rendimiento retrorreflectante deseado. Por ejemplo, el número de microesferas transparentes por 1 mm^2 de material retrorreflectante es de 50 a 500, preferiblemente de 100 a 250 y más preferiblemente de 150 a 180. En particular, cuando el número de microesferas transparentes que están expuestas con una relación de exposición del 53 al 70 % se encuentra dentro del intervalo definido anteriormente, el material retrorreflectante puede tener un rendimiento retrorreflectante considerablemente mejorado para grandes ángulos de incidencia.

Soporte

El soporte sirve de sustrato para sostener la resina de fijación sobre el mismo. En el material retrorreflectante de la presente invención, el soporte es un miembro opcional y puede que no se proporcione en la etapa de distribución, por ejemplo. El soporte puede estar laminado directamente sobre la capa de resina de fijación descrita anteriormente o puede estar laminado sobre la capa de resina de fijación con una capa adhesiva formada por un adhesivo entre ambos.

El soporte sirve de sustrato para sostener la resina de fijación sobre el mismo. El soporte puede diseñarse según sea apropiado en virtud del uso, la resistencia, la flexibilidad y similares requeridos para el material retrorreflectante. Los

ejemplos de materiales de soporte incluyen fibras naturales tales como pulpa; resinas tales como poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) y poli(naftalato de etileno); y metales. Aunque la forma del soporte no está limitada, dicho soporte puede tener la forma de una lámina tal como un tejido de punto, una tela no tejida, una película o papel; fibras; o cordones, por ejemplo.

Rendimiento y usos

El material retrorreflectante de la presente invención muestra una alta luminancia reflectante para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° y tiene un excelente rendimiento retrorreflectante para grandes ángulos de incidencia. El rendimiento retrorreflectante del material retrorreflectante de la presente invención es tal que dicho rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° es de 100 cd/lx y m^2 o más, preferiblemente de 150 cd/lx y m^2 o más, más preferiblemente de 180 a 300 cd/lx y m^2 y de manera particularmente preferible de 200 a 300 cd/lx y m^2. Según se usa en la presente memoria, el rendimiento retrorreflectante (cd/lx y m^2) para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° se refiere a un valor medido para un ángulo de incidencia de 60° y un ángulo de observación de 0,2°, de acuerdo con el método definido en la norma JIS Z9117 (2010). Un material retrorreflectante, cuando se encuentra unido a una tela, por ejemplo, se curva a lo largo del contorno del cuerpo del usuario. Así pues, los materiales retrorreflectantes de la técnica convencional tienen el problema de que cuando se encuentran unidos a prendas de vestir, no pueden reflejar la luz en las secciones curvadas y tienen una porción reducida de secciones donde la luz se retrorrefleja suficientemente. Por el contrario, el material retrorreflectante de la presente invención, que tiene un excelente rendimiento retrorreflectante para grandes ángulos de incidencia, muestra propiedades retrorreflectantes mejoradas en secciones curvadas. En particular, dado que el rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° es de 100 cd/lx y m^2 o más, las propiedades retrorreflectantes en las secciones curvadas son extremadamente buenas, de tal manera que cuando el material retrorreflectante se encuentra unido a una tela, la cantidad de porciones donde la luz se retrorrefleja suficientemente aumenta, lo que es preferible.

El material retrorreflectante de la presente invención puede aplicarse no solo en indumentaria, señalización vial y similares, sino también en una diversidad de usos. Por ejemplo, el material retrorreflectante de la presente invención puede usarse para aplicaciones de sensores fotoeléctricos de tipo retrorreflectante, aplicaciones de paneles táctiles y similares. Específicamente, el material retrorreflectante de la presente invención puede usarse para ampliar el ángulo de operación (ángulo direccional) de un sensor fotoeléctrico de tipo retrorreflectante. En este caso, pueden conseguirse efectos no logrados hasta ahora por materiales retrorreflectantes convencionales, por ejemplo, puede reducirse el número de reflectores formados por el material retrorreflectante que se instalan en una línea de producción. El material retrorreflectante de la presente invención puede usarse también para aplicaciones de paneles táctiles, particularmente paneles táctiles del tipo de detección retrorreflectante de infrarrojos. En este caso, el material retrorreflectante de la presente invención se adapta mejor a las pantallas modernas de gran factor de forma.

Método de producción

Aunque el método para producir el material retrorreflectante de la presente invención no está limitado, siempre que pueda producir el material retrorreflectante con las características descritas anteriormente, el método puede incluir, por ejemplo, las siguientes etapas 1 a 6:

etapa 1: calentar un soporte separable en el que se lamina una película termoplástica sobre una película básica a una temperatura no inferior al punto de ablandamiento de la película termoplástica para ablandar dicha película termoplástica;

etapa 2: antes, simultáneamente o después de la etapa 1, dispersar microesferas transparentes sobre la película termoplástica del soporte separable y enfriar el material resultante para curar la película termoplástica en el momento en que del 53 al 70 % del diámetro de las microesferas transparentes ha quedado insertado en la película termoplástica ablandada, para obtener un soporte separable en el que están insertadas las microesferas transparentes;

etapa 3: formar opcionalmente una capa de resina transparente aplicando una resina que forma dicha capa de resina transparente sobre la superficie con las microesferas transparentes del soporte separable en el que están insertadas dichas microesferas transparentes;

etapa 4: laminar una capa reflectante sobre la superficie con las microesferas transparentes del soporte separable en el que están insertadas dichas microesferas transparentes, o sobre la capa de resina transparente;

etapa 5: laminar una capa de resina de fijación sobre la capa reflectante aplicando una resina formadora de la capa de resina de fijación; y

etapa 6: unir la capa de resina de fijación con un soporte después de retirar el soporte separable o retirar el soporte separable después de unir la capa de resina de fijación con el soporte.

Aunque la película básica del soporte separable usada en la etapa 1 no está limitada, siempre que pueda retener su forma de manera estable a la temperatura de ablandamiento de la película termoplástica, los ejemplos de dicha película básica incluyen películas de poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(naftalato de etileno). Como

película termoplástica del soporte separable usada 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 resinas poliolefínicas tales como polietileno y polipropileno. El espesor de la película termoplástica del soporte separable usada en la etapa 1 puede establecerse dependiendo del tamaño medio de partícula de las microesferas transparentes.

En la segunda etapa, las microesferas transparentes se insertan en la película termoplástica dejando sedimentar por gravedad dichas microesferas transparentes colocadas sobre la película termoplástica en un estado ablandado. Por tanto, en la primera etapa debe considerarse el tamaño y la densidad de las microesferas transparentes, así como la densidad y el espesor de la película termoplástica, por ejemplo, y después, en la segunda etapa, puede controlarse el grado de ablandamiento de la película termoplástica para que del 53 al 70 % del diámetro de las microesferas transparentes se incorpore en la película termoplástica ajustando apropiadamente la temperatura de calentamiento y el tiempo de ablandamiento.

Por ejemplo, cuando se usan perlas de vidrio transparentes con un índice de refracción de 1,9 a 2,1 y un tamaño medio de partícula de 50 a 100 µm como microesferas transparentes, una película de poliéster como película básica del soporte separable y una película de polietileno como película termoplástica del soporte separable, la película termoplástica puede ablandarse por calentamiento en la primera etapa con la temperatura de calentamiento ajustada preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 230 °C y más preferiblemente de 180 °C a 220 °C y el tiempo de calentamiento ajustado en el intervalo de 2 a 3 minutos. Esto facilita la inserción del 53 al 70 % del diámetro de las microesferas transparentes en la película termoplástica en la segunda etapa. En el caso descrito anteriormente, si se lleva a cabo el tratamiento térmico, por ejemplo, a una temperatura de 150 °C o inferior durante 2 a 3 minutos en la primera etapa, la relación de inserción de las microesferas transparentes en la película termoplástica tiende a ser inferior al 53 %. En particular, cuando se usan perlas de vidrio transparentes con un índice de refracción de 1,9 a 2,1 y un tamaño medio de partícula de 75 a 90 µm como microesferas transparentes, una película de poliéster como película básica del soporte separable y una película de polietileno como película termoplástica del soporte separable, la película termoplástica puede ablandarse por calentamiento en la primera etapa con la temperatura de calentamiento ajustada preferiblemente en el intervalo de temperaturas de 190 °C a 220 °C y el tiempo de calentamiento ajustado en el intervalo de 2 a 3 minutos.

Cuando se usan perlas de vidrio transparentes con un índice de refracción de 1,9 a 2,1 y un tamaño medio de partícula de 50 a 100 µm como microesferas transparentes y una película de polietileno de baja densidad como película termoplástica del soporte separable, el calentamiento en la primera etapa puede llevarse a cabo a una temperatura de 150 °C a 230 °C y preferiblemente de 180 °C a 220 °. Esto facilita la sedimentación por gravedad de las microesferas transparentes en un corto periodo de tiempo en la segunda etapa, en comparación con el caso en que se usa una película de polietileno con una densidad mayor que la del polietileno de baja densidad. Esto es probablemente ventajoso en una operación continua, por ejemplo. Además, en el caso descrito anteriormente, el espesor de la película de polietileno de baja densidad puede ajustarse para que la relación de inserción de las microesferas transparentes sea del 53 al 70 % hundiendo las microesferas transparentes anteriormente descritas hasta la interfaz de la película de poliéster. Esto facilita la consecución de una relación de inserción uniforme de las correspondientes microesferas transparentes.

Las etapas tercera y cuarta se realizan a continuación de la segunda etapa, después de que la película termoplástica haya vuelto al estado curado enfriándola o dejándola enfriar.

La tercera etapa se lleva a cabo cuando se proporciona la capa de resina transparente entre las microesferas transparentes y la capa reflectante. La resina que forma la capa de resina transparente puede aplicarse a la superficie con las microesferas transparentes usando un método de recubrimiento con resina conocido.

En la cuarta etapa, la capa reflectante puede formarse usando un método conocido de formación de películas metálicas tal como deposición de vapor, pulverización, deposición química de vapor o chapado. La deposición de vapor puede preferirse como método de formación de la capa reflectante.

En la quinta etapa, la resina que forma la capa de resina de fijación puede aplicarse sobre la capa reflectante usando un método de recubrimiento con resina conocido.

En la sexta etapa, el método de unión de la capa de resina de fijación al soporte no está limitada y puede ser un método de laminación conocido.

Ejemplos

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

Debe señalarse que el tamaño medio de partícula de las perlas de vidrio transparentes usadas en los ejemplos de ensayo siguientes representa un valor obtenido midiendo el diámetro máximo de cada microesfera transparente para 30 microesferas transparentes con un microscopio (nombre comercial: Digital Microscope VHX-1000; Keyence Corporation) ajustado a 500 aumentos y calculando la media de los valores obtenidos. Además, en los ejemplos de ensayo siguientes, la relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes representa un valor obtenido de

acuerdo con la ecuación mostrada anteriormente, observando 30 o más microesferas transparentes insertadas en el material retrorreflectante con un microscopio (nombre comercial: Digital Microscope VHX-1000; Keyence Corporation) y midiendo las alturas de las perlas de vidrio transparentes expuestas al aire.

Ejemplo de ensayo 1

1. Producción de material retrorreflectante

Ejemplo 1

Se usó un soporte separable hecho de una película de polietileno de 40 µm de espesor laminado sobre una película de poliéster de 75 µm de espesor y dicho soporte separable se calentó a 200 °C durante 2 minutos para fundir la película de polietileno. En este estado, se dispersaron perlas de vidrio transparentes con un tamaño medio de partícula de 79 µm y un índice de refracción de 1,93 como microesferas transparentes, en una cantidad de 150 a 180 perlas de vidrio transparentes/mm^2, sobre sustancialmente una superficie, y el material resultante se dejó enfriar para curar la película de polietileno. A continuación, se depositó aluminio por el método de deposición de vapor sobre la superficie con las perlas de vidrio transparentes del soporte separable, con lo que se formó una capa reflectante de 70 nm (700 Å) de espesor. Posteriormente, se aplicó poli(tereftalato de etileno) (en adelante abreviado a veces como PET) sobre la capa reflectante para así formar una capa de resina de fijación. Seguidamente, se unió una tela de tafetán de poliéster y algodón usada como soporte a la capa de resina de fijación usando una prensa en caliente a 130 °C y después se retiró el soporte separable.

De este modo, se obtuvo secuencialmente un material retrorreflectante que incluía la tela de tafetán de poliéster y algodón (soporte) / PET (capa de resina de fijación) / la película de aluminio (capa reflectante) / las perlas de vidrio transparentes. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes en el material retrorreflectante se midió y resultó ser del 54 %.

Ejemplo 2

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 190 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 56 %.

Ejemplo 3

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 200 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 57 %.

Ejemplo 4

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 210 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 64 %.

Ejemplo 5

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 220 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 66 %.

Ejemplo comparativo 1

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 160 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 31 %.

Ejemplo comparativo 2

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 180 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 45 %.

Ejemplo comparativo 3

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque la película de polietileno se calentó a 220 °C durante 6 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 80 %.

2. Evaluación del rendimiento retrorreflectante de los materiales retrorreflectantes

Se evaluó el rendimiento retrorreflectante de cada uno de los materiales retrorreflectantes para ángulos de incidencia en el intervalo de 5 a 60°. El rendimiento retrorreflectante se evaluó de acuerdo con el método definido en la norma JIS Z9117 (2011). Específicamente, la evaluación se llevó a cabo en las condiciones siguientes.

2-1. Muestras

Los materiales retrorreflectantes se cortaron en fragmentos de 70 mm de ancho y 150 mm de largo. Cada una de las piezas cortadas del material retrorreflectante se unió a una placa de aluminio A5052P de 70 mm de ancho, 150 mm de largo y 0,5 mm de espesor (denominada en adelante placa de aluminio) mediante una cinta adhesiva de doble cara, de tal modo que la superficie de la tela de tafetán de poliéster y algodón (soporte) de cada fragmento de material retrorreflectante pasó a ser la superficie de unión. De esta manera se obtuvieron las muestras. El número de muestras por cada material retrorreflectante fue de seis. Las muestras resultantes se dejaron reposar en una cámara controlada a una temperatura de 23 ± 2 °C y una humedad relativa del 50 ± 15 %. Las muestras preparadas para cada material retrorreflectante se alinearon seguidamente para conseguir una superficie de 420 mm × 150 mm.

2-2. Aparato de ensayo

Se usó un aparato de ensayo equipado con un proyector con un puerto de emisión de 3,4 mm de diámetro y un receptor de luz (nombre comercial: BM-5A; Topcon Positioning Systems, Inc.) y la distancia desde la superficie de la lente del proyector a la superficie de cada muestra, así como la distancia desde la superficie de la muestra al receptor de luz se ajustó a 15 m. Como fuente luminosa del proyector se usó un iluminante estándar A. El receptor de luz usado tenía una característica de sensibilidad espectral relativa a la región visible aproximada a la eficiencia luminosa espectral estándar y en caso necesario se llevó a cabo una corrección de color.

2-3. Ángulo de observación, ángulo de incidencia y medición

Se estableció un ángulo de observación de 0,2° y un ángulo de incidencia de 5°, 20°, 30°, 40°, 50° y 60°, teniendo en cuenta que la dirección de las agujas del reloj se definió como positiva. Se midió el rendimiento retrorreflectante (cd/lx y m^2) para cada ángulo de incidencia.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1. Estos resultados confirman que los materiales retrorreflectantes según los ejemplos 1 a 5 muestran un rendimiento retrorreflectante para luz incidente con grandes ángulos de incidencia notablemente mayor que el de los materiales retrorreflectantes según los ejemplos comparativos 1 a 3, y que estos materiales retrorreflectantes también tienen un rendimiento retrorreflectante mejorado para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°.

Tabla 1

Rendimiento retrorreflectante (ángulo de observación: 0,2°; cd/lx y m^2)

		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. comp. 3
Relación de exposición (%) de las perlas de vidrio transparentes		31	45	54	56	57	64	66	80
Ángulo de incidencia	5°	648	635	589	621	527	599	624	539
	20°	535	637	597	625	524	607	624	480
	30°	341	634	595	619	517	599	616	410
	40°	166	551	559	572	510	567	579	314
	50°	82	312	399	428	415	437	434	170
	60°	29	98	170	197	212	212	190	50

Ejemplo de ensayo 2

1. Producción de materiales retrorreflectantes

Ejemplo 6

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque se usaron perlas de vidrio transparentes con un tamaño medio de partícula de 65 µm y un índice de refracción de 1,93, y porque la película de polietileno se calentó a 180 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio

transparentes del material retrorreflectante fue del 59 %.

Ejemplo 7

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 6, excepto porque la película de polietileno se calentó a 190 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 66 %.

Ejemplo 8

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 6, excepto porque la película de polietileno se calentó a 210 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 69 %.

Ejemplo 9

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 6, excepto porque la película de polietileno se calentó a 220 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 70 %.

Ejemplo comparativo 4

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 6, excepto porque la película de polietileno se calentó a 160 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 52 %.

Ejemplo comparativo 5

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 6, excepto porque la película de polietileno se calentó a 220 °C durante 6 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 75 %.

2. Evaluación del rendimiento retrorreflectante de los materiales retrorreflectantes

El rendimiento retrorreflectante de todos los materiales retrorreflectantes se evaluó usando el mismo método que en el ejemplo de ensayo 1 anterior. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2. Estos resultados confirman que los materiales retrorreflectantes según los ejemplos 7 a 9 muestran un rendimiento retrorreflectante para luz incidente con grandes ángulos de incidencia notablemente mayor que el de los materiales retrorreflectantes según los ejemplos comparativos 4 y 5, y que estos materiales retrorreflectantes también tienen un rendimiento retrorreflectante mejorado para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°.

Tabla 2

Rendimiento retrorreflectante (ángulo de observación: 0,2°; cd/lx y m^2)

		Ej. comp. 4	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. comp. 5
Relación de exposición (%) de las perlas de vidrio transparentes		52	59	66	69	70	75
Ángulo de incidencia	5°	503	515	512	509	507	461
	20°	505	531	507	501	491	418
	30°	495	525	500	481	467	370
	40°	431	464	449	428	408	285
	50°	261	285	306	300	272	154
	60°	85	138	128	121	113	42

Ejemplo de ensayo 3

1. Producción de materiales retrorreflectantes

Ejemplo 10

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto porque se usaron perlas de vidrio transparentes con un tamaño medio de partícula de 56 µm y un índice de refracción de 1,93, y porque la película de polietileno se calentó a 180 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 53 %.

Ejemplo 11

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 10, excepto porque la película de polietileno se calentó a 200 °C durante 2 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 61 %.

Ejemplo 12

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 10, excepto porque la película de polietileno se calentó a 200 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 64 %.

Ejemplo 13

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 10, excepto porque la película de polietileno se calentó a 220 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 70 %.

Ejemplo comparativo 6

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 10, excepto porque la película de polietileno se calentó a 160 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 51 %.

Ejemplo comparativo 7

Se produjo un material retrorreflectante en las mismas condiciones que las del ejemplo 10, excepto porque la película de polietileno se calentó a 220 °C durante 3 minutos. La relación de exposición de las perlas de vidrio transparentes del material retrorreflectante fue del 72 %.

2. Evaluación del rendimiento retrorreflectante de los materiales retrorreflectantes

El rendimiento retrorreflectante de todos los materiales retrorreflectantes se evaluó usando el mismo método que en el ejemplo de ensayo 1 anterior. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3. Estos resultados también confirman que los materiales retrorreflectantes según los ejemplos 10 a 13 muestran un rendimiento retrorreflectante para luz incidente con grandes ángulos de incidencia notablemente mayor que el de los materiales retrorreflectantes según los ejemplos comparativos 6 y 7, y que estos materiales retrorreflectantes también tienen un rendimiento retrorreflectante mejorado para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°.

Tabla 3

Rendimiento retrorreflectante (ángulo de observación: 0,2°; cd/lx y m^2)

		Ej. comp. 6	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. comp. 7
Relación de exposición (%) de las perlas de vidrio transparentes		51	53	61	64	70	72
Ángulo de incidencia	5°	442	388	405	438	317	466
	20°	449	409	412	441	325	421
	30°	456	403	511	443	324	376
	40°	385	348	390	418	312	310
	50°	209	279	307	282	239	189
	60°	58	124	146	103	100	57

Consideración general

La figura 3 muestra un resumen de los resultados de la evaluación del rendimiento retrorreflectante para un ángulo de incidencia de 60°, entre los resultados obtenidos en los ejemplos de ensayo 1 a 3. Como se deduce de la figura 3 y las tablas 1 a 3, cuando la relación de exposición de las microesferas transparentes insertadas en el material retrorreflectante fue del 53 al 70 %, el rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia resultó ser notablemente elevado. En particular, cuando la relación de exposición de las microesferas transparentes fue del 53 % (ejemplo 10), el rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60° resultó ser notablemente mayor que cuando la relación de exposición fue del 51 % (ejemplo comparativo 6). Esto confirma que lo crítico, con respecto al rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia, es establecer la relación de exposición de las microesferas transparentes en el 53 % o más. Además, cuando la relación

de exposición de las microesferas transparentes fue del 70 % (ejemplos 9 y 13), el rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un ángulo de 60° resultó ser notablemente mayor que cuando la relación de exposición fue del 75 % (ejemplo comparativo 5) y del 72 % (ejemplo comparativo 7). Esto también confirma que lo crítico, con respecto al rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia, es también establecer la relación de exposición de las microesferas transparentes en el 70 % o menos. Los resultados obtenidos en los ejemplos de ensayo 1 a 3 también demostraron que cuando la relación de exposición de las microesferas transparentes fue del 56 al 66 % (ejemplos 2 a 7, 11 y 12), en particular cuando la relación de exposición fue del 57 al 64 % (ejemplos 3, 4, 11 y 12), el rendimiento retrorreflectante para luz incidente con un gran ángulo de incidencia fue notablemente elevado.

Lista de números de referencia

1 Soporte

2 Capa de resina de fijación

3 Capa reflectante

4 Microesferas transparentes

5 Capa de resina transparente

REIVINDICACIONES

1. Un material retrorreflectante que comprende:

una capa de resina de fijación;

microesferas transparentes insertadas en la capa de resina de fijación; y

una capa reflectante proporcionada entre las microesferas transparentes y la capa de resina de fijación,

en donde la capa reflectante está formada por un metal, las microesferas transparentes tienen un índice de refracción de 1,8 a 2,2 y las microesferas transparentes están expuestas al aire con una relación de exposición del 53 al 70 %,

en donde el material retrorreflectante tiene un rendimiento retrorreflectante de 100 cd/lx y m^2 o más para luz incidente con un ángulo de incidencia de 60°, según se mide con un ángulo de observación de 0,2°, de acuerdo con un método definido en la norma JIS Z9117 (2010).

2. El material retrorreflectante según la reivindicación 1, en donde las microesferas transparentes tienen un tamaño medio de partícula de 30 a 200 µm.

3. El material retrorreflectante según la reivindicación 1 o 2, en donde las microesferas transparentes tienen un tamaño medio de partícula de 40 a 120 µm.

4. El material retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las microesferas transparentes están insertadas en contacto con una superficie de la capa reflectante.

5. El material retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde se proporciona una capa de resina transparente entre las microesferas transparentes y la capa reflectante.

6. El material retrorreflectante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además incluye un soporte, en donde la capa de resina de fijación está sostenida por el soporte.

FIGURA 1

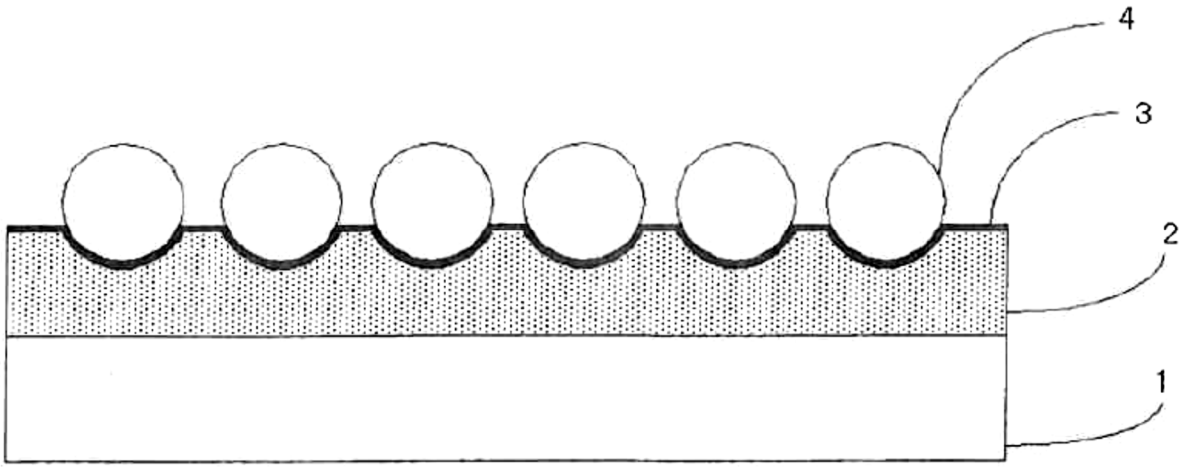


FIGURA 2

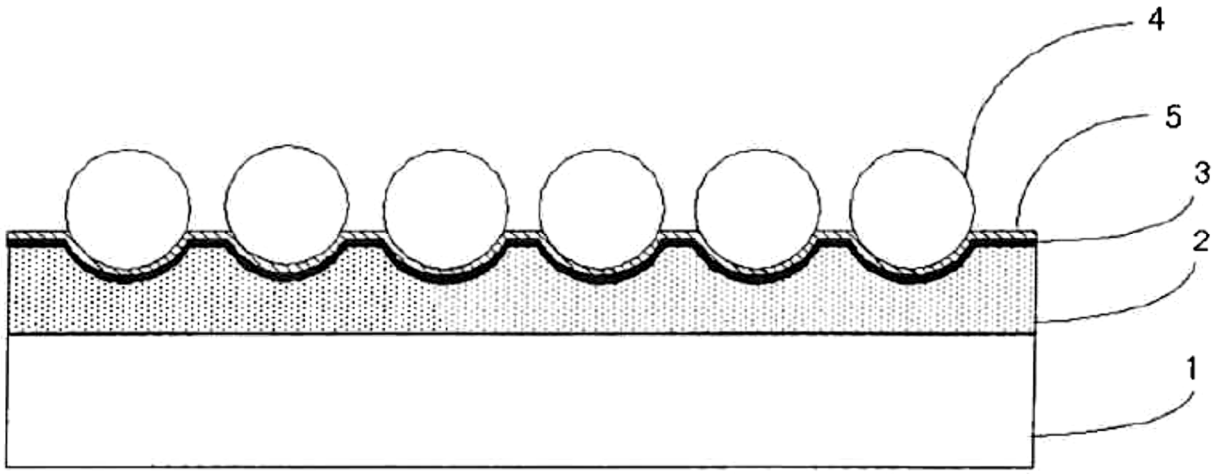
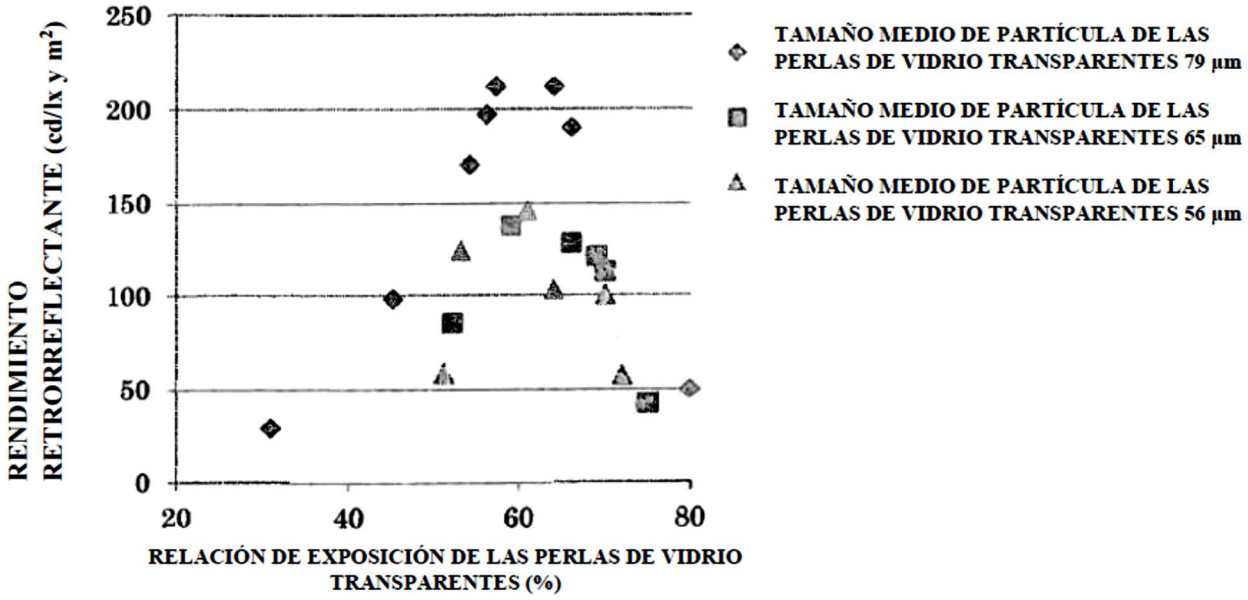


FIGURA 3


RENDIMIENTO RETRORREFLECTANTE (cd/lx y m²)
250
200
150
100
50
0
20
40
60
80
RELACIÓN DE EXPOSICIÓN DE LAS PERLAS DE VIDRIO TRANSPARENTES (%)
TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA DE LAS PERLAS DE VIDRIO TRANSPARENTES 79 µm
TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA DE LAS PERLAS DE VIDRIO TRANSPARENTES 65 µm
TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA DE LAS PERLAS DE VIDRIO TRANSPARENTES 56 µm