

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 124**

51 Int. Cl.:

G02B 5/128 (2006.01)

B32B 5/16 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2006** **E 06713931 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012** **EP 1860468**

54 Título: **Revestimiento retrorreflectante**

30 Prioridad:

10.02.2005 JP 2005035231

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

14.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NOMURA, FUTOSHI;
MIMURA, IKUO y
NAKAZAWA, HIROKI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 403 124 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

Revestimiento retrorreflectante

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un revestimiento retrorreflectante que tiene una construcción novedosa y presenta un efecto a prueba de modificaciones.

Más específicamente, la invención se refiere a un revestimiento retrorreflectante de tipo de de lentes incluidas que, como se ilustra, por ejemplo, en la Fig. 4, comprende al menos un gran número de microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2), formada por resina transmisora de la luz, que contiene las perlas de vidrio (3), una capa reflectante especular (6), que refleja la luz incidente, y al menos una capa de una capa de enfoque (4) formada por resina transmisora de la luz, que se proporciona entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), que se caracteriza porque tiene una capa de adhesivo (7) dispuesta bajo la capa reflectante especular (6) del revestimiento retrorreflectante de manera que se puede pegar sobre un sustrato (8) por la capa de adhesivo (7), y un intento de despegar el revestimiento retrorreflectante del sustrato (8) produce el despegado interlaminar de la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2), y/o la destrucción de la capa de enfoque (4), mediante lo cual se daña o se destruye la retrorreflectancia del revestimiento, en el que la resina que constituye la capa de enfoque (4) es resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o una mezcla de dos o más de estas resinas.

La invención se refiere además al revestimiento retrorreflectante definido anteriormente que, como se ilustra, por ejemplo, en la Fig. 11, comprende un gran número de microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) formada por resina transmisora de la luz que contiene las perlas de vidrio (3), una capa de reflexión especular (6) que refleja la luz incidente, y una capa de enfoque transmisora de la luz (4) que se proporciona entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), estando el revestimiento pegado sobre un sustrato (8) por una capa de adhesivo (7) proporcionada bajo el revestimiento reflectante especular (6), en el que la capa de enfoque (4) se compone al menos de dos capas de enfoque (4a, 4b, etc.), estando al menos una de las capas que no está en contacto con las perlas de vidrio (3) ni con la capa de retención (2) de compuesto que contiene silicio, y que está construido de manera que un intento de despegar el revestimiento retrorreflectante del sustrato provoca la deslaminación entre la capa de enfoque que contiene el compuesto que contiene silicio y una capa en contacto con la misma y/o la destrucción de al menos una capa que contiene el compuesto que contiene silicio, mediante lo cual se daña o se destruye la capacidad retrorreflectante del revestimiento.

30 La invención también se refiere a un revestimiento retrorreflectante que presenta un efecto a prueba de modificaciones útil para señales tales como señales de tráfico y señales de construcción; placas de matrícula de vehículos tales como automóviles o motocicletas; materiales de seguridad tales como ropa y chalecos salvavidas; marcas de tableros de anuncios; diversos tipos de etiquetas adhesivas de certificación; placas reflectantes usadas para detectores reflectantes de luz visible, luz láser o luz infrarroja; y similares.

35 Específicamente, la invención tiene por objetivo el suministro de un revestimiento retrorreflectante útil en diversos tipos de etiquetas adhesivas de certificación, de manera que, cuando el revestimiento retrorreflectante, una vez adherido al sustrato, se despegue con el propósito de usarlo en un otro lugar diferente, la capa de enfoque proporcionada en el revestimiento se separa de las perlas de vidrio, haciendo que el revestimiento pierda su capacidad retrorreflectante, imposibilitando, por tanto, dar al revestimiento cualquier otro uso (de aquí en adelante, este efecto se conoce como efecto a prueba de modificaciones o efecto a prueba de redespegado). La capa de enfoque se compone de una resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o una mezcla de las mismas.

45 Más específicamente, la invención tiene por objetivo el suministro de un revestimiento retrorreflectante que se puede usar en pegatinas de tipo reflectante que pueden mantener de manera estable el efecto a prueba de modificaciones, resistiendo un uso prolongado a altas temperaturas.

Antecedentes de la técnica

De aquí en adelante, se presenta una lista de las referencias de la técnica anterior a la presente invención que han llegado a conocimiento de los presentes inventores como las referencias de patente 1-11 y se describen esas referencias detalladamente.

50 [Referencia de patente 1] EP0102818A2

(Referencia de patente 2) Patente JP n.º 3.224.040

(Referencia de patente 3) WO97/30363

(Referencia de patente 4) JP2000-265012A

(Referencia de patente 5) WO99/55791

(Referencia de patente 6) WO97-44769

(Referencia de patente 7) JP2003-29012A

5 (Referencia de patente 8) WO01/02883

(Referencia de patente 9) EP1225554A1

(Referencia de patente 10) EP 1 666 925

(Referencia de patente 11) JP 2000-298206

10 Los revestimientos retrorreflectantes que reflejan la luz incidente hacia la fuente luminosa son muy conocidos hasta la fecha, y se han usado ampliamente en los campos de aplicación descritos anteriormente, en los que se usa su retrorreflectancia. En particular, recientemente, está aumentando el uso de revestimientos retrorreflectantes para los diversos tipos de etiquetas adhesivas de certificación.

15 El revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas que usa perlas de vidrio de tamaño micrométrico y que tiene una capa reflectante especular es muy conocido entre tales revestimientos retrorreflectantes. Por ejemplo, en el documento EP0 102 818 A2 (Referencia de patente 1) concedida a Belisle, se describe un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas.

20 La construcción de tal revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas comprende, como se ilustra en la Fig. 1, una capa superficial (1), perlas de vidrio no continuas (3), una capa de retención (2) que contiene las perlas de vidrio (3), una capa reflectante especular (6) que refleja la luz incidente, una sola capa de enfoque (4), que se proporciona entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), y una capa de aglutinante (7).

25 Como resinas para fabricar la capa superficial (1) y la capa de retención (2), hasta la fecha, se han usado resina acrílica, resina de polietilenteraftalato, otra resina de poliéster, resina de butiral, resina de cloruro de vinilo, resina de uretano, resina alquídica, resina que contiene flúor y similares. Para los usos que requieren maleabilidad, tales como materiales de seguridad, incluyendo ropa y chalecos salvavidas, se usan resinas flexibles que tienen un alargamiento a la rotura de al menos un 40 % cuando se procesan en revestimientos, por ejemplo, resina de cloruro de vinilo, resina de uretano o similares, pero las resinas tienen los defectos de tener una resistencia a la intemperie y una durabilidad relativamente bajas.

30 Por otra parte, para los usos que requieren durabilidad tales como señales, incluyendo señales de tráfico y señales de construcción, y placas de matrícula para vehículos tales como automóviles y motocicletas, se prefieren la resina acrílica, resina alquídica, resina de poliéster o similares. Tales resinas, que muestran una alta durabilidad, sin embargo, carecen prácticamente de maleabilidad, y se usan para fabricar revestimientos retrorreflectantes cuya alargamiento a la rotura no es superior al 36 %.

35 También como resinas usadas para la capa de enfoque (4), se usan resina acrílica, resina de poliéster, resina de butiral, resina de acetal, resina alquídica y similares. Estas resinas muestran una buena adhesión a la capa de retención (2) o la capa reflectante especular (6), y proporcionan mejores resistencia a la intemperie y durabilidad al revestimiento retrorreflectante. En un revestimiento retrorreflectante en el que se usa tal resina para la capa de enfoque (4), normalmente, no se produce el despegado entre las capas que constituyen el revestimiento.

40 También se conoce un revestimiento retrorreflectante en el que la capa de enfoque (4) es de dos capas. La patente JP3224040 (Referencia de Patente 2) concedida a Fujino *et al.*, describe, como se ilustra en la Fig. 2, un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas que tiene simultáneamente dos capas de enfoque (4a) y (4b). Aunque ambas capas son de resina acrílica, se usan resinas acrílicas de diferentes estructuras.

Por otra parte, se han hecho diversas propuestas para conferir el efecto a prueba de modificaciones al revestimiento de resina destinado a un uso en etiquetas adhesivas de certificación y similares.

45 La patente JP2000-265012A concedida a Nishijima (referencia de patente 4) describe una película para etiquetas de identificación de polímero de olefina cíclica. La referencia indica que la película puede ser una película de múltiples capas que comprende al menos una capa de resina que es de polímero de olefina cíclica. Debido a que esta película para etiquetas de identificación se distingue por su facilidad para romperse, cuando se usa en una etiqueta de identificación, la etiqueta se rompe fácilmente al aplicar externamente una fuerza, mostrando un efecto de evitar otro uso. Una vez más, debido a que esta película para etiquetas de identificación es fácilmente soluble en muchos disolventes orgánicos, las indicaciones que figuran sobre las etiquetas de identificación no se pueden modificar con

50

tales disolventes, propiedad que también es útil para evitar modificaciones. Además, debido a que las etiquetas de identificación adheridas a objetos o partes se pueden disolver completamente con los disolventes, se pueden reciclar con facilidad. La referencia 4 usa la facilidad de ruptura del revestimiento, pero en ninguna parte se refiere a una tecnología que pruebe la modificación facilitando la separación interlaminar entre capas adyacentes. Por otra parte, tampoco hay ninguna descripción relativa a la retrorreflectancia de esta película para etiquetas de identificación, ni relativa al daño o a la pérdida de retrorreflectancia de un revestimiento retrorreflectante por la separación de las perlas de vidrio de la capa de enfoque cuando el revestimiento se despegar para modificarlo o darle otro uso. Además, el polímero de olefina cíclica es muy cristalino y carece de transparencia, lo que hace que no sea apto para su uso como una capa de enfoque.

También se han hecho diversas propuestas para prevenir la modificación del revestimiento retrorreflectante. Las patentes WO97/30363 concedido a Faykish *et al.* (Referencia de patente 3), WO99/55791 concedida a Jung *et al.* (Referencia de patente 5) y WO97/44769 concedida a Cleckel *et al.* (Referencia de patente 6) revelan revestimientos retrorreflectantes a prueba de modificaciones que tienen una capa retrorreflectante. Los revestimientos retrorreflectantes a prueba de modificaciones descritos en estas referencias, sin embargo, se proporcionan con su capa a prueba de modificaciones independientemente de la capa retrorreflectante. Por consiguiente, la capa que tiene la función retrorreflectante puede permanecer intacta cuando los revestimientos fallan (se despegan) en su capa rompible (capa despegable), permitiendo en ocasiones volver a usar la capa retrorreflectante.

La patente JP2003-29012A concedida a Wada *et al.* (Referencia de patente 7) describe un retrorreflector caracterizado porque comprende una capa de sustrato reflectante, una capa estirable que se puede estirar paralelamente a la capa de sustrato y micropérlas transparentes dispuestas en frente de la capa de sustrato reflectante. Sin embargo, este retrorreflector está diseñado para perder su retrorreflectancia por el efecto de la capa estirable. La referencia no contiene ninguna revelación sobre una capa fácilmente rompible ni el efecto a prueba de modificaciones de la lámina dura cuya elongación a la rotura no es mayor del 36 %.

La patente WO01/02883 concedida a Bacon (Referencia de patente 8) se refiere al suministro de un nuevo revestimiento retrorreflectante extraíble en el que una capa de adhesivo, que está adyacente a una capa reflectante del revestimiento retrorreflectante, contiene un agente de acoplamiento organofuncional. Sin embargo, según la tecnología descrita en esta referencia, la capa reflectante se queda en el lado de las micropérlas de vidrio al retirar el revestimiento para conservar su retrorreflectancia. Por lo tanto, el revestimiento se puede reusar cuando se lamina de nuevo una capa de adhesivo, lo que no es deseable desde el punto de vista de la prevención de modificaciones.

Petra *et al.* revelan en el documento EP1225554A1 (Referencia de patente 9) un artículo indicador de modificaciones para fijarlo a la superficie de un sustrato que comprende (a) una lámina retrorreflectante y (b) una capa de adhesivo, en el que dicha lámina retrorreflectante comprende una capa reflectante, una capa extraíble no basada en silicona adyacente a dicha capa reflectante, y una capa de lentes sobre dicha capa extraíble y colocada en conexión óptica con dicha capa reflectante, para producir retrorreflectancia; y en el que el artículo presenta un fallo cohesivo entre capas en la capa extraíble de la lámina retrorreflectante cuando se intenta retirar el artículo de la superficie del sustrato (cf. Reivindicación 1).

En la patente de referencia 9, Petra *et al.* muestran como un ejemplo de realización preferida una capa extraíble (5) formada por un material seleccionado entre resina de poliéster, resina de poliácrlato y sus mezclas, pero no describen que la resina de poliéster o la resina de poliácrlato se distingan por su efecto a prueba de modificaciones. Su artículo, por lo tanto, no se diferencia en nada del revestimiento retrorreflectante que tiene una capa de enfoque de dos capas según lo descrito en la patente concedida a Fujino de la referencia de patente 2.

Las resinas de poliéster, las resinas de poliácrlato y sus mezclas mencionadas como ejemplos en Petra *et al.* contienen grupos polares tales como grupos éster en grandes cantidades en sus estructuras esqueléticas y, por lo tanto, tienen el defecto de que su adherencia aumenta con el tiempo o un tratamiento térmico, particularmente, a una capa reflectante especular de aluminio o similares.

Además, el sitio del fallo de la capa entre capas es la interfase de la capa reflectante (6) y la capa extraíble (5), y la capa de enfoque permanece en la capa de lentes (perlas de vidrio). La capa superficial se despegar de tal forma que puede recuperar la retrorreflectancia, por ejemplo, mediante la aplicación de pintura de aluminio, o el nuevo revestimiento o la deposición de plata o de aluminio en fase de vapor sobre la misma. Por lo tanto, el efecto a prueba de modificaciones del artículo no se puede considerar completo.

Es más, el alargamiento a la rotura de la lámina retrorreflectante según la invención anterior de Petra *et al.* es sustancialmente al menos del 40 %, y sólo se describe específicamente una en los ejemplos del 86 % correspondiente a una capa extraíble formada por resina de cloruro de vinilo. Por las razones anteriormente explicadas, tales resinas altamente maleables, por ejemplo, resina de cloruro de vinilo y resina de uretano, tienen el defecto de tener una resistencia a la intemperie y una durabilidad relativamente bajas, y los artículos reivindicados son inadecuados para usos que requieren una durabilidad, tales como señales incluyendo señales de tráfico y

señales de construcción, y placas de matrícula de vehículos, incluyendo automóviles y motocicletas.

El documento EP 1 666 925 A (Referencia de patente 10) describe un revestimiento retrorreflectante proporcionado con una capa destructiva que comprende al menos una capa superficial, una capa de elementos retrorreflectantes y una capa de adhesivo, caracterizado porque se proporciona al menos una capa destructiva entre las capas que constituyen el revestimiento retrorreflectante, porque la resina que constituye dicha capa destructiva es resina de poliolefina alicíclica o resina acrílica alicíclica; y porque cuando el revestimiento retrorreflectante, una vez pegado a un sustrato, se despegue del sustrato, el despegado tiene lugar en la interfase de la capa destructiva y la capa que está en contacto directo con la misma y/o mediante la destrucción de la capa destructiva.

El documento JP 2000-298206 (Referencia de patente 11) se refiere al problema de despegar fácilmente el papel extraíble usando una mezcla compuesta por un agente exfoliante de tipo no curado y un agente exfoliante de silicona de tipo curado o una mezcla compuesta por un agente exfoliante no de silicona de tipo curado como componente esencial en la formación de la composición del agente exfoliante de una capa de agente exfoliante. Como solución a este problema, la referencia describe que una composición de una capa de agente exfoliante del papel extraíble del procedimiento usado para la fijación mediante fijación térmica de perlas de vidrio está formada esencialmente por una mezcla compuesta por el agente exfoliante de tipo no curado y el agente exfoliante de silicona de tipo curado o el agente exfoliante de no silicona de tipo curado. En el caso del agente exfoliante de tipo no curado/agente exfoliante de silicona de tipo curado, la proporción en peso de los mismos varía de 98 a 30/2 a 70. En el caso del agente exfoliante de tipo no curado/agente exfoliante de no silicona de tipo curado, la proporción en peso de los mismos varía de 98 a 65/2 a 35. Como resultado de ello, las perlas de vidrio se fijan térmicamente de forma segura sobre el papel extraíble del procedimiento, las superficies de las perlas de vidrio están revestidas de una resina sintética y se confiere al papel extraíble del procedimiento propiedades que permiten que el papel extraíble del procedimiento se despegue fácilmente de las perlas de vidrio al despegar el papel extraíble del procedimiento en la fase de fijación.

Revelación de la invención

Varias etiquetas adhesivas de certificación que usan los anteriores revestimientos retrorreflectantes están encontrando una utilidad cada vez mayor, particularmente, como etiquetas reflectantes para pegarlas en vehículos, debido a su excelente visibilidad durante la noche.

Por ejemplo, en las etiquetas adhesivas denominadas terceras placas, se imprimen los mismos números de matrícula de los vehículos que figuran en sus placas de matrícula. Tal tercera placa se pega en el lado interior de una ventana del vehículo y es útil para evitar el robo de la placa de matrícula montada en el exterior del vehículo.

También está aumentando el uso del revestimiento retrorreflectante para las etiquetas adhesivas de "validación" que certifican el pago de impuestos, que también se pegan en el interior de la ventana del vehículo de manera similar a las terceras placas.

Además, también para otras utilidades distintas de los vehículos, el revestimiento retrorreflectante que tiene una estructura muy compleja es menos asequible y más difícil de falsificar en comparación con las pegatinas de papel normal o lámina de plástico o pegatinas con capa de holograma, y por esta razón a menudo se usan para las etiquetas adhesivas de certificación o similares.

Sin embargo, se están produciendo intentos de falsificación de etiquetas adhesivas de certificación usadas para tales fines, despegándolas de los lugares en los que estaban pegadas originariamente y empleándolas en otros usos, lo que plantea graves problemas.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un revestimiento retrorreflectante que, aunque presente todas sus excelentes propiedades inherentes, se pueda usar en etiquetas adhesivas de certificación que muestren un efecto a prueba de modificaciones o efecto a prueba de despegado, pues las pegatinas dejan rastros evidentes de haber sido despegadas, cuando se despegan de los sitios en los que una vez estuvieron pegadas.

Además, cuando una etiqueta adhesiva de certificación retrorreflectante como la anterior se coloca, por ejemplo, en una ventana de vidrio o en la carrocería de un vehículo, incluso cuando se proporciona con una capa a prueba de modificaciones, existe el problema de que la acción de dicha capa tiende a deteriorarse tras un largo uso, ya que está expuesta a la luz solar y a altas temperaturas. La presente invención tiene por objeto el suministro de un revestimiento retrorreflectante para su uso en pegatinas a prueba de modificaciones que sean resistentes a tal uso prolongado bajo altas temperaturas y que presenten un efecto estable a prueba de modificaciones.

Para las utilidades que requieren durabilidad tales como, por ejemplo, señales de tráfico o señales de construcción y placas de matrícula de vehículos, por ejemplo, de automóviles o motocicletas, se han usado, preferentemente, resina acrílica, resina alquídica, resina de poliéster y similares. Tales resinas de alta durabilidad carecen relativamente de maleabilidad, teniendo un alargamiento a la rotura no superior al 36 %. La presente invención puede proporcionar

revestimientos retrorreflectantes de resinas que tienen un alargamiento a la rotura no superior al 36 %, destacando en la resistencia a la intemperie y la durabilidad, y que presentan un efecto a prueba de modificaciones.

En primer lugar, se explica un revestimiento retrorreflectante que presenta un efecto a prueba de modificaciones, que tiene una nueva estructura según la primera realización de la presente invención.

- 5 Un ejemplo de estructura del revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas útil para la presente invención comprende una capa superficial, un gran número de microperlas de vidrio, una capa de retención para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular para reflejar la luz incidente, al menos una capa de la capa de enfoque que se proporciona entre las perlas de vidrio y la capa reflectante, y una capa de adhesivo. Cuando el revestimiento se va a usar para adherirlo a una superficie interior de vidrio o similar, la capa de adhesivo se puede
10 disponer en la capa superficial.

- Como resinas para constituir la capa superficial (1) y la capa de retención (2), preferentemente, se han usado resinas termoplásticas transmisoras de la luz tales como resina acrílica, resina metacrílica, resina de polietilenteraftalato y otra resina de poliéster, resina de butiral, resina de cloruro de vinilo, resina de uretano, resina alquídica, resina epoxi, resina de poliestireno, resina de viniléter, resina que contiene flúor y similares. Mientras que para los usos que
15 requieren maleabilidad, tales como objetos de seguridad como ropa y equipamiento de supervivencia, se han usado convenientemente resinas maleables cuyo revestimiento muestra un alargamiento a la rotura de al menos un 40 %, por ejemplo, resina de cloruro de vinilo, resina de uretano y similares, pero que tienen el defecto de tener una resistencia a la intemperie y una durabilidad relativamente bajas.

- Ejemplos de la resina útil para la capa de adhesivo (7) del revestimiento retrorreflectante de la presente invención incluyen resina acrílica, resina metacrílica, resina alquídica, resina de poliéster, resina de poliuretano, resina epoxi, resina derivada de silicona, caucho natural, caucho sintético y resina de viniléter, aunque las resinas útiles no se limitan a las mismas. Entre ellas, se prefiere particularmente la resina acrílica.

- Ejemplos de capa reflectante especular útiles para el revestimiento retrorreflectante de la presente invención incluyen aluminio, plata, níquel y cobre, aunque no se limitan a los mismos. Entre ellos, se prefiere particularmente el aluminio
25 debido a su aspecto de revestimiento luminoso.

- El revestimiento retrorreflectante según la presente invención es un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas que comprende al menos un gran número de microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2), de una resina transmisora de la luz, que retiene la perlas de vidrio (3), una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente y una capa de enfoque (4) que se compone de al menos una capa de resina transmisora de la luz, y está
30 dispuesta entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), estando el revestimiento caracterizado por la disposición de una capa de adhesivo (7) bajo la capa reflectante especular (6) del revestimiento retrorreflectante, de manera que el revestimiento está pegado sobre un sustrato (8) por la capa de adhesivo (7), y porque un intento de despegar el revestimiento del sustrato (8) provocando el despegado entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2), y/o la destrucción de la capa de enfoque (4), produce un daño o una pérdida
35 del rendimiento retrorreflectante, en el que la resina que constituye la capa de enfoque (4) es resina acrílica, excepto resina acrílica alicídica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster, o una mezcla de dos o más de éstas.

- El espesor de la capa de enfoque (4a) se puede seleccionar adecuadamente, pudiendo variar, por ejemplo, de 0,1 a 30 μm , preferentemente, de 0,1 a 10 μm . Cuando es inferior a 0,1 μm , su despegado se vuelve incompleto y no es deseable. Mientras que, cuando supera los 30 μm , el rendimiento retrorreflectante del revestimiento se puede
40 deteriorar o el despegado de la capa de enfoque puede tener lugar antes de pegarla a un sustrato, o durante su transporte o almacenamiento.

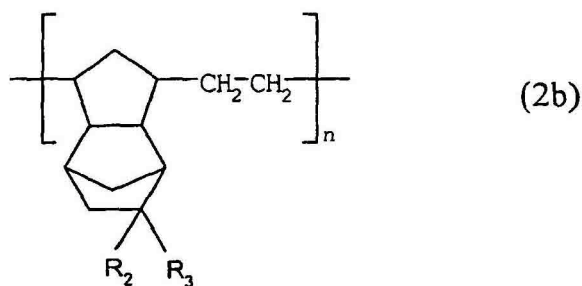
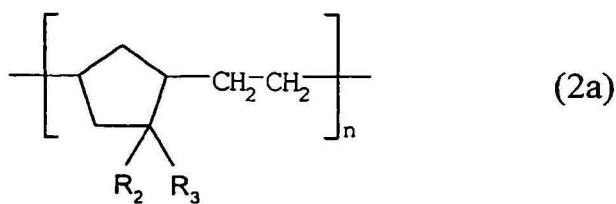
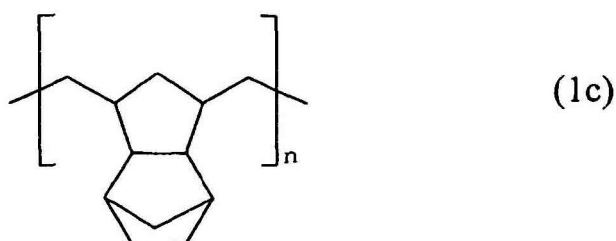
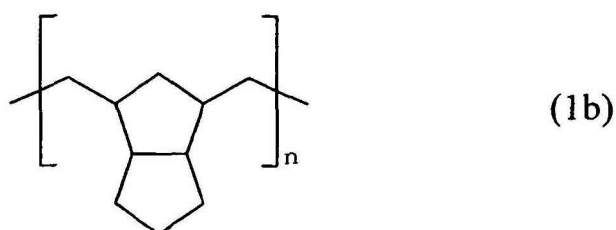
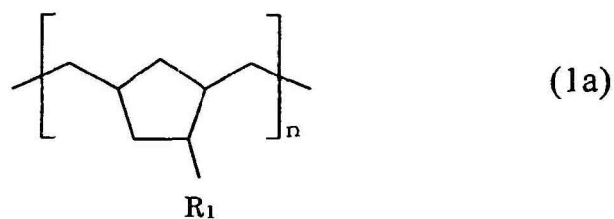
- Cuando se usan dos o más capas de enfoque, es necesario diseñar el espesor total de las capas para que sea de 20-40 μm , según el tamaño de las microperlas de vidrio usadas, con el fin de asegurar un suficiente rendimiento retrorreflectante. Cuando la capa de enfoque (4) se hace gruesa, por ejemplo, de hasta un espesor total que supera los 20 μm , incluso se puede aplicar en cantidades divididas una o la misma resina y secarla para formar las dos o
45 más capas (4a, 4b, etc.). Aunque también depende de la viscosidad de la solución de resina que se vaya a aplicar o de sus condiciones de aplicación, la reducción de su cantidad de aplicación por aplicación reduce el riesgo de formación de espuma y permite la formación de la capa de enfoque más paralela a la curvatura de las microperlas de vidrio, lo que es preferible para la obtención de una luminancia favorable. La capa de enfoque (4a) es una capa de
50 formación de un foco en contacto con las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2).

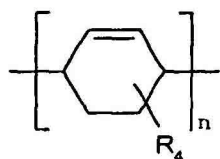
- El procedimiento de formación de cada una de las capas de enfoque puede ser cualquiera que sea adecuado para cada ocasión, tal como el procedimiento de revestimiento, impresión, laminación o pulverización. En particular, cuando una capa de enfoque según la presente invención se va a instalar parcialmente, se prefiere un procedimiento
55 de impresión.

El compuesto útil para la capa de enfoque de la presente invención es un polímero o un prepolímero de resina acrílica, a excepción de la resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o sus mezclas.

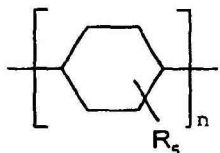
La selección de la resina específica se hace adecuadamente según el procedimiento de destrucción deseado.

- 5 La resina de poliolefina alicíclica preferida para la presente invención tiene una estructura alicíclica en su cadena principal, cuyos ejemplos son resina de ciclopentano incluyendo resina de ciclopentano (fórmula química 1a), resina de biciclopentano (fórmula química 1b) y resina de ciclopentanoborneno (fórmula química 1c); y resina de vinilciclopentano incluyendo resina de vinilciclopentano (fórmula química 2a) y resina de vinilciclopentanorborneno (fórmula química 2b); o resina de ciclohexadieno (fórmula química 3a) y resina de ciclohexano (fórmula química 3b):





(3a)



(3b)

(en las fórmulas, cada R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, ciano, ciclohexilo o alcóxicarbonilo, y n denota el grado medio en número de polimerización).

La resina de ciclopentano (fórmula química 1a) se obtiene normalmente mediante las etapas que comprenden la polimerización de apertura del anillo de cicloolefinas tales como norborneno, dicitropentadieno o tetraciclododeceno, usando un catalizador de metátesis que se compone de compuesto de metal de transición tal como de tungsteno, molibdeno y similares, y alquilaluminio; y la saturación del doble enlace del polímero intermedio resultante mediante hidrogenación. Como producto comercial, se puede usar ZEONEX de Zeon Corporation.

Como el sustituyente R_1 de la resina de ciclopentano anterior (fórmula química 1a), se prefiere particularmente el ciclohexilo. En la estructura en la que el sustituyente R es hidrógeno, la cristalinidad tiende a aumentar para reducir la transparencia. Cuando el sustituyente R_1 es ciclohexilo, se puede formar un polímero amorfo con una mayor transparencia, lo que se prefiere particularmente cuando se usa en la capa de enfoque (4a) de la presente invención.

La resina de vinilciclopentano (fórmula química 2a) y la resina de vinilciclopentanorborneno (fórmula química 2b) se obtienen normalmente mediante polimerización por apertura de anillo de derivados de norborneno que tienen grupos éter en sus cadenas laterales, usando un catalizador combinado de compuesto de tungsteno-aluminio, y la posterior hidrogenación del compuesto intermedio resultante para saturar sus grupos vinilo. Tales compuestos tienen estructura de grupo éter y tienden a mostrar una adherencia relativamente muy alta con otras capas de resina o una capa reflectante que constituye el revestimiento retrorreflectante. Como producto comercialmente disponible, cabe mencionar ARTON fabricado por JSR Co., Ltd.

Como los sustituyentes R_2 y R_3 de esta resina de vinilciclopentano (fórmula química 2a) y resina de vinilciclopentanorborneno (fórmula química 2b), se prefieren particularmente hidrógeno (-H), metilo (-CH₃), ciano (-CN), metoxycarbonilo (-COOCH₃), butoxycarbonilo (-COOC₂H₅), ciclohexiloxycarbonilo (-COO(ciclo-C₆H₁₁ y *n*-butoxycarbonilo (-COO(*n*-C₄H₉)), para ajustar propiedades ópticas tales como la transparencia y el índice de refracción, la resistencia al calor y la adherencia íntima a capas adyacentes.

Las resinas de ciclohexadieno particularmente preferidas (fórmulas químicas 3a y 3b) son la resina de 1,3-ciclohexadieno y resina de ciclohexano. Estos polímeros ciclohexadieno se pueden obtener mediante polimerización aniónica viva de 1,3-ciclohexadieno, usando un catalizador compuesto de alquil-litio y compuesto de amina. En particular, se prefiere la resina de 1,3-ciclohexadieno con respecto a la resistencia térmica.

La resina de poliuretano, la resina acrílica, la resina de butiral y la resina de poliéster se pueden hacer más susceptibles a la falta de cohesión reduciendo su peso molecular, y se pueden usar como una capa para provocar la falta de cohesión. Por otro lado, cuando se vayan a formar dos o más capas de enfoque, éstas se pueden formar como una capa no destructiva y/o no despegable.

La formación de tal capa de enfoque no destructiva y/o no despegable a partir de estas resinas se prefiere para la fabricación de un revestimiento retrorreflectante más barato y para evitar el despegado en la capa de enfoque antes de pegar el revestimiento al sustrato, o durante el transporte o el almacenamiento del revestimiento.

Preferiblemente, el peso molecular o la densidad de reticulación de estas resinas útiles para fabricar la capa de enfoque (4) se ajustan adecuadamente para facilitar el despegado.

El peso molecular adecuado, convertido en peso molecular de estireno, varía de 1.000-100.000. El peso molecular de la capa de enfoque (4) que provocará la separación interlaminar de las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2) se encuentra en el intervalo de 10.000-100.000, preferiblemente, de 50.000-100.000; y el de la capa de enfoque (4), cuya destrucción provoca el despegado del revestimiento, se encuentra en un intervalo de 1.000-5.000, preferiblemente, de 1.000-3.000. El peso molecular se debe ajustar adecuadamente según cada estructura molecular

o procedimiento de polimerización.

También es posible ajustar la fuerza adhesiva con las capas adyacentes de la capa de enfoque (4) o reducir la fuerza de cohesión de la propia capa de enfoque (4) mediante la adición de otra/s resina/s. Como resina/s útiles para tal adición, cabe mencionar diversos compuestos de celulosa tales como butirato de acetato de celulosa; y diversas ceras tales como cera de hidrocarburo alifático, cera de éster de ácido graso, cera de ácido alifático saturado, cera de alcohol saturado y jabón metálico. Como ejemplos de cera de hidrocarburo alifático, cabe mencionar la cera de polietileno, cera de polipropileno, cera microcristalina, cera de parafina y cera de Fischer-trops. Los ejemplos de cera de éster de ácido graso incluyen cera sazol, cera de éster de ácido montánico, cera de carnauba, cera de arroz, cera de abejas y cera de candelilla. Los ejemplos de cera de ácido alifático saturado incluyen ácido esteárico y ácido montánico. Los ejemplos de cera de alcohol saturado incluyen alcohol estearínico y alcohol behenílico. Como ejemplos de jabón metálico, cabe mencionar estearato de calcio y estearato de cinc. Estas ceras se pueden añadir en una cantidad que varía de 1 a 100 partes en peso.

Con el fin de causar la destrucción mediante el despegado fácil en la interfase de la capa de enfoque (4) y su capa adyacente, se puede usar resina de silicio o resina que contiene flúor mezclada con otra/s resina/s usada/s para la fabricación de la capa de enfoque (4).

Preferiblemente, se añaden absorbente ultravioleta, antioxidante y fotoestabilizador a la capa de enfoque (4) para conferir durabilidad o resistencia a la intemperie.

Los ejemplos de absorbente ultravioleta incluyen absorbente ultravioleta de benzofenona, absorbente ultravioleta de salicilato y absorbente ultravioleta de benzotriazol. Los ejemplos de antioxidantes incluyen antioxidantes de fósforo, antioxidante de azufre y antioxidante de fenol. Como ejemplos de fotoestabilizador, cabe mencionar el fotoestabilizador de amina impedida.

El revestimiento retrorreflectante de la presente invención es un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas que comprende al menos un gran número de microperlas de vidrio (3); una capa de retención (2) de resina transmisora de la luz, que contiene las perlas de vidrio; una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente; al menos una capa de la capa de enfoque (4) de resina transmisora de la luz, que está dispuesta entre las numerosas perlas de vidrio (3) y la capa reflectante (6); y una capa de adhesivo (7) dispuesta debajo de la capa reflectante especular (6); estando dicho revestimiento pegado sobre un sustrato (8) por la capa de adhesivo (7), que se caracteriza porque un intento de despegar el revestimiento retrorreflectante del sustrato (8) provoca la separación interlaminar de la capa de enfoque (4) de las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención y/o la rotura de la capa de enfoque (4), dañando o destruyendo la retrorreflectancia del revestimiento, en el que la resina que constituye la capa de enfoque (4) es resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o una mezcla de dos o más de éstas.

En una realización como la ilustrada en la Fig. 3, en la que la capa extraíble (5), que está en contacto con la capa reflectante especular (6), se forma bajo la capa de enfoque (4), el despegado tiene lugar en la interfase de la capa especular reflectante (6) y la capa extraíble (5) formada por una capa de resina fácilmente separable, y la capa de enfoque (4) permanece en las perlas de vidrio (3). Cuando el despegado se realiza de tal forma, es posible restablecer la retrorreflectancia del revestimiento mediante, por ejemplo, la aplicación de pintura de aluminio sobre la capa de enfoque (4) restante o el nuevo revestimiento de la capa (4) con plata o de aluminio, o la deposición de plata o aluminio en fase vapor sobre la capa (4). Por lo tanto su efecto a prueba de modificaciones es insuficiente.

Con el fin de mejorar aún más el efecto a prueba de modificaciones hasta su perfeccionamiento, es importante asegurar el contacto de la capa de enfoque (4) con las perlas de vidrio (3) y su capa de retención (2), como se ilustra en la Fig. 7. Cuando un revestimiento retrorreflectante indicador de modificaciones de la invención que tiene tal estructura se despegar del sustrato (8), bien se produce la separación entre la capa de enfoque (4) y las perlas (3) o se rompe la propia capa de enfoque (4). Por consiguiente, incluso si se aplica pintura de aluminio al resto, o vuelve a revestir o se realiza una deposición en fase vapor de plata o el aluminio sobre la misma, la retrorreflectancia del revestimiento apenas se restablece, dificultándose volver a usar el artículo tras el despegado.

Para conferir tal acción a prueba de modificaciones tras el despegado, además, la resistencia a la separación interlaminar entre la capa de enfoque (4) de las resina/s anteriormente descrita/s, y las perlas de vidrio (3) y la capa de retención (2) que están en contacto con la capa de enfoque (4), y la resistencia al despegado provocado por la destrucción de la capa de enfoque (4) se deben diseñar para que sean menores que las que existen entre cualquier otra capa que constituye el revestimiento, o las que existen entre la capa de adhesivo y el sustrato, o la resistencia al despegado debido a un fallo de cohesión de cualquiera de las otras capas.

La medición de la resistencia al despegado se realiza normalmente mediante el procedimiento especificado por la norma JIS Z-0237.

En general, en la técnica de los revestimientos reflectantes, al adhesivo (agente de pegajosidad) para adherir una lámina a un sustrato se le da la resistencia al despegado que es, tomando, por ejemplo, un sustrato de aluminio, de 5-20 Newton/25 mm (de aquí en adelante, Newton se abrevia como N).

5 Cuando la capa de enfoque (4) usada en la presente invención es, por ejemplo, de resina de poliuretano, resina acrílica, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o mezclas de las mismas, la resistencia al despegado de las perlas de vidrio y/o la resina de capa de retención (2) se puede hacer menor.

Para la resistencia a la separación interlaminar entre la capa de enfoque (4) según la presente invención y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2), o la resistencia al despegado debido a la destrucción de la capa de enfoque (4), preferiblemente, se diseña para que sea de 0,1 a 15 N/25 mm.

10 Cuando la resistencia es menor de 0,1 N/25 mm, la destrucción de la capa de enfoque (4) puede tener lugar antes de que el revestimiento se adhiera a un sustrato, o la deformación de la capa de enfoque (4) es apta para producirse durante el transporte o el almacenamiento del revestimiento, lo que no es deseable.

Cuando la resistencia al despegado supera los 15 N/25 mm, se dificulta el despegado de la capa de enfoque (4), pero se produce el de la capa de adhesivo y el sustrato, careciendo de efecto a prueba de modificaciones.

15 Una vez más, incluso cuando la resistencia al despegado está comprendida en el intervalo especificado anteriormente, el despegado intencionado de la capa de enfoque resulta difícil cuando la resistencia al despegado entre la capa (4) y las perlas de vidrio y su capa de retención (2) o la resistencia al despegado debido a la destrucción de la capa (4) son sólo ligeramente inferiores a la resistencia al despegado que hay entre otras capas que constituyen el revestimiento o entre la capa de adhesivo y el sustrato, o a la debida a una falta de cohesión de cada una de las otras capas.

Para facilitar el despegado intencionado, es deseable que la resistencia al despegado entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y su capa de retención (2) o la resistencia al despegado debido a la destrucción de la capa (4) sea menor que la resistencia al despegado entre otras capas que constituyen el revestimiento o entre la capa de adhesivo y el sustrato, o la debida a una falta de cohesión de cada una de las otras capas, en al menos 2 N/25 mm.

25 En la presente invención, la resistencia distinta a la resistencia al despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y su capa de retención (2), que están en contacto con la capa (4), y la resistencia al despegado debido a la destrucción de la capa de enfoque (4), la resistencia al despegado entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8) es baja. Por lo tanto, es deseable que bien la resistencia al despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y su capa de retención (2) o la resistencia al despegado debido a la destrucción de la capa de enfoque (4) sea menor que la resistencia al despegado del revestimiento retrorreflectante del sustrato (8) en al menos 2 N/25 mm.

La transmisión de luz total de la capa de enfoque (4) en el revestimiento retrorreflectante de la presente invención es preferiblemente del 75-98 %. Cuando es menor del 75 %, la eficiencia retrorreflectante del revestimiento disminuye indeseablemente.

35 Aquella resina acrílica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral o resina de poliéster que constituyen la capa de enfoque (4) del revestimiento retrorreflectante de la presente invención pueden ser cualquiera de las destinadas a un uso óptico habitual, entre las cuales se prefieren aquéllas de alta transparencia que tienen una transmisión total de la luz de al menos el 75 %.

40 Sin embargo, la resina acrílica o la resina de poliéster conocidas tienden a causar problemas tales como la alta absorción hídrica o un elevado cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad. Tales problemas son particularmente graves en las realizaciones adoptadas en la presente invención para evitar la manipulación mediante la separación interlaminar.

45 Una capa de enfoque (4) de una resina que tiene alta absorción hídrica o un alto cambio de percentil dimensional, en la práctica, muestra grandes cambios dimensionales cuando absorbe humedad. Tales cambios dimensionales no provocan problemas de despegado cuando la capa de enfoque es de resina común, pero la resistencia al despegado de la capa de enfoque (4) según la presente invención está diseñada para que sea baja, y los cambios dimensionales sean susceptibles de provocar un despegado no intencionado.

50 La absorción hídrica se puede medir mediante el procedimiento de medición de la absorción hídrica según lo especificado por la norma ASTM D570. Por ejemplo, la resina de vinilciclopentanorborneno útil para la presente invención muestra una absorción hídrica del 0,3 % tras reposar en agua a 23 °C durante una semana, mientras que las resinas acrílicas comunes muestran una alta absorción hídrica del 2,3 %.

Además, el cambio de percentil dimensional tras 10 días de tratamiento en las condiciones de 60 °C de temperatura

y humedad relativa del 90 % de la resina de vinilciclopentanorborneno fue tan bajo como del 0,02 %, mientras que el de la resina acrílica fue tan alto como del 0,30 %.

Asimismo, la resina derivada de silicio muestra una absorción hídrica del 0,3 % y un cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad del 0,04 %, siendo ambos valores inferiores a los de resina acrílica común.

- 5 La resina que contiene flúor tiene una absorción hídrica del 0,3 % y un cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad del 0,03 %, que también son bajos en comparación con la resina acrílica común.

Se midieron de manera similar la absorción hídrica y el cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad de derivados de la celulosa, y resultaron ser del 1,7 % y 0,11 %, respectivamente. Cuando la absorción hídrica es algo mayor, el cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad carece prácticamente de cualquier problema.

10 Preferiblemente, el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante de la presente invención no es mayor del 36 %, en particular, no es mayor del 30 %.

Convencionalmente, como resinas para fabricar la capa superficial (1) y la capa de retención (2), se usan resina acrílica, resina de poliéster, resina de butiral, resina de cloruro de vinilo, resina de poliuretano, resina alquídica y resina que contiene flúor. Mientras que, para las utilidades que requieren maleabilidad tales como artículos de seguridad como ropa y chalecos salvavidas, se usan resinas maleables y elásticas que tienen un alargamiento a la rotura del 40 % o mayor, por ejemplo, resina de cloruro de vinilo, resina de uretano y similares que, sin embargo, tienen el defecto de poseer una resistencia a la intemperie y una durabilidad relativamente bajas.

20 Por otra parte, para las utilidades que requieren durabilidad, como señales, tales como señales de tráfico y señales de construcción, y placas de matrícula para vehículos, tales como automóviles y motocicletas, que son las principales utilidades de la presente invención, lo conveniente es usar resina acrílica, resina alquídica, resina de poliéster y similares como capas superficiales y capas de retención, debido a sus elevadas resistencia a la intemperie, durabilidad y resistencia a disolventes. En términos generales, estas resinas carecen de maleabilidad y tienen valores de alargamiento a la rotura no superiores al 36 %.

25 Por lo tanto, lo más preferible es que la resina que constituye la capa de enfoque (4a) del revestimiento retrorreflectante de la presente invención sea la resina de poliolefina alicíclica, resina acrílica alicíclica o derivados de celulosa; y las resinas que constituyen la capa de enfoque (4b), la capa superficial (1) o la capa de retención (2) sean resina acrílica, resina alquídica, resina de poliéster o resina de butiral.

30 Además, como otra realización, la presente invención proporciona un revestimiento retrorreflectante en el que la capa de enfoque está formada al menos por dos capas, y al menos una capa está parcialmente en contacto con las perlas de vidrio (3) y la capa de retención (2). En tal realización, la capa de enfoque está formada al menos por dos capas, en la que la capa de enfoque (4a) se forma, preferiblemente, en contacto continuo o parcial con las perlas de vidrio (3) y la capa de retención (2), formando regiones independientes. Como se explicó anteriormente, la capa de enfoque (4a) está diseñada para tener una fuerza adhesiva relativamente baja a su capa adyacente, y cuando se provoca la degradación durante un uso prolongado por la infiltración de humedad entre estas capas, la presencia de las regiones independientes formadas por la capa de enfoque (4a) muestra la ventaja de dificultar la propagación de la degradación.

35 Como procedimiento para formar tales regiones independientes, se prefiere el procedimiento de impresión para facilitar la operación. Se puede usar cualquiera de los procedimientos de impresión conocidos, tales como la serigrafía, el huecograbado, la flexografía, la impresión offset, la impresión por chorro de tinta, la impresión por transferencia térmica o similar. La serigrafía, el huecograbado y la flexografía son particularmente preferidos, porque pueden proporcionar regiones independientes en los lugares deseados, bien de forma continua o discontinua.

40 Para lograr el mérito mencionado anteriormente, preferiblemente, el tamaño de las regiones independientes que forman la capa de enfoque (4a) varía de 25-400 mm², como una superficie del revestimiento retrorreflectante observada desde arriba. Cuando las varias regiones independientes forman letras o un dibujo en combinación, cada una de las letras o dibujo formados se puede considerar como una unidad de superficie.

45 Siempre y cuando el tamaño de las regiones independientes esté en el intervalo especificado anteriormente, cuando se infiltra agua, disolvente o similar a través de la interfase entre la capa de enfoque y las perlas de vidrio o entre la capa de retención y la capa reflectante y/o en la capa de enfoque en ocasiones tales como la exposición del revestimiento retrorreflectante de la presente invención a la lluvia o al rocío, o al eliminar los contaminantes por lavado con disolvente, la infiltración se mantiene dentro de la/s región/es independiente/s de la capa de enfoque y no se extiende por todo el revestimiento retrorreflectante. Por lo tanto, es posible evitar convenientemente un despegado no intencionado.

50

También es posible proporcionar el revestimiento retrorreflectante de la presente invención con una capa impresa para la presentación o coloración de información. Tal capa impresa se puede proporcionar en la superficie del revestimiento retrorreflectante, aunque preferiblemente se coloca entre la capa superficial y la capa de retención, para proteger la capa impresa.

5 Como medio para proporcionar esta capa impresa, se pueden usar procedimientos de impresión conocidos tales como serigrafía, huecogrado, flexografía, impresión offset, impresión por chorro de tinta, impresión electrostática y similar. Con el uso de tal procedimiento, se puede proporcionar una capa impresa en la parte o las partes deseadas, bien de manera continua o discontinua. Para la fácil formación de la capa impresa, se prefiere la serigrafía, el huecogrado y la flexografía.

10 De aquí en adelante, se describe un revestimiento retrorreflectante que tiene una estructura novedosa según la segunda realización de la presente invención, que presenta efecto a prueba de modificaciones.

La realización de la invención adopta una forma de revestimiento retrorreflectante según lo definido anteriormente que comprende al menos un gran número de microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2), de resina transmisora de la luz, que contiene las perlas de vidrio (3), una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz
15 incidente, una capa de enfoque (4) transmisora de la luz, que está dispuesta entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), y una capa de adhesivo (7) proporcionada bajo la capa reflectante especular (6), revestimiento retrorreflectante que está pegado a un sustrato (8) por la capa de adhesivo (7) y que se caracteriza porque la capa de enfoque (4) consiste al menos en dos capas de enfoque (4a, 4b, etc.), estando al menos una de las capas de enfoque que no está en contacto con las perlas de vidrio (3) ni con la capa de retención (2) hecha de un
20 compuesto que contiene silicio, y cuando se intenta despegar el revestimiento retrorreflectante del sustrato, bien se produce el despegado interlaminar entre la capa de enfoque que contiene compuesto que contiene silicio y su capa adyacente y/o al menos una capa de enfoque que contiene compuesto que contiene silicio se rompe, mediante lo cual se daña o se pierde la retrorreflectancia.

Según la presente realización de la invención, al menos una de las capas de enfoque que no está en contacto con las perlas de vidrio ni con la capa de retención es una capa que contiene un compuesto que contiene silicio.
25

Como ejemplos de compuestos que contienen silicio que son útiles para la presente invención, caben mencionar las resinas derivadas del silicio y los compuestos de silano.

Como las resinas derivadas del silicio, cabe mencionar las resinas de silicona y las resinas modificadas de silicio.

Las resinas de silicona útiles para la presente invención tienen enlaces de siloxano inorgánico en sus cadenas principales y grupos orgánicos en sus cadenas laterales. Como compuesto, cabe mencionar resinas de silicona modificadas o sin modificar tales como dimetilsilicona, metilfenilsilicona, difenilsilicona, metilhidrogensilicona, silicona modificada con alquilo, silicona modificada con poliéter, silicona modificada con flúor, silicona modificada con amino, silicona modificada con epoxi, silicona modificada con carboxilo y similares.
30

Las resinas modificadas con silicona son aquéllas cuyas cadenas principales son de resinas que tienen silicio en sus cadenas terminales o en sus cadenas laterales, por ejemplo, aquéllas cuyas cadenas principales son de resinas que tienen la estructura esquelética del siloxano en sus cadenas laterales tales como barniz de silicona alquídica, barniz de silicona epoxi, barniz de silicona de uretano, barniz de silicona acrílica, barniz modificado con poliéster y similares.
35

Cuando se usa resina derivada del silicio o resina modificada con silicio, de este tipo la/s capa/s de enfoque que las contienen vienen a tener una resistencia al despegado interlaminar o una resistencia a la rotura considerablemente menor en comparación con las partes no rompibles, haciendo posible crear una gran diferencia en la resistencia entre la parte rompible y la no rompible. Esto se prefiere para una fácil indicación de modificaciones.
40

Sin embargo, cuando la resistencia al despegado interlaminar o la resistencia a la rotura de la capa que contiene la resina derivada de silicio o la resina modificada con silicio es demasiado baja, se presentan inconvenientes tales como el despegado interlaminar o la rotura durante el transporte o el procesamiento del revestimiento retrorreflectante, por ejemplo, al retirar el papel extraíble destinado a proteger la capa de adhesivo del revestimiento.
45 Para evitar tales problemas, también se prefiere proporcionar parcialmente la capa susceptible al despegado interlaminar o a la rotura.

Como procedimientos para ajustar la resistencia de la capa susceptible al despegado interlaminar o a la rotura, la resina derivada del silicio se mezcla con otra/s resina/s, en concreto, con resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o similares, para evitar que la resistencia al despegado interlaminar o la resistencia a la rotura se vuelva excesivamente baja.
50

Como compuestos de silano útiles como el compuesto que contiene silicio de la presente invención, cabe mencionar los agentes de acoplamiento de silano y los agentes de sililación.

Como agentes de acoplamiento de silano, por ejemplo, cabe mencionar los compuestos de silano tales como vinil-silano, epoxi-silano, estiril-silano, metacriloxi-silano, acriloxi-silano, amino-silano, ureido-silano, cloropropil-silano, mercapto-silano, sulfuro-silano, isocianato-silano y similares.

5 Como agentes de sililación útiles en la presente invención, cabe mencionar, por ejemplo, trimetilclorosilano, 1,1,1,3,3,3-hexametildisilano, *N,N'*-bis(trimetil)urea, 2,2,2-trifluoro-1-trimetilsiloxi-*N*-trimetilsililetanimina, sulfonato de trimetilsililtrifluorometano, trietildimetilclorosilano, *t*-butildimetilclorosilano, 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetraisopropildisiloxano y similares.

10 Cuando el compuesto que contiene silicio contenido en la capa es un compuesto de silano, la resistencia al despegado interlaminar o la resistencia a la rotura se puede hacer mayor, en comparación con otras partes no rompibles.

Como compuestos que se mezclan con la capa que contiene el compuesto de silano según la presente invención, cabe mencionar resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral y resina de poliéster. Entre éstas, se prefiere la resina acrílica por su facilidad de mezclado y su buen equilibrio de resistencia al despegado interlaminar o resistencia a la rotura.

15 Un compuesto de silano es inferior en cuanto a la propiedad de secado y la productividad por sí mismo y, por lo tanto, se forma preferiblemente en una capa delgada, para mejorar la propiedad de secado y la productividad. También es preferible mezclarlo con otro/s compuesto/s para mejorar su propiedad de secado.

20 En la presente realización, es preferible que el compuesto que constituye al menos una de las capas de enfoque que está libre de cualquier compuesto derivado de silicio sea de resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o una mezcla de dos o más de las anteriores, y que al menos una de las capas de enfoque que no está en contacto con las perlas de vidrio ni la capa de retención contenga un compuesto que contiene silicio.

25 En la presente forma de realización, por ejemplo, una capa de enfoque (4a), que está en contacto con las perlas de vidrio y la capa de retención, y no se puede romper ni/o despegar, es de una resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, y la segunda capa de enfoque (4b), que está dispuesta parcialmente en contacto con la capa reflectante especular, es de un compuesto que contiene silicio.

30 Además, como otra forma de la esta segunda realización, por ejemplo, una capa de enfoque (4a) que está en contacto con las perlas de vidrio y la capa de retención, y que no se puede romper ni/o despegar, es de una resina acrílica; como segunda capa de enfoque (4b), se proporciona una capa que contiene un compuesto de silano; y como la capa de enfoque (4c) que está en contacto con la capa reflectante especular, se proporciona parcialmente, una capa de resina derivada de silicio como la mezclada, por ejemplo, con resina de norborneno como el otro compuesto en contacto con la capa reflectante especular.

35 En la presente realización, la capa reflectante especular (6) está en contacto parcial con la capa de enfoque (4b) que contiene un compuesto de silano y tiene una buena capacidad de adherencia, y también está en contacto parcial con la capa de enfoque (4c) que contiene una resina derivada de silicio y se despegue o se rompe fácilmente. La presente realización tiene la ventaja de que la buena adhesión de la capa especular reflectante (6) a las capas de enfoque (4b, 4c) evita problemas tales como que se produzca el despegado interlaminar o la rotura durante el transporte o la manipulación del revestimiento retrorreflectante, por ejemplo, en el momento de despegar el papel extraíble que protege el adhesivo en la parte inferior del revestimiento retrorreflectante, pero cuando se despegue el revestimiento retrorreflectante del sustrato, se produce el despegado interlaminar entre la capa reflectante especular (6) y la capa de enfoque (4c) o la rotura de la capa de enfoque (4c) para indicar que ha habido una modificación.

40 Además, como otra forma de esta segunda realización, por ejemplo, como capa de enfoque (4a) que está en contacto con las perlas de vidrio y la capa de retención, una capa que no se puede romper ni/o despegar es de una resina acrílica; como segunda capa de enfoque (4b), se proporciona parcialmente una capa que contiene resina derivada de silicio como la mezclada, por ejemplo, con resina de norborneno; y como la capa de enfoque (4c) que está en contacto con la capa reflectante especular, se proporciona una capa que contiene un compuesto de silano.

En la realización anterior, se produce el despegado interlaminar entre la capa de resina acrílica (4a) y la capa mixta de resina derivada de silicio y resina de norborneno (4b), o se produce la rotura de la capa (4b).

50 Las partes de la capa de enfoque anterior en la que está formada por, como se observa desde el lado de las perlas de vidrio, una capa de resina acrílica/capa mixta de resina derivada de silicio y resina de norborneno/capa que contiene compuesto de silano, tienen baja resistencia al despegado o a la rotura. Mientras que las partes en las que la capa de enfoque es de, como se observa desde el lado de perlas de vidrio, una capa de resina acrílica/capa que contiene compuesto de silano tienen una mayor resistencia. Este tipo de construcción es ventajosa, debido a que el revestimiento retrorreflectante que tiene este tipo de capa de enfoque no presenta problemas tales como el

despegado interlaminar o la rotura durante su transporte o manipulación, por ejemplo, al despegar el papel extraíble que protege el adhesivo en la parte inferior del revestimiento retrorreflectante, pero cuando el revestimiento retrorreflectante se despegue del sustrato, la capa reflectante especular (6) situada debajo de la capa mixta de resina derivada de silicio y resina de norborneno (4b) se rompe para indicar que ha habido una modificación.

5 **Breve explicación de las figuras**

La Fig. 1 es una vista transversal para explicar un revestimiento retrorreflectante conocido que tiene una capa de enfoque de una capa.

La Fig. 2 es una vista transversal para explicar un revestimiento retrorreflectante conocido que tiene una capa de enfoque de dos capas.

10 La Fig. 3 es una vista transversal para explicar un revestimiento retrorreflectante conocido que tiene una capa de enfoque de una capa y una capa extraíble.

La Fig. 4 es una vista transversal para explicar una realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4) según la presente invención.

15 La Fig. 5 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona otra capa de enfoque (4) según la presente invención.

La Fig. 6 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona otra capa de enfoque (4a) según la presente invención.

La Fig. 7 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4a) según la presente invención.

20 La Fig. 8 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona parcialmente una capa de enfoque (4a) según la presente invención.

La Fig. 9 es una vista en planta que muestra un ejemplo de proporcionar de manera continua pero parcialmente la capa de enfoque (4a) de la presente invención.

25 La Fig. 10 es una vista en planta que muestra un ejemplo de proporcionar la capa de enfoque (4a) de la presente invención de manera discontinua, dejando que se formen regiones independientes.

La Fig. 11 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4b) según la presente invención.

La Fig. 12 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona parcialmente una capa de enfoque (4b) según la presente invención.

30 La Fig. 13 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4c) según la presente invención.

La Fig. 14 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4c) según la presente invención.

35 La Fig. 15 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4b, 4c) según la presente invención.

La Fig. 16 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4b) según la presente invención.

40 La Fig. 17 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona una capa de enfoque (4b) y, además, se proporciona parcialmente una capa de enfoque (4c) según la presente invención.

La Fig. 18 es una vista transversal para explicar otra realización preferida de un revestimiento retrorreflectante en el que se proporciona parcialmente una capa de enfoque (4b) y, además, se proporciona una capa de enfoque (4c) según la presente invención.

Números de referencia

45 1. capa superficial

- 2. capa de retención
- 3. perlas de vidrio
- 4. capa de enfoque
- 4a. capa de enfoque
- 5 4b. capa de enfoque
- 4c. capa de enfoque
- 5. capa extraíble
- 6. capa reflectante especular
- 7. capa de adhesivo
- 10 8. sustrato.

Realizaciones para poner en práctica la invención

Las realizaciones preferidas de la presente invención se explican con referencia a las figuras.

La Fig. 1 muestra un ejemplo de la estructura de un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas conocido.

- 15 La Fig. 1 muestra un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas conocido que comprende una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las cuentas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque de una capa (4) que se forma entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). Cuando se intenta despegar este revestimiento retrorreflectante de un sustrato (8), se despegan entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

La Fig. 2 muestra la estructura de un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas conocido (cf. Referencia de patente 2).

- 25 El revestimiento retrorreflectante conocido como el ilustrado en la Fig. 2 comprende una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las cuentas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, dos capas de enfoque (4a y 4b) formadas entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7). El despegado de este revestimiento retrorreflectante tiene lugar entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

- 30 La Fig. 3 muestra la estructura del revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas indicador de modificaciones que se describe en la Referencia de Patente 9 de Petra *et al.*, y que se usa para compararlo con la presente invención.

- 35 El revestimiento comprende, comenzando por la parte superior de la Fig. 3, una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque (4) formada entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, una capa extraíble (5) y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). Sin embargo, en esta realización, la resina usada para la capa de enfoque (4) y la capa extraíble (5) es resina acrílica o resina de poliéster, y la estructura no se diferencia en nada de la del revestimiento retrorreflectante de la Fig. 2. Cuando se despegan, el despegado interlaminar se produce entre la capa extraíble (5) y la capa reflectante especular (6).

La Fig. 4 muestra una realización de un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas que se proporciona con una capa de enfoque (4) según la presente invención.

- 40 El revestimiento comprende, comenzando por la parte superior de la Fig. 4, una capa superficial (1) formada por resina termoplástica transmisora de la luz, microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio (3) que está formada por una resina termoplástica transmisora de la luz, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, al menos una capa de una capa de enfoque (4) que es de resina transmisora de la luz, que se proporciona entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), y una capa de adhesivo (7).

Cuando se intenta despegar este revestimiento retrorreflectante del sustrato, bien se produce la separación interlaminar entre la capa de enfoque (4), que está en contacto con las perlas de vidrio (3), y las perlas de vidrio (3)

y/o la capa de retención (2); o se rompe la capa de enfoque (4), dañándose o destruyéndose la retrorreflectancia del revestimiento.

La Fig. 5 muestra una realización del revestimiento retrorreflectante de la presente invención. Un intento de despegar este revestimiento de un sustrato provoca un fallo cohesivo de la propia capa de enfoque (4), dañándose o destruyéndose la retrorreflectancia del revestimiento.

La Fig. 5 muestra una realización del revestimiento retrorreflectante de la presente invención que comprende, empezando por arriba, una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque (4) formada, al menos, por una capa dispuesta entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7), y que se despega mediante la rotura de la propia capa de enfoque (4).

La Fig. 6 muestra otra realización de un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas en el que se proporciona una capa de enfoque (4) según la presente invención.

En estas realizaciones mostradas en las Fig. 6-8, el revestimiento retrorreflectante comprende una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque de dos capas (4a, 4b) que se forma entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7). En esta realización, un intento de despegarlo provoca el despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2), o la rotura de la capa de enfoque (4a).

La Fig. 7 muestra otra realización de un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas en el que se proporciona una capa de enfoque (4) según la presente invención.

El revestimiento retrorreflectante de la Fig. 7 comprende, empezando por arriba, una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque de dos capas (4a, 4b) que se forma entre las perlas de vidrio (3) y la capa especular reflectante (6), y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El lado en contacto con la capa reflectante especular (6) de la capa de enfoque (4) es de resina acrílica o resina de poliéster conocida y está bien adherido a la capa especular reflectante (6). Por lo tanto, en esta realización, cuando se ejerce una fuerza de despegado, la capa de enfoque (4a) se despega de las perlas de vidrio para destruir sustancialmente la retrorreflectancia del revestimiento. Las dos capas (4a) y (4b) pueden tener propiedades ópticas sustancialmente idénticas, tales como índice de refracción, transmisión de la luz y similares, o pueden tener diferentes propiedades ópticas.

La Fig. 8 muestra otra realización de un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incluidas en el que se proporciona parcialmente una capa de enfoque (4) según la presente invención.

Con referencia a la Fig. 8, el revestimiento retrorreflectante comprende, empezando por arriba, una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio y una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, y entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), se forma parcialmente una capa de enfoque (4a), bajo la que se forma una capa de enfoque (4b) en contacto con la capa reflectante especular (6). Bajo la capa reflectante especular (6), se proporciona una capa de adhesivo (7).

La capa de enfoque (4b) en contacto con la capa reflectante especular (6) es de una resina acrílica, resina de poliéster o similar conocida hasta la fecha, y su adhesión a la capa reflectante especular es buena. Según esta realización, por lo tanto, cuando se ejerce una fuerza de despegado sobre el revestimiento, la capa de enfoque (4a) se despega de las perlas de vidrio (3) y la capa de retención (2) como se indica en la Fig. 8 para dañar seriamente la retrorreflectancia del revestimiento. Las dos capas de enfoque (4a) y (4b) pueden tener sustancialmente las mismas propiedades ópticas o diferentes propiedades ópticas.

La Fig. 9 muestra un ejemplo en el que se forma de manera continua una capa de enfoque (4a) según la presente invención sólo en las partes rellenas de líneas diagonales, es decir, se proporciona de manera continua pero parcial.

La Fig. 10 muestra un ejemplo en el que se proporciona una capa de enfoque (4a) según la presente invención parcialmente, no como una capa continua, sino como regiones independientes discontinuas.

Para producir tal despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio y/o la capa de retención, o el despegado por un fallo de cohesión en la capa de enfoque (4a), o para facilitar el despegado mediante la disposición parcial de la capa de enfoque (4a) como en la Fig. 9 ó 10, la proporción adecuada de superficie de la capa de enfoque (4a) con respecto a toda la superficie del revestimiento es del 20-90 %, preferiblemente, del 40-90 %. Las regiones formadas por la capa de enfoque parcial (4a) pueden presentar cierta información con letras o logotipos.

La Fig. 10 ilustra una realización en la que la capa de enfoque (4a) está formada por regiones independientes separadas entre sí. Cuando se expone el revestimiento retrorreflectante al agua de lluvia o al rocío, o cuando se elimina su suciedad mediante un lavado con un disolvente, el agua o el disolvente se pueden infiltrar en las interfases entre la capa de enfoque y las perlas de vidrio, o entre la capa de retención y la capa reflectante y/o en la capa de enfoque. Incluso cuando se produce tal fallo, según la presente realización, el agua o disolvente infiltrados quedan confinados dentro de un determinado número limitado de las regiones independientes de la capa de enfoque, y no se extiende por todo el revestimiento retrorreflectante. Esta realización puede, por tanto, evitar que se produzca un despegado completo no intencionado.

La Fig. 11 muestra otra realización del revestimiento retrorreflectante de la presente invención, que tiene una estructura en la que la capa de enfoque (4) consiste en dos capas (4a, 4b), conteniendo una de las capas (4b) un compuesto que contiene silicio.

Con referencia a la Fig. 11, el revestimiento se compone, empezando por arriba, de una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente y una capa de enfoque de dos capas (4a, 4b) que se forman entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El revestimiento retrorreflectante está pegado a un sustrato (8) a través de la capa de adhesivo (7).

Como capa de enfoque (4a), se puede usar una capa que no contenga un compuesto que contenga silicio, y como capa de enfoque (4b), se puede usar una capa que contenga un compuesto que contenga silicio.

Aunque la Fig. 11 muestra una realización en la que el despegado se produce mediante el despegado interlaminar entre una parte (el extremo izquierdo en la figura) de la capa de enfoque (4b) y una parte (el extremo izquierdo de la figura) de la capa especular reflectante (6), se puede diseñar el despegado para que se produzca entre la capa de enfoque (4a) libre de compuesto que contiene silicio y la capa de enfoque (4b) que contiene un compuesto que contiene silicio, o mediante la rotura de la capa de enfoque (4b) que contiene un compuesto que contiene silicio.

En la realización de provocación del despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4b) y la capa especular reflectante (6), la retrorreflectancia del revestimiento retrorreflectante despegado se podría restablecer mediante, por ejemplo, la aplicación de pintura de aluminio al mismo, o el nuevo revestimiento con o la deposición en fase de vapor de plata, aluminio o similar. Por lo tanto, para impedir la modificación, se prefiere el despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4a) y la capa de enfoque (4b).

La Fig. 12 muestra otra realización más del revestimiento retrorreflectante de la presente invención. Muestra una estructura en la que la capa de enfoque (4) consiste en dos capas, una de las cuales (4b) contiene un compuesto que contiene silicio, y se proporciona parcialmente.

Comenzando por la parte superior de la Fig. 12, el revestimiento comprende una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente y una capa de enfoque de dos capas (4a, 4b), que se forman entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El revestimiento retrorreflectante está pegado a un sustrato (8) a través de la capa de adhesivo (7).

La capa de enfoque (4a) no contiene ningún compuesto que contiene silicio, bajo la cual se dispone parcialmente la capa (4b) que contiene un compuesto que contiene silicio.

En la Fig. 12, el despegado tiene lugar mediante el despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4b) y la capa reflectante especular (6), pero el despegado se puede diseñar para que tenga lugar entre la capa de enfoque (4a) que no contiene un compuesto que contiene silicio y la capa de enfoque (4b) que contiene un compuesto que contiene silicio; o mediante la rotura de (4b). En la Fig. 12, la capa de enfoque (4a) está parcialmente en contacto con la capa reflectante especular (6). Las partes en contacto son más resistentes que las partes en las que la capa de enfoque que contiene un compuesto que contiene silicio (4b) está en contacto con la capa reflectante especular (6). Esta realización es conveniente en tanto en cuanto puede evitar problemas tales como la aparición de una separación interlaminar o la rotura de capas durante el transporte o la manipulación del revestimiento retrorreflectante, por ejemplo, al despegar el papel extraíble de protección del adhesivo sobre el revestimiento retrorreflectante.

Las Fig. 13 y 14 muestran realizaciones del revestimiento retrorreflectante según la presente invención, en el que la capa de enfoque (4) consiste en tres capas 4a, 4b y 4c, entre las que las capas de enfoque (4a, 4b) no contienen compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4c) que está en contacto con la capa reflectante especular (6) contiene un compuesto que contiene silicio.

Con referencia a las Fig. 13 y 14, cada revestimiento se compone, empezando por arriba, de una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (3) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular

(6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque de tres capas (4a, 4b, 4c) que se forman entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El revestimiento retrorreflectante está pegado a un sustrato (8) a través de la capa de adhesivo (7).

5 Las capas de enfoque (4a, 4b) no contienen ningún compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4c) contiene un compuesto que contiene silicio.

En la Fig. 13, el despegado tiene lugar entre la capa de enfoque (4b) que está libre de compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4c) que contiene un compuesto que contiene silicio. Se puede modificar de tal manera que el despegado tenga lugar mediante un despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4c) y la capa reflectante especular (6), como se muestra en la Fig. 14, o se puede romper la capa de enfoque (4c).

10 La Fig. 15 muestra un revestimiento retrorreflectante de la presente invención, en el que la capa de enfoque (4) se compone de tres capas, 4a, 4b y 4c. Una de las capas, la 4a, está libre de compuesto de silicio, y las otras dos capas 4b y 4c contienen compuesto que contiene silicio.

15 Comenzando por la parte superior de la Fig. 15, el revestimiento comprende una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente y una capa de enfoque de tres capas (4a, 4b, 4c), que se forma entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El revestimiento retrorreflectante está pegado a un sustrato (8) a través de la capa de adhesivo (7).

La capa de enfoque (4a) no contiene ningún compuesto que contiene silicio, y las capas de enfoque (4b, 4c) contienen un compuesto que contiene silicio.

20 En la realización ilustrada en la Fig. 15, el despegado tiene lugar mediante el despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4c) y la capa especular reflectante (6), pero el despegado puede tener lugar entre la capa de enfoque (4a), que está libre de compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4b), que contiene un compuesto que contiene silicio, o entre las dos capas (4b, 4c) de la capa de enfoque; o se puede romper al menos una de estas capas.

25 La Fig. 16 muestra un revestimiento retrorreflectante de la presente invención, en el que la capa de enfoque (4) es de tres capas. Dos de las capas (4a, 4c) no contienen compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4b) contiene compuesto que contiene silicio.

30 Con referencia a la Fig. 16, el revestimiento comprende, comenzando por arriba, una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque de tres capas (4a, 4b, 4c), que se forman entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El revestimiento retrorreflectante está pegado a un sustrato (8) a través de la capa de adhesivo (7).

Las capas de enfoque (4a, 4c) no contienen ningún compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4b) contiene un compuesto que contiene silicio.

35 En la realización ilustrada en la Fig. 16, el despegado tiene lugar debido a un despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4b) y la capa de enfoque (4c), pero el despegado se puede diseñar para que tenga lugar entre las capas de enfoque (4a, 4c), que no contienen ningún compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4b), que contiene un compuesto que contiene silicio; o mediante la rotura de la capa de enfoque (4b).

40 La Fig. 17 muestra una realización de un revestimiento retrorreflectante según la presente invención. En la estructura ilustrada, la capa de enfoque (4) consiste en tres capas, de las cuales, una capa (4a) no contiene ningún compuesto que contiene silicio, las otras capas de enfoque (4b, 4c) contienen compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4c) se proporciona parcialmente.

45 Con referencia a las Fig. 17 y 18, el revestimiento se compone, empezando desde arriba, de una capa superficial (1), microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2) para contener las perlas de vidrio, una capa reflectante especular (6) para reflejar la luz incidente, una capa de enfoque de tres capas (4a, 4b, 4c), que se forman entre las perlas de vidrio y la capa reflectante especular, y una capa de adhesivo (7) formada bajo la capa reflectante especular (6). El revestimiento retrorreflectante está pegado a un sustrato (8) a través de la capa de adhesivo (7).

La capa de enfoque (4a) no contiene ningún compuesto que contiene silicio, y las capas de enfoque (4b, 4c) contienen un compuesto que contiene silicio.

50 En la Fig. 17, el despegado tiene lugar entre la capa de enfoque (4b) y una parte de la capa reflectante especular (6), pero el despegado se puede diseñar para que tenga lugar entre la capa de enfoque (4a), que no contiene un

compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4c), que contiene un compuesto que contiene silicio; o entre la capa de enfoque (4b), que contiene un compuesto que contiene silicio, y la capa de enfoque (4c), que contiene un compuesto que contiene silicio; o mediante la rotura de la capa de enfoque que contiene un compuesto que contiene silicio (4b) o (4c).

- 5 En la realización de la Fig. 17, de las capas de enfoque que contienen compuesto que contiene silicio (4b, 4c), (4c) contiene un compuesto de silano y (4b) contiene resina que contiene silicona. Esto es conveniente en tanto en cuanto las partes en las que la capa de enfoque (4c) que contiene el compuesto de silano y la capa reflectante especular (6) están en contacto, tienen una mayor resistencia que las partes en las que la capa de enfoque que contiene resina que contiene silicona (4b) y la capa reflectante especular (6) están en contacto, por lo que se pueden evitar problemas tales como la separación interlaminar o la rotura de capas durante el transporte o la manipulación del revestimiento retrorreflectante, por ejemplo, cuando al despegar el papel extraíble destinado a proteger el adhesivo sobre el revestimiento retrorreflectante.

- 15 En la realización de la Fig. 18, el despegado tiene lugar debido al despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4a) y una parte de la capa de enfoque (4b), pero el despegado se puede diseñar para que tenga lugar entre las dos capas (4b, 4c), cada una de las cuales contiene un compuesto que contiene silicio; o mediante la rotura de cualquiera de las capas de enfoque (4b) o (4c) que contienen compuesto que contiene silicio.

- 20 En la realización de la Fig. 18, de las capas de enfoque que contienen compuesto que contiene silicio (4b, 4c), (4b) contiene una resina que contiene silicona y (4c) contiene un compuesto de silano. Esto es conveniente en tanto en cuanto las partes en las que la capa de enfoque (4a) que está libre de compuesto que contiene silicio y la capa de enfoque que contiene compuesto de silano (4c) están en contacto, tienen una mayor resistencia que las partes en las que la capa de enfoque libre de compuesto que contiene silicio (4a) y la capa de enfoque que contiene resina que contiene silicona (4b) están en contacto, por lo que se pueden evitar problemas tales como la separación interlaminar o la rotura de capas durante el transporte o la manipulación del revestimiento retrorreflectante, por ejemplo, cuando al despegar el papel extraíble destinado a proteger el adhesivo sobre el revestimiento retrorreflectante.

25 Ejemplos

De aquí en adelante, se explica la presente invención todavía más específicamente con respecto a los ejemplos de trabajo.

El rendimiento de los revestimientos retrorreflectantes según la presente invención se evaluó mediante los siguientes procedimientos de ensayo.

30 1) Resistencia al despegado

- Como sustrato al que se adhirieron los revestimientos retrorreflectantes de muestra, se usó una placa de aluminio de 2 mm de espesor. Se despegó el papel extraíble destinado a proteger la capa de adhesivo de cada revestimiento retrorreflectante que se iba a probar y se pegó sobre el sustrato con un rodillo de 2 Kg, según la norma JIS Z-0237, y se dejó en reposo en las condiciones de temperatura de 23 °C y de humedad relativa del 60 % durante 3 días. Entonces, se midió la resistencia al despegado (N/25 mm) de cada pieza de prueba de la siguiente manera. Con un medidor de tracción, se retiró un extremo del revestimiento reflectante pegado perpendicularmente a la placa de aluminio en un ángulo de 90 grados, a una velocidad de 300 mm/min. Se repitió la medición 3 veces y se registró el valor medio como la resistencia al despegado (N/25 mm).

2) Estado despegado

- 40 Se observaron visualmente la zona de despegado y el estado de despegado de las piezas de prueba tras la prueba anterior, y se evaluó el aspecto según la siguiente norma;

Norma de evaluación: estado despegado (Ejemplos 1-15)

A1: Despegado entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

A2: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4a)

- 45 B: Despegado parcialmente entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

C: Despegado por la rotura del revestimiento reflectante o por el despegado entre otras capas

Se observaron visualmente la zona de despegado y el estado de despegado de esas piezas de prueba tras la prueba anterior, y se evaluó el aspecto según la siguiente norma;

Norma de evaluación: estado despegado (Ejemplos 16-32)

A1: Despegado entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

A2: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4a)

A3: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4b)

A4: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4c)

5 B: Despegado parcialmente entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

C: Despegado entre la capa de enfoque (4a) y la capa de enfoque (4b)

D: Despegado entre la capa de enfoque (4b) y la capa de enfoque (4c)

E: Despegado entre la capa de enfoque (4b) y la capa reflectante especular

F: Despegado entre la capa de enfoque (4c) y la capa reflectante especular

10 G: Despegado por la rotura del revestimiento reflectante o por el despegado entre otras capas

3) Prueba de rendimiento retrorreflectante

Se midió el rendimiento retrorreflectante de las piezas de prueba cada una de un tamaño de 100 mm x 100 mm con un comprobador del rendimiento de retrorreflectancia, "Modelo 920", fabricado por Advanced Retro Technology Co. La medición se realizó 5 veces según la norma JIS Z-9117, en condiciones angulares del ángulo de observación de 0,2° y ángulo de entrada de 5°, y se registró el valor medio como el rendimiento de retrorreflectancia (cd/1x/m²).

4) Alargamiento a la rotura

La prueba se administró siguiendo el procedimiento de ensayo de resistencia a la tracción descrito por la norma ASTM D638. Se tiró del revestimiento retrorreflectante que se iba a probar con un medidor de tracción a una velocidad de 500 mm/min hasta que se rompió, y se registró el valor medio de la prueba repetida 5 veces por muestra como el alargamiento a la rotura (%).

5) Prueba de resistencia al calor acelerada

Las piezas de prueba pegadas en la placa de aluminio, como las usadas en la prueba de despegado, recibieron un tratamiento térmico en un secador de aire caliente, cuya temperatura se controló hasta 80 °C durante 20 días. A continuación, se realizó la prueba de despegado y se evaluó su estado de despegado según la siguiente norma.

25 Norma de evaluación: estado despegado

A1: Despegado entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

A2: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4a)

B: Despegado parcialmente entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

C: Despegado por la rotura del revestimiento reflectante o por el despegado entre otras capas

30 6) Prueba de despegado del papel extraíble (Ejemplos 15-32)

Se aplicó un tratamiento térmico a las revestimientos retrorreflectantes a prueba en un secador de aire caliente, cuya temperatura se controló hasta 80 °C durante 20 días, y tras ello, se realizó la prueba de despegado de su papel extraíble mediante el desprendimiento del papel extraíble destinado a proteger las capas de adhesivo sobre las revestimientos, tirando del papel con un medidor de tracción en un ángulo de 180° con respecto al revestimiento retrorreflectante, a una velocidad de 300 mm/min. Cada estado despegado se evaluó según la siguiente norma.

La medición se realizó en las condiciones de: temperatura de 23 °C y humedad relativa del 60 %.

Norma de evaluación: estado despegado

A1: Despegado entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

A2: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4a)

40 A3: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4b)

A4: Despegado por un fallo cohesivo en la capa de enfoque (4c)

B: Despegado parcialmente entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o su capa de retención (2)

C: Despegado entre la capa de enfoque (4a) y la capa de enfoque (4b)

D: Despegado entre la capa de enfoque (4b) y la capa de enfoque (4c)

E: Despegado entre la capa de enfoque (4b) y la capa reflectante especular

5 F: Despegado entre la capa de enfoque (4c) y la capa reflectante especular

G: Despegado por la rotura del revestimiento reflectante o por el despegado entre otras capas

H: Despegado entre la capa de adhesivo y el papel extraíble

Las características de las resinas que se usaron para la preparación de los revestimientos retrorreflectantes se evaluaron mediante los siguientes procedimientos de ensayo.

10 7) Temperatura de transición del estado vítreo

La temperatura de transición del estado vítreo (°C) se midió siguiendo el procedimiento de CDB descrito por la norma JIS K-7121, en condiciones de elevación de la temperatura de 20 °C/min.

8) Absorción hídrica

15 La absorción hídrica (%) se determinó manteniendo cada una de las muestras de resina en agua a 23 °C durante una semana y midiendo su cambio de peso según la norma ASTM D570.

9) Tasa de cambio dimensional tras la absorción de humedad

Las piezas de prueba preparadas a partir de las resinas se mantuvieron en condiciones de 60 °C de temperatura y 90 % de humedad relativa durante 10 días, y se midieron sus dimensiones para determinar la tasa de cambio dimensional.

20 10) Transmisión de luz total

Las piezas de prueba de 1,0 mm de espesor se usaron para medir su transmisión de luz total (%) siguiendo la norma ASTM D1003.

Ejemplo 1 (comparativo)

25 En una película de polietilentereftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75) que se usó como película portadora, se formó una capa superficial (1) que tenía un espesor de 18 µm una vez seca (cf. La Fig. 4) mediante la aplicación y el secado de una mezcla líquida preparada mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada que tenía un número de sustitución de formaldehídos de 6, fabricada por Sanwa Chemical Co.

30 (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y el mezclado por agitación. La solución de resina acrílica, NISSETSU RS-1200, se preparó disolviendo un copolímero de acrilato de etilo/metacrilato de metilo/metacrilato de 2-hidroxietilo (proporción en peso: 65/21/14) que tenía un peso molecular medio en peso de aproximadamente 250.000 en una mezcla de disolventes de acetato de etilo/tolueno/metilisobutilcetona en una proporción de mezcla de 7/45/48 y ajustando el contenido de

35 los componentes no volátiles hasta el 40 %.

Además, sobre la capa superficial (1), se formó una capa de retención (2) que tenía un espesor de 27 µm una vez seca, mediante la aplicación y el secado de una mezcla líquida preparada mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de diisocianato de hexametileno de tipo biuret fabricado por Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y el mezclado por agitación. La solución de resina acrílica, NISSETSU RS-3000 se preparó mediante la disolución de un copolímero de acrilato de etilo/metacrilato de metilo/metacrilato de 2-hidroxietilo (proporción en peso: 65/21/14) que tenía un peso molecular medio en peso de aproximadamente 120.000 en una mezcla de disolventes de tolueno y metilisobutilcetona (50:50) y

40 el ajuste del contenido de componentes no volátiles hasta un 43 %.

45

En esta capa de retención (2), se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 µm, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre

comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó con una máquina de recubrimiento una solución de tolueno que tenía un contenido de componentes no volátiles del 20 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4) que tenía un espesor medio en seco de 21 μm . Este espesor medio se determinó de la siguiente manera: antes de aplicar la solución de resina para formar la capa de enfoque sobre el laminado anterior, se aplicó sobre una película de polietilentereftalato (Teijin Ltd., TEIJIN TETRON FILM S-75) en las mismas condiciones para la formación de la capa de enfoque y se secó, se midió su espesor en 5 puntos diferentes con un comparador, cuyo valor medio se registró como el espesor medio de la capa de enfoque.

En la superficie de esta capa de enfoque (4), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular (6) de 0,1 μm de espesor, fabricándose así un producto intermedio 1.

Por otra parte, se preparó una lámina de adhesivo 1 mediante la aplicación sobre un papel extraíble fabricado por LINTEC Corporation (nombre comercial: E2P-L-PE(P)) de una composición adhesiva que se obtuvo agitando y mezclando 100 partes en peso de un agente de pegajosidad acrílico fabricado por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU KP-1818), que se componía de un copolímero de acrilato de butilo/ácido acrílico (98/2) y agente de pegajosidad derivado de colofonia, con 0,76 partes en peso de un agente reticulante de quelatos fabricado por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU CK-401) y el secado de la misma. La capa de adhesivo, una vez seca, tenía un espesor de 40 μm .

Se pegó la capa de adhesivo (7) de la lámina de adhesivo 1 sobre la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 1, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película del procedimiento. Por lo tanto, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 1 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 4.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenido, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 0,2 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de 95 $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 26 %, que es satisfactoria para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 1 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película portadora, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 μm (cf. Fig. 6).

Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó y se secó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, proporcionando una capa de retención (2) que

tenía un espesor una vez seca de 27 μm .

En esta capa de retención (2), se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente $10,5 \mu\text{m}$, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

- 5 A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó dos veces una solución en tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4) que tenía un espesor medio en seco combinado de las dos capas de 21 μm , teniendo la capa de enfoque (4a) del lado de la capa de retención un espesor medio de 11 μm una vez seca y teniendo la capa de enfoque (4b) del lado de la capa reflectante especular un espesor medio de 10 μm una vez seca.

En la superficie de la capa de enfoque (4), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de $0,1 \mu\text{m}$ de espesor, fabricándose así un producto intermedio 2.

- 15 La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 2, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película del procedimiento. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 2 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 6.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenido, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

- 25 Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 0,4 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de 93 $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 27 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

- 30 Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como la obtenida en el Ejemplo 2 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 3

- 35 Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante su mezclado por agitación. Se aplicó con una máquina de recubrimiento la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película del procedimiento, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 μm (cf. Fig. 7).

- 45 Además, sobre la capa superficial (1), se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 μm .

- 50 En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente $10,5 \mu\text{m}$, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó una solución en tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 5 μm .

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000), que se componía de un copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico que tenía un peso molecular medio en peso de aproximadamente 250.000, diluida con una mezcla de disolventes de tolueno/xileno/acetato de etilo/butanol en una proporción de 13/49/28/10, hasta un contenido de componentes no volátiles del 30 %, y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 7,4 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y el mezclado de la misma por agitación. Esta mezcla líquida se aplicó sobre la capa de enfoque (4a) y se secó formando una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio en seco de 16 μm .

En la superficie de la capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de $1,0 \mu\text{m}$ de espesor, fabricándose así un producto intermedio 3.

La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 3, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película del procedimiento. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 3 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenido, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 1,0 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de 94 $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 29 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 3 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 4

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película portadora, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 μm (cf. Fig. 8).

Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 μm .

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente $0,65 \mu\text{m}$, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBeads U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó una solución de tolueno al 10 % en peso de la resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, mediante el procedimiento de impresión mediante huecogravado, y se secó para proporcionar parcialmente una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de $5\ \mu\text{m}$. El rodillo de huecogravado usado fue tal que la impresión mediante huecogravado con el rodillo en la película de polietilentereftalato (TEIJIN TETRON FILM S-75 fabricada por Teijin Ltd.) fue de $5\ \mu\text{m}$ de espesor, $25\ \text{mm}^2$ de superficie de la región independiente y una proporción de superficie entre la parte impresa y la parte no impresa de 50:50.

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y el mezclado de la misma por agitación. Esta mezcla líquida se aplicó sobre la capa de enfoque (4b) y se secó formando una capa de enfoque de dos capas que tenía un espesor medio combinado una vez seca de $21\ \mu\text{m}$.

En la superficie de esta segunda capa de enfoque, se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular (6) de $0,1\ \mu\text{m}$ de espesor, fabricándose así un producto intermedio 4.

La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 4, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de $75\ \mu\text{m}$ de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película portadora. Por lo tanto, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 4 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 8.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenida, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de $1,1\ \text{N}/25\ \text{mm}$.

El rendimiento retrorreflectante fue de $89\ \text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 29 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3), y/o entre la capa de enfoque (4) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 4 de la presente invención tenía una baja resistencia al despegado, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 3 excepto el uso de una resina acrílica alicíclica fabricada por Hitachi Chemical (nombre comercial: OPTOREZ OZ1000) que tiene las propiedades mostradas más adelante en la Tabla 1 como la resina que constituye la capa de enfoque (4a), en forma de una solución de tolueno al 15 % en peso, para fabricar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 5 de la presente invención que tiene una estructura de corte transversal como se ilustra en la Fig. 7. Esta resina tiene una estructura de copolímero de metacrilato de triciclodécilo/metacrilato de metilo.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenida, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de $1,4\ \text{N}/25\ \text{mm}$.

El rendimiento retrorreflectante fue de $90\ \text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 28 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de

vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 5 de la presente invención tenía una baja resistencia al despegado, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

5 Ejemplo 6

Como capa superficial, se usó una película de polietilenteraftalato transparente de 38 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM SEW-38), y en la que se formó una capa de retención (2) que tenía un espesor de 27 μm una vez seca (véase la Fig. 7.), mediante la aplicación y el secado de una mezcla líquida preparada mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 en peso partes de un agente de reticulación de isocianato fabricado por Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación.

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente $0,65 \mu\text{m}$, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó una solución en tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 5 μm .

Luego se aplicó una mezcla líquida, que se preparó mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y el mezclado de la misma por agitación, y se secó para proporcionar la capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio de 16 μm una vez seca. El espesor medio combinado en seco de la capa de doble capa fue de 21 μm .

En la superficie de la capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de $0,1 \mu\text{m}$ de espesor, fabricándose así un producto intermedio 6.

La cinta adhesiva 1 se pegó sobre la superficie de la capa reflectante especular de aluminio, proporcionando un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 6 de la presente invención, que tenía una estructura de corte transversal como la mostrada en la Fig. 7.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenida, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 1,2 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de $92 \text{ cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 93 %, pero se obtuvo un estado de despegado intencionado, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 6 de la presente invención tenía una baja resistencia al despegado, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 7

En una película de polietilenteraftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75) que se usó como película del procedimiento, se formó una capa superficial (1) que tenía un espesor de 18 μm tras secar (cf. La Fig. 7) mediante la aplicación y el secado de una mezcla líquida preparada mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Mitsui

Chemicals, Inc. (nombre comercial: ORESTAR Q-203) y 11,6 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 33,8 partes en peso de metilisobutilcetona y 14,5 partes en peso de tolueno como disolventes, y el mezclado por agitación.

Además, sobre la capa superficial (1), se formó una capa de retención (2) que tenía un espesor de 27 μm una vez seca, mediante la aplicación y el secado de una mezcla líquida preparada mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación.

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 μm , fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó una solución en tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 5 μm .

Luego se aplicó una mezcla líquida 1, que se preparó mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y el mezclado de la misma por agitación, y se secó para proporcionar la capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio de 16 μm una vez seca. El espesor medio combinado en seco de la capa de enfoque de dos capas fue de 21 μm .

En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de 0,1 μm de espesor, fabricándose así un producto intermedio 7.

La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 7, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película del procedimiento. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 7 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenida, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 1,1 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de 91 $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 36 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 7 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de enfoque (4) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

45 Ejemplo 8

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película

portadora, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 μm (cf. Fig. 7).

Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 μm .

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 6,5 μm , fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, sobre la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio (3), se aplicó una solución en tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 5 μm .

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina de poliéster fabricada por Mitsui Chemicals Co. (nombre comercial: ORESTAR Q203) y 11,6 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKLAC MS-11), 33,8 partes en peso de metilisobutilcetona y 14,5 partes en peso de tolueno como disolventes; y el mezclado de la misma por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio en seco de 16 μm . Tras secar, el espesor medio total de la capa de enfoque de dos capas fue de 21 μm .

En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular (6) de 0,1 μm de espesor, fabricándose así un producto intermedio 8.

La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 8, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película portadora. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 8 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento de retrorreflectancia y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenida, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 1,4 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de 85 $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 33 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 8 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 9

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película del procedimiento, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 μm (cf. Fig. 7).

Además, en la capa superficial anterior, se imprimieron por huecogrado letras de una altura de 7 mm con una tinta

de impresión formada mezclando con agitación 100 partes en peso de resina derivada de cloruro de vinilo/acetato de vinilo fabricada por Dainippon Ink & Chemical Industries, Ltd. (nombre comercial: VC MEDIUM S) con 6,5 partes en peso de un agente colorante que era una mezcla de dicho VC MEDIUM S con negro de carbón, fabricado por Dainippon Inc & Chemical Industries, Ltd. (nombre comercial: VC SUMI) y se secó. Así pues, se proporcionó una

5 Sobre la capa superficial con la capa impresa anterior proporcionada sobre la misma, se aplicó una mezcla líquida formada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 9,7

10 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor de 27 μm una vez seca.

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 μm , fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

15 A continuación, en la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio (3), se aplicó una solución de tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727) que tiene las propiedades como se muestra en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 5 μm .

20 Se preparó una mezcla líquida añadiendo a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKLAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y mezclando por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio en seco de 16 μm . Tras el secado, el espesor total medio de las dos capas era de 21 μm .

25 En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular (6) de 0,1 μm de espesor, fabricando así un producto intermedio 9.

30 Se pegó la capa de adhesiva (7) de la lámina adhesiva 1 sobre la superficie de aluminio depositada en fase de vapor del producto intermedio 9, y se retiró el papel extraíble en el que se laminó la capa adhesiva (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8), y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película del procedimiento. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 9 de la presente invención que tenía una estructura de corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

35 Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento retrorreflectante y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenida, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2), y la resistencia al despegado fue de 1,2 N/25 mm.

El rendimiento retrorreflectante fue de 94 $\text{cd}/1\text{x}/\text{m}^2$, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

40 El alargamiento a la rotura fue del 28 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

45 Como anteriormente, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 9 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 10

50 Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el

mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentreftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película del procedimiento, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 µm (cf. Fig 7).

Además, en la capa superficial (1) anterior, se aplicó con una máquina de cubrimiento una mezcla líquida mediante mezclado y agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 µm.

En esta capa de retención (2), se incorporaron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 µm, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, en la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio (3), se aplicó una solución de tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727) que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 5 µm.

Se diluyó polvo de resina de butiral fabricado por Sekisui Chemical Co., Ltd. (nombre comercial: S-LEC B BH-6) con disolvente mixto de etanol/tolueno (1:1), formando una solución de resina de butiral que tenía un contenido de sólidos del 10 % en peso. Seguidamente, se preparó una mezcla líquida mediante mezclado y agitación de 100 partes en peso de esta solución con 1,8 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11). Se aplicó la mezcla líquida resultante y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio en seco de 16 µm. El espesor total medio de las dos capas tras el secado fue de 21 µm.

En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de 0,1 µm de espesor, fabricando así un producto intermedio 10.

Se pegó la capa de adhesiva (7) de la lámina adhesiva 1 sobre la superficie de aluminio depositada en fase de vapor del producto intermedio 10, y se retiró el papel extraíble en el que se laminó la capa adhesiva (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8), y se despegó la película de polietilentreftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película portadora. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 10 de la presente invención que tenía una estructura de corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento retrorreflectante y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante obtenido, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su resistencia al despegado fue de 1,0 N/25 mm, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4a) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4a) y la capa de retención (2).

El rendimiento retrorreflectante fue de 92 cd/1x/m², que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 28 %, que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En el ensayo de resistencia al calor acelerada, el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4b) y las perlas de vidrio (3) y/o entre la capa de enfoque (4b) y la capa de retención (2).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante como el obtenido en el Ejemplo 10 de la presente invención tenía una resistencia al despegado adecuada, y el despegado tuvo lugar entre la capa de enfoque (4b) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de enfoque (4b) y la capa de retención (2). Fue satisfactorio a los efectos de la presente invención.

Ejemplo 11

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentreftalato transparente de 75 µm de

espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película portadora, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 µm.

Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 µm.

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 µm, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, en la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio (3), se aplicó una solución de tolueno al 10 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727) que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 3 µm.

Se diluyó polvo de resina de butiral fabricado por Sekisui Chemical Co., Ltd. (nombre comercial: S-LEC B BH-6) con disolvente mixto de etanol/tolueno (1:1), formando una solución de resina de butiral que tenía un contenido de sólidos del 10 % en peso. Seguidamente, se preparó una mezcla líquida mediante el mezclado y la agitación de 100 partes en peso de esta solución con 1,8 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11). Se aplicó la mezcla líquida resultante y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio en seco de 8 µm.

Se preparó una mezcla líquida añadiendo a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y mezclando por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida y se secó para formar una capa de enfoque (4c) que tenía un espesor medio en seco de 10 µm. Tras el secado, el espesor total medio de la capa de enfoque de tres capas era de 21 µm.

En la superficie de esta capa de enfoque (4c), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de 0,1 µm de espesor, fabricándose así un producto intermedio 11.

Se pegó la capa de adhesiva (7) de la lámina adhesiva 1 sobre la superficie de aluminio depositada en fase de vapor del producto intermedio 11, y se retiró el papel extraíble en el que se laminó la capa adhesiva (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8), y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película portadora. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 11 según la presente invención.

Ejemplo 12

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película del procedimiento, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 µm.

Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 µm.

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 µm, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, en la superficie en la que se habían introducido las microperlas de vidrio, se aplicó un compuesto de silicona fabricado por Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. (nombre comercial: SR2405) y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 3 μm .

5 Se preparó una mezcla líquida añadiendo a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKLAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y mezclando por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida sobre la capa de enfoque (4a) y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio en seco de 18 μm .

10 En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de $0,1 \mu\text{m}$ de espesor, fabricándose así un producto intermedio 12.

15 La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 12, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película portadora. De ese modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 12 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Ejemplo 13

20 Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante el mezclado por agitación. Se aplicó con una máquina de recubrimiento la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como película del procedimiento, y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 μm .

30 Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 μm .

35 En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 μm , fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBEADS U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, en la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio, se aplicó una resina que contenía flúor fabricada por Asahi Glass Co. Ltd. (nombre comercial: LUMIFLON LF-100) y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio en seco de 1 μm .

40 Se preparó una mezcla líquida añadiendo a 100 partes en peso de una solución en resina acrílica de copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKLAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y mezclando por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio de 20 μm .

45 En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de $0,1 \mu\text{m}$ de espesor, fabricándose así un producto intermedio 13.

50 La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 13, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), que se usó como la película portadora. De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 13 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Ejemplo 14

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y el mezclado mediante agitación. Se aplicó la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75) y se secó, formándose una capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 µm.

Además, sobre la capa superficial anterior, se aplicó una mezcla líquida preparada mediante el mezclado y la agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención que tenía un espesor una vez seca de 27 µm.

En esta capa de retención (2) se introdujeron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 µm, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBeads U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

A continuación, en la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio, se aplicó una solución en acetato de butilo al 20 % de derivado de celulosa fabricado por Eastman Chemical Co. (nombre comercial: CAB-381-0.5), y se secó para proporcionar una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio de 3 µm.

Se preparó una mezcla líquida añadiendo a 100 partes en peso de una solución en resina acrílica de un copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico fabricado por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y mezclando por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio de 18 µm.

En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de 0,1 µm de espesor, fabricando así un producto intermedio 14.

La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 14, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75). De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 14 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Ejemplo 15

Se preparó una mezcla líquida mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-1200) y 14 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 21,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 5,3 partes en peso de tolueno como disolventes, y mediante su mezcla por agitación. Se aplicó con una máquina de recubrimiento la mezcla sobre una película de polietilentereftalato transparente de 75 µm de espesor fabricada por TEIJIN Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75), y se secó para formar la capa superficial (1) que tenía un espesor en seco de 18 µm.

Además, en la capa superficial (1) anterior, se aplicó una mezcla líquida mediante mezclado y agitación, con 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-3000) y 12 partes en peso de un agente de reticulación de isocianato fabricado por SUMIKA Bayer Urethane Co. (nombre comercial: SUMIDUR N-75), de 22,6 partes en peso de metilisobutilcetona y 9,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y se secó, proporcionando una capa de retención (2) que tenía un espesor una vez seca de 27 µm.

En esta capa de retención (2), se incorporaron microperlas de vidrio (3) que tenían un índice de refracción de 2,20 y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 65 µm, fabricadas por Kabushiki Kaisha Union (nombre comercial: UNIBeads U-45NHAC) en un 50-80 % del diámetro de las microperlas de vidrio.

Luego, sobre la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio, se aplicó una mezcla líquida de 50

partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU MM-075A1) con 80 partes en peso de una solución en acetato de butilo al 20 % de derivado de celulosa fabricado por Eastman Chemical Co. (nombre comercial: CAB-381-0.5), y se secó para proporcionar la capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio de 4 μm .

Se preparó una mezcla líquida añadiendo a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica de copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes; y mezclando por agitación. Se aplicó esta mezcla líquida y se secó para formar una capa de enfoque (4b) que tenía un espesor medio de 17 μm .

En la superficie de esta capa de enfoque (4b), se depositó aluminio de pureza no inferior al 99,99 % mediante el procedimiento de evaporación al vacío para proporcionar una capa reflectante especular de 0,1 μm de espesor, fabricándose así un producto intermedio 15.

La capa de adhesivo (7) de la lámina adhesiva 1 se pegó en la superficie de aluminio depositada en fase vapor del producto intermedio 15, y se retiró el papel extraíble en el que se había laminado la capa de adhesivo (7). Así pues, se pegó la superficie adhesiva expuesta sobre un sustrato (8) y se despegó la película de polietilentereftalato transparente de 75 μm de espesor fabricada por Teijin Ltd. (nombre comercial: TEIJIN TETRON FILM S-75). De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 15 de la presente invención que tenía una estructura en corte transversal como se ilustra en la Fig. 7.

Ejemplo 16

Se repitió el Ejemplo 1 a excepción de que la capa de enfoque (4) que tenía un espesor medio en seco de 21 μm formada mediante la aplicación sobre la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio (3) de una solución de tolueno que tenía un contenido de componentes no volátiles de 20 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, con una máquina de recubrimiento y el secado de la misma, se reemplazó por la siguiente:

una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio de 20,5 μm , que se formó mediante la aplicación de una mezcla líquida de 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) con 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno, y el secado de la misma, siendo la solución de resina acrílica (NISSETSU RS-5000) de un copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico que tenía un peso molecular medio en peso de 250.000, diluido con una mezcla disolventes de tolueno/xileno/acetato de etilo/butanol en las proporciones de mezcla de 13/49/28/10 hasta un contenido de componentes no volátiles del 30 %, y

una capa de enfoque (4b) que se formó sobre la capa de enfoque (4a) mediante la aplicación de una mezcla líquida de F5420/SZ6030/MIBK en proporciones de 41/59/203 y el secado de la misma,

siendo el espesor medio combinado de las capas de enfoque (4a) y (4b) de 21 μm .

Así pues, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 16 según la presente invención.

Ejemplo 17

Se repitió el Ejemplo 16, a excepción de que el espesor medio de la capa de enfoque (4a) se cambió a 20 μm , y la capa de enfoque (4b) se formó mediante la aplicación de una mezcla líquida de F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/93 y el secado de la misma, para hacer que el espesor medio combinado con la capa de enfoque (4a) fuera de 21 μm . De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 17 según la presente invención.

Ejemplo 18

Se repitió el Ejemplo 16, a excepción de que el espesor medio de la capa de enfoque (4a) se cambió a 19,5 μm ; se formó una capa de enfoque (4b) mediante la aplicación de una mezcla líquida de SZ6030/MIBK en las proporciones de 59/203 y el secado de la misma, para hacer que el espesor medio combinado con la capa de enfoque (4a) fuera de 20 μm ; y luego se formó una capa de enfoque (4c) mediante la aplicación de una mezcla líquida de F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/93, y el secado de la misma, haciendo que el espesor medio combinado con las capas de enfoque (4a) y (4b) fuera de 21 μm . De este modo, se obtuvo un revestimiento

retroreflectante del Ejemplo 18 según la presente invención.

Ejemplo 19

Este ejemplo muestra una realización similar a la del Ejemplo 18, a excepción del cambio en el orden de la capa de enfoque (4a) y la capa de enfoque (4b). Es decir, la capa de enfoque (4a) que tiene un espesor medio de 1 µm se formó mediante la aplicación de una mezcla líquida de SZ6030/MIBK en la proporción de 59/203 y el secado de la misma. Seguidamente, la capa de enfoque (4b) se formó mediante la aplicación de una mezcla líquida de 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industrias Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) con 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y el secado de la misma, siendo la solución de resina acrílica (NISSETSU RS-5000) de un copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico que tenía un peso molecular medio en peso de 250.000, diluido con una mezcla disolvente de tolueno/xileno/acetato de etilo/butanol en las proporciones de mezcla de 13/49/28/10 hasta un contenido de componentes no volátiles del 30 %. El espesor medio combinado de la capa de enfoque (4a) fue de 20 µm. Seguidamente, se formó una capa de enfoque (4c) mediante la aplicación de una mezcla líquida de F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/93 y el secado de la misma, haciendo que el espesor medio combinado con las capas de enfoque (4a) y (4b) fuera de 21 µm. De este modo, se obtuvo un revestimiento retroreflectante del Ejemplo 19 según la presente invención.

Ejemplo 20

Este ejemplo muestra una realización similar a la del Ejemplo 19, a excepción del cambio en el orden de la capa de enfoque (4b) y la capa de enfoque (4c). Tras la formación de la capa de enfoque (4a) del Ejemplo 19, se formó una capa de enfoque (4b) mediante la aplicación de una mezcla líquida de F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/93 y el secado de la misma, formando un espesor medio combinado con (4a) de 4 µm. Seguidamente, se formó la capa de enfoque (4c) mediante la aplicación de una mezcla líquida de 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industrias Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) con 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y el secado de la misma, siendo la solución de resina acrílica (NISSETSU RS-5000) de un copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico que tenía un peso molecular medio en peso de 250.000, diluido con una mezcla disolvente de tolueno/xileno/acetato de etilo/butanol en las proporciones de mezcla de 13/49/28/10 hasta un contenido de componentes no volátiles del 30 %. El espesor medio combinado de las capas de enfoque (4a), (4b) y (4c) fue de 21 µm. De este modo, se obtuvo un revestimiento retroreflectante del Ejemplo 20 según la presente invención.

Ejemplo 21

Se repitió el Ejemplo 1 a excepción de que la capa de enfoque (4) que tenía un espesor medio en seco de 21 µm formada por la aplicación sobre la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio (3) de una solución de tolueno que tenía un contenido de componentes no volátiles de 20 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y el secado de la misma, se reemplazó por la siguiente:

una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio de 20µm, que se formó mediante la aplicación de una mezcla líquida de 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) con 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y el secado de la misma; una capa de enfoque (4b) de una mezcla líquida de SZ6030/RS-5000/MIBK en proporciones de 10/90/200, que tenía un espesor de 21 µm combinada con la capa de enfoque (4a);

y otra capa de enfoque (4c) de una mezcla líquida de F5420/MIBK en una proporción de 5/95, que tenía un espesor de 22 µm combinada con las capas de enfoque (4a) y (4b).

De este modo, se obtuvo un revestimiento retroreflectante del Ejemplo 21 según la presente invención.

Ejemplo 22

Se repitió el Ejemplo 21, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por SZ6030/RS-5000/MIBK en las proporciones de 50/50/500, para proporcionar un revestimiento retroreflectante del Ejemplo 22 según la presente invención.

Ejemplo 23

Se repitió el Ejemplo 21, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por SZ6030/RS-5000/MIBK en las proporciones de 50/10/500, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 23 según la presente invención.

5 **Ejemplo 24**

Se repitió el Ejemplo 21, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4c) por 3F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/200, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 24 según la presente invención.

Ejemplo 25

10 Se repitió el Ejemplo 22, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4c) por F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/200, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 25 según la presente invención.

Ejemplo 26

15 Se repitió el Ejemplo 23, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4c) por F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/200, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 26 según la presente invención.

Ejemplo 27

20 Se repitió el Ejemplo 1 a excepción de que la capa de enfoque (4) que tenía un espesor medio en seco de 21µm formada por la aplicación sobre la superficie en la que se habían introducido las perlas de vidrio (3) de una solución de tolueno que tenía un contenido de componentes no volátiles de 20 % en peso de resina de vinilciclopentanorborneno fabricada por JSR Kabushiki Kaisha (nombre comercial: ARTON FX4727), que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1 que aparece más adelante, y el secado de la misma, se reemplazó por la siguiente:

25 una capa de enfoque (4a) que tenía un espesor medio de 20µm, que se formó mediante la aplicación de una mezcla líquida de 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) con 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y el secado de la misma; una
30 capa de enfoque (4b) de 1 µm de espesor de una mezcla líquida de F5420/MIBK en la proporción de 5/95; y otra capa de enfoque (4c) de SZ6030/RS-5000/MIBK en una proporción de 10/90/500, que tenía un espesor de 22 µm combinada con las capas de enfoque (4a) y (4b).

De este modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 27 según la presente invención.

Ejemplo 28

35 Se repitió el Ejemplo 27, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por SZ6030/RS-5000/MIBK en las proporciones de 50/50/500.

De ese modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 28 según la presente invención.

Ejemplo 29

Se repitió el Ejemplo 27, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por SZ6030/RS-5000/MIBK en las proporciones de 90/10/500.

40 De ese modo, se obtuvo un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 29 según la presente invención.

Ejemplo 30

Se repitió el Ejemplo 27, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/200, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 30 según la presente invención.

45 **Ejemplo 31**

Se repitió el Ejemplo 28, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por

F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/200, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 31 según la presente invención.

Ejemplo 32

- 5 Se repitió el Ejemplo 29, a excepción del cambio de la composición de la capa de enfoque (4b) por F5420/SZ6030/MIBK en las proporciones de 77/23/200, para proporcionar un revestimiento retrorreflectante del Ejemplo 32 según la presente invención.

Ejemplo comparativo 1

- 10 Se preparó un revestimiento retrorreflectante comparativo 1 que tenía la misma estructura de corte transversal del que se muestra en la Fig. 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina que constituye la capa de enfoque (4) era de una mezcla líquida que se preparó añadiendo a 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), 7,1 partes en peso de metilisobutilcetona y 10,7 partes en peso de tolueno como disolventes, y mezclando por agitación.

- 15 Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento retrorreflectante y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante comparativo 1, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su resistencia al despegado fue de 16,0 N/25 mm, y el despegado del revestimiento reflectante tuvo lugar entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

- 20 El rendimiento retrorreflectante fue de 107 cd/1x/m^2 , lo que fue satisfactorio para el propósito de la presente invención.

El alargamiento a la rotura fue del 32 %, lo que fue satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En la prueba de resistencia al calor acelerada, el revestimiento reflectante se despegó entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

- 25 Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante comparativo 1 tal como el obtenido en el Ejemplo comparativo 1, aunque tenía una alta resistencia al despegado, se despegó entre la capa de adhesivo (7) del revestimiento reflectante y el sustrato (8), y no logró satisfacer el propósito de la presente invención.

Ejemplo comparativo 2

- 30 Se preparó un revestimiento retrorreflectante comparativo 2 que tenía la misma estructura de corte transversal que se muestra en la Fig. 7 de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de que se usó una resina de cloruro de vinilo fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial Hi-S Film N-15F) como la resina para formar la capa superficial; se usó una resina formada mezclando 100 partes en peso de una solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial: NISSETSU RS-5000) con 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11) para formar la capa de enfoque (4a); y se usó una mezcla líquida formada mediante la adición a 100 partes en peso de una solución de resina de poliéster fabricada por Mitsui Chemicals Co. (nombre comercial: ORESTAR Q-203) y 11,6 partes en peso de solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11), de 33,8 partes en peso de metilisobutilcetona y 14,5 partes en peso de tolueno como disolventes, y el mezclado por agitación, como la resina para formar la capa de enfoque (4b).

- 40 Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento retrorreflectante y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante comparativo 2, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su resistencia al despegado fue de 15,0 N/25 mm, y el despegado del revestimiento reflectante tuvo lugar entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

- 45 El rendimiento retrorreflectante fue de 95 cd/1x/m^2 , que es satisfactorio para el propósito de la presente invención.

Sin embargo, el alargamiento a la rotura fue del 150 %, y el estado de despegado deseado no se obtuvo, por lo que no se consiguió el propósito de la invención.

En la prueba de resistencia al calor acelerada, el revestimiento reflectante se despegó entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante comparativo 2 tal como el obtenido en el Ejemplo comparativo 2, aunque tenía una alta resistencia al despegado, se despegó entre la capa de adhesivo (7) del revestimiento reflectante y el sustrato (8), y no logró satisfacer el propósito de la presente invención.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó un revestimiento retrorreflectante comparativo 3 que tenía la misma estructura de corte transversal que se muestra en la Fig. 7 de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de que se usó una mezcla líquida obtenida mediante el mezclado por agitación de 100 partes en peso de solución de resina acrílica fabricada por Nippon Carbide Industries Co., Inc. (nombre comercial NISSETSU RS-5000), 108 partes en peso de solución de CAB (Eastman Chemical Co., nombre comercial: CAB-381-0.5, solución en acetato de butilo de CAB con un contenido en sólidos del 20 %) y 5,5 partes en peso de una solución de resina de melamina metilada fabricada por Sanwa Chemical Co. (nombre comercial: NIKALAC MS-11) con 2,4 partes en peso de metilisobutilcetona y 3,7 partes en peso de tolueno como disolventes, como la resina para formar la capa de enfoque.

Así pues, se midió la resistencia al despegado, el estado de despegado, el rendimiento retrorreflectante y el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante comparativo 3, y se sometió a una prueba de resistencia al calor acelerada.

Su resistencia al despegado fue de 8,5 N/25 mm, y el despegado del revestimiento reflectante tuvo lugar entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

El rendimiento retrorreflectante fue de 80 cd/1x/m², que es satisfactorio para el propósito de la presente invención. El alargamiento a la rotura fue del 32 %, lo que fue satisfactorio para el propósito de la presente invención.

En la prueba de resistencia al calor acelerada, el revestimiento reflectante se despegó entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8).

Según lo anterior, el revestimiento retrorreflectante comparativo 3 se despegó entre la capa de adhesivo (7) y el sustrato (8), siendo insatisfactorio a los efectos de la presente invención.

Los rendimientos de las resinas usadas para las capas de enfoque de los revestimientos retrorreflectantes fabricados en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se muestran en la Tabla 1 a modo de comparación.

La resina usada para la capa de enfoque (4) en los Ejemplos 1-4 y Ejemplos 6-11 fue resina de vinilciclopentanorborneno, que es una resina de poliolefina alicíclica. La resina usada en el Ejemplo 5 fue una resina acrílica alicíclica. La resina usada para la capa de enfoque (4) en el Ejemplo 12 fue un compuesto que contenía silicio, que en el Ejemplo 13 fue una resina que contenía flúor, que en el Ejemplo 14 fue un derivado de celulosa y que en el ejemplo 15, una resina acrílica a la que se añadió un derivado de celulosa. Por otra parte, las resinas usadas en los Ejemplos Comparativos 1-2 fueron resinas acrílicas, y la usada en el Ejemplo Comparativo 3 fue una resina acrílica a la que se añadió una resina de butirato de acetato de celulosa.

Todas las resinas de poliolefina alicíclicas, las resinas acrílicas alicíclicas y el derivado de celulosa usados en esos ejemplos tenían temperaturas de transición del estado vítreo no inferiores a 95 °C, mientras que las resinas conocidas que se usaron en los ejemplos comparativos tenían temperaturas de transición del estado vítreo no superiores a 35 °C. En términos generales, cuando se expone una resina a temperaturas superiores a su temperatura de transición del estado vítreo, su adhesión a una capa adyacente a la misma aumenta. Mientras que, en los entornos en los que se usan los artículos retrorreflectantes tales como señales de tráfico comunes o placas de matrícula de vehículos, la temperatura rara vez supera los 100 °C. Por lo tanto, se prefiere tal diferencia en la temperatura de transición del estado vítreo, ya que evita el aumento de la resistencia al despegado entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2) cuando las revestimientos retrorreflectantes según la presente invención se exponen en la práctica a entornos de alta temperatura.

Todas esas resinas de poliolefina alicíclicas, resinas acrílicas alicíclicas, resinas de silicona y resina que contiene flúor tenían una absorción hídrica no superior al 1,0 %, en contraste con las resinas conocidas usadas en los ejemplos comparativos, que tenían una absorción hídrica de al menos un 2,3 %. Se prefiere tal diferencia en la absorción hídrica, ya que evita el despegado no intencionado de la capa enfoque (4) durante el uso real del revestimiento retrorreflectante en ambientes húmedos causados por la lluvia, la niebla, el rocío y similares, debido a la absorción hídrica.

Todas esas resinas de poliolefina alicíclicas, resinas acrílicas alicíclicas, derivados de celulosa, resinas derivadas de silicio y resina que contiene flúor tienen la tasa de cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad no superior al 0,12 %, mientras que las resinas conocidas usadas en los ejemplos comparativos tenían una alta tasa de cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad, tal como al menos del 0,26 %. Si la tasa de cambio de percentil dimensional tras la absorción de humedad es elevada, cuando, en la práctica, el revestimiento

retroreflectante se expone a ambientes húmedos causados por la lluvia, la niebla, el rocío y similares, su capa de enfoque (4) absorbe la humedad, provocando el despegado no intencionado durante su uso, lo cual no es deseable.

Además, la transmisión de luz total de las resinas usadas en los ejemplos es invariablemente tan alta como al menos del 88 %, similar a la transmisión de luz total de las resinas conocidas usadas en los ejemplos comparativos, que permiten que los revestimientos retroreflectantes mantengan una retroreflectancia excelente.

5

TABLA 1

	Resina usada para la capa de enfoque (4a)		Temp. de transición del estado vítreo (°C)	Absorción hídrica (%)	Cambio de percentil dimensional (%)	Transmisión de luz total (%)
	Estructura de la resina	Nombre comercial				
Ejemplo 1*	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 2*	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 3	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 4	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0, 2	0,02	94
Ejemplo 5	resina acrílica alicíclica	OPTOREZ OZ1000	105	1,0	0,09	95
Ejemplo 6	resina de vinilciclopentanorborneno	CARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 7	resina de vinilciclopentanorborneno	CARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 8	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 9	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 10	resina de vinilciclopentanorborneno	ARTON FX4727	120	0,2	0,02	94
Ejemplo 11	resina de vinilciclopentanorborneno	CARTON FX4727	120	0,2	0,02	94

(continuación)

	Resina usada para la capa de enfoque (4a)		Temp. de transición del estado vítreo (°C)	Absorción hídrica (%)	Cambio de percentil dimensional (%)	Transmisión de luz total (%)
	Estructura de la resina	Nombre comercial				
Ejemplo 12	resina derivada de silicio	SR2405	-	0,3	0,04	88
Ejemplo 13	resina que contiene flúor	LUMI-FLON LF-100	-	0,3	0,03	85
Ejemplo 14	derivado de celulosa	CAB381-0.5	130	1,7	0,11	89
Ejemplo 15	derivado de celulosa de resina acrílica	MM075A1 CAB381-0.5	120	1,8	0,12	90
Ejemplo comparativo 1	resina acrílica	RS5000	22	2,3	0,30	92
Ejemplo comparativo 2	resina acrílica	RS5000	22	2,3	0,30	92
Ejemplo comparativo 3	butirato de acetato de celulosa de resina acrílica	RS5000 CAB381-0.5	35	1,8	0,26	90
*para comparar						
El concepto general de Tg no se aplica al compuesto que contiene silicona ni a la resina que contiene flúor.						

Los resultados de las pruebas de rendimiento de las piezas de ensayo preparadas como en los Ejemplos 1-15 anteriores y los Ejemplos comparativos 1-3 se muestran en la Tabla 2.

- 5 Todos los revestimientos retrorreflectantes de la presente invención como los fabricados en los Ejemplos 1-15 mostraron retrorreflectancias similares a las de los Ejemplos comparativos 1-3.

10 La resistencia al despegado de los revestimientos retrorreflectantes de los Ejemplos 1-15 no fueron invariablemente mayores de 4,5 N/25 mm. Éstos no se despegaron entre el sustrato y la capa de adhesivo. El despegado se produjo bien entre la capa de enfoque y las perlas de vidrio y la capa de retención, o mediante la rotura de la propia capa de enfoque, perdiéndose la retrorreflectancia de los revestimientos. Por el contrario, la resistencia al despegado de los revestimientos retrorreflectantes comparativos de los Ejemplos comparativos 1 a 3 fue tan alta como de 8,5-16,0 N/25 mm, y en todas ellas, el despegado se produjo entre la capa de adhesivo y el sustrato, y los revestimientos reflectantes despegados conservaron su retrorreflectancia.

15 Por otra parte, también después de la prueba de resistencia al calor acelerada, las revestimientos retrorreflectantes como los formados en los Ejemplos 1-15 no se despegaron entre el sustrato y la capa de adhesivo, sino que el despegado fue como consecuencia de la fácil separación entre la capa de enfoque y las perlas de vidrio y la capa de retención, o por la rotura de la propia capa de enfoque. Por consiguiente, se perdió su retrorreflectancia. Por el contrario, el despegado de los revestimientos retrorreflectantes comparativos de los Ejemplos comparativos 1-3 según la técnica convencional se produjeron invariablemente entre la capa de adhesivo y el sustrato, y los revestimientos despegados conservaron su retrorreflectancia.

20 Aunque los revestimientos retrorreflectantes como los formados en los Ejemplos 1-5 y 7-15 resultaron tener valores del alargamiento a la rotura tan bajos como del 26 al 33 %, el despegado de la capa de enfoque (4) de las perlas de vidrio (3) y la capa de retención (2) se siguió produciendo fácilmente y perdieron por completo su retrorreflectancia. Por otro lado, el alargamiento a la rotura del revestimiento retrorreflectante conocido provisto de una capa extraíble fue tan alto como del 80 %. Una vez más, los revestimientos retrorreflectantes de los Ejemplos comparativos 1 y 3 también resultaron tener valores bajos de alargamiento a la rotura, es decir, del 32 %. Sin embargo, todos ellos se despegaron entre su capa de adhesivo y el sustrato, y mantuvieron su retrorreflectancia.

TABLA 2

	Resistencia al despegado (N/25 mm)	Estado de despegado (-)	Retrorreflectancia (cd/1x/m ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Prueba de resistencia al calor acelerada (-)
Ejemplo 1*	0,2	A1	95	26	A1
Ejemplo 2*	0,4	A1	93	27	A1
Ejemplo 3	1,0	A1	94	29	A1
Ejemplo 4	1,1	B	89	29	B
Ejemplo 5	1,4	A1	90	28	A1
Ejemplo 6	1,2	A1	92	93	A1
Ejemplo 7	1,1	A1	91	36	A1
Ejemplo 8	1,4	A1	85	33	A1
Ejemplo 9	1,2	A1	94	28	A1
Ejemplo 10	1,0	A1	92	28	A1
Ejemplo 11	1,9	A1	89	21	A1
Ejemplo 12	1,3	A1	81	28	A1
Ejemplo 13	1,1	A1	84	27	A1
Ejemplo 14	3,1	A1	88	29	A1
Ejemplo 15	4,5	A2	83	30	A2
Ejemplo comparativo 1	16,0	C	107	32	C
Ejemplo comparativo 2	15,0	C	95	150	C
Ejemplo comparativo 3	8,5	C	80	32	C
*para comparar					

Los resultados de las pruebas de rendimiento de las piezas de ensayo preparadas como en los Ejemplos 16-32 se muestran en la Tabla 3.

5

TABLA 3

	Resistencia al despegado (N/25 mm)	Estado de despegado (-)	Retrorreflectancia (cd/1x/m ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Prueba de resistencia al calor acelerada (-)	Prueba de despegado del papel extraíble (-)
Ejemplo 16	1,5	E	91	27	E	E
Ejemplo 17	1,2	E	90	28	E	E
Ejemplo 18	1,3	F	97	29	F	F
Ejemplo 19	1,3	F	94	29	F	F

(continuación)

	Resistencia al despegado (N/25 mm)	Estado de despegado (-)	Retroreflectancia (cd/1x/m ²)	Alargamiento a la rotura (%)	Prueba de resistencia al calor acelerada (-)	Prueba de despegado del papel extraíble (-)
Ejemplo 20	1,8	C	99	30	C	H
Ejemplo 21	1,3	F	92	35	F	F
Ejemplo 22	1,3	F	92	25	F	F
Ejemplo 23	1,2	F	92	27	F	F
Ejemplo 24	1,0	F	93	29	F	F
Ejemplo 25	1,0	F	103	30	F	F
Ejemplo 26	1,0	F	99	31	F	F
Ejemplo 27	1,3	A4, D, F	92	31	A4, D, F	H
Ejemplo 28	1,2	A4, D, F	98	20	A4, D, F	H
Ejemplo 29	1,1	A4, D, F	97	30	A4, D, F	H
Ejemplo 30	1,1	D o F	96	30	A4, D, F	A4, D, F
Ejemplo 31	1,0	D o F	95	29	A4, D, F	A4, D, F
Ejemplo 32	0,9	D o F	92	27	A4, D, F	A4, D, F

Utilidad industrial

- 5 La invención puede proporcionar revestimientos retrorreflectantes que presentan un efecto a prueba de modificaciones cuando se usan para señales tales como señales de tráfico y señales de construcción, placas de matrícula de vehículos, tales como automóviles o motocicletas, materiales de seguridad, tales como ropa y chalecos salvavidas, marcas de tableros de anuncios o similares, diversos tipos de etiquetas adhesivas de certificación, detectores reflectantes de luz visible, luz láser o luz infrarroja, y similares.
- 10 Más específicamente, la invención se refiere a un revestimiento retrorreflectante útil para diversas etiquetas adhesivas de certificación y similares que, cuando se despegan del sustrato sobre el que se ha pegado para darle otros usos, pierde su retrorreflectancia, porque lleva incorporado una capa de enfoque formada por resina de poliolefina alicíclica o resina acrílica, derivado de celulosa, resina derivada de silicio, resina que contiene flúor, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o mezclas de las mismas, y el despegado se produce entre las perlas de vidrio y la capa de enfoque, o entre las capas de enfoque, o entre la capa de enfoque y la capa reflectante especular.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Un revestimiento retrorreflectante del tipo de lentes incorporadas que comprende al menos un gran número de microperlas de vidrio (3), una capa de retención (2), formada por una resina transmisora de la luz, que retiene la perlas de vidrio (3), una capa reflectante especular (6) que refleja la luz incidente y al menos una capa de enfoque (4), formada por resina transmisora de la luz, que está dispuesta entre las perlas de vidrio (3) y la capa reflectante especular (6), que **se caracteriza porque** se proporciona una capa de adhesivo (7) bajo la capa reflectante especular (6) del revestimiento retrorreflectante de manera que se puede pegar sobre un sustrato (8) mediante la capa de adhesivo (7) y un intento de despegar el revestimiento retrorreflectante del sustrato (8) provoca el despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2), y/o la destrucción de la capa de enfoque (4), mediante lo cual se daña o se destruye la retrorreflectancia, en el que la resina que constituye la capa de enfoque (4) es resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de poliuretano, resina alquídica, resina de butiral, resina de poliéster o una mezcla de dos o más de éstas.
2. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 1, en el que la resistencia al despegado interlaminar entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la resistencia al despegado debida a la destrucción de la capa de enfoque (4) es de 0,1-15 N/25 mm.
3. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que **se caracteriza porque** hay una capa superficial (1) formada por resina transmisora de la luz instalada sobre la capa de retención (2) del revestimiento retrorreflectante.
4. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 3, que **se caracteriza porque** la resina que constituye la capa superficial (1) y/o la capa de retención (2) es resina acrílica, resina alquídica o resina de poliéster.
5. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 que **se caracteriza porque** tiene al menos dos capas de enfoque (4a, 4b, etc.), siendo una de las capas de enfoque de resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica, resina de butiral, resina de poliéster o una mezcla de dos o más de estas resinas.
6. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 que **se caracteriza porque** la resistencia al despegado entre la capa de enfoque (4) y las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2) y/o otra/s capa/s de enfoque, o la resistencia al despegado debido a la rotura de la capa de enfoque (4) es menor que la resistencia al despegado entre la capa de adhesivo (7) del revestimiento retrorreflectante y el sustrato (8) en al menos 2 Newton (N)/ 25 mm.
7. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-6 que **se caracteriza porque** la resina que constituye la capa de enfoque (4) es una resina acrílica, excepto resina acrílica alicíclica que tenga una temperatura de transición del estado vítreo (Tg) de 0-190 °C.
8. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 3-6 que **se caracteriza porque** la resina que constituye la capa de enfoque (4) es una resina de poliuretano que tiene una temperatura de transición del estado vítreo (Tg) de 20-120 °C.
9. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-6 que **se caracteriza porque** la resina que constituye la capa de enfoque (4) es una resina de poliéster que tiene una temperatura de transición del estado vítreo (Tg) de -130 - 120 °C.
10. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-6 que **se caracteriza porque** la resina de poliéster que constituye la capa de enfoque (4) es una resina alquídica que tiene una temperatura de transición del estado vítreo (Tg) de 50-120 °C.
11. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3-6 que **se caracteriza porque** la resina que constituye la capa de enfoque (4) es una resina de butiral, en particular, resina de polivinilbutiral, que tiene una temperatura de transición del estado vítreo (Tg) de 50-110 °C.
12. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 que **se caracteriza porque** la resina que constituye la capa de enfoque (4) tiene una transmisión de luz total del 75-98 %.
13. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 que **se caracteriza porque** tiene un alargamiento a la rotura no superior al 36 %.
14. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 13 que **se caracteriza porque** tiene un alargamiento a la rotura no superior al 30 %.
15. Revestimiento retrorreflectante según una cualquiera de las reivindicaciones 5-14 que **se caracteriza porque** la

capa de enfoque (4a) se proporciona parcialmente en la capa de enfoque (4).

16. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 15 que **se caracteriza porque** la capa de enfoque (4a) proporcionada parcialmente se forma como regiones independientes de las perlas de vidrio (3) y/o la capa de retención (2).

5 17. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 16 que **se caracteriza porque** el tamaño de las regiones independientes que forman la capa de enfoque (4a) instalada parcialmente es de 25-400 mm².

10 18. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 1 que **se caracteriza porque** la capa de enfoque (4) consiste en tres capas, la capa de enfoque (4a), que está en contacto con las perlas de vidrio y la capa de retención es una resina acrílica, la segunda capa de enfoque (4b) es una mezcla de un compuesto de silicio acrílico con una resina acrílica, y la capa de enfoque (4c), que está en contacto con la capa reflectante especular, es una mezcla de un compuesto de silicio acrílico con resina de poliolefina alicíclica y está instalada total o parcialmente.

15 19. Revestimiento retrorreflectante según la reivindicación 1 que **se caracteriza porque** la capa de enfoque (4) consiste en tres capas, la capa de enfoque (4a), que está en contacto con las perlas de vidrio y la capa de retención es una resina acrílica, la segunda capa de enfoque (4b) es una mezcla de un compuesto de silicio acrílico con una resina de poliolefina alicíclica y está instalada total o parcialmente, y la capa de enfoque (4c), que está en contacto con la capa reflectante especular, es una mezcla de un compuesto de silicio acrílico con una resina acrílica.

Fig. 1

(Técnica anterior)

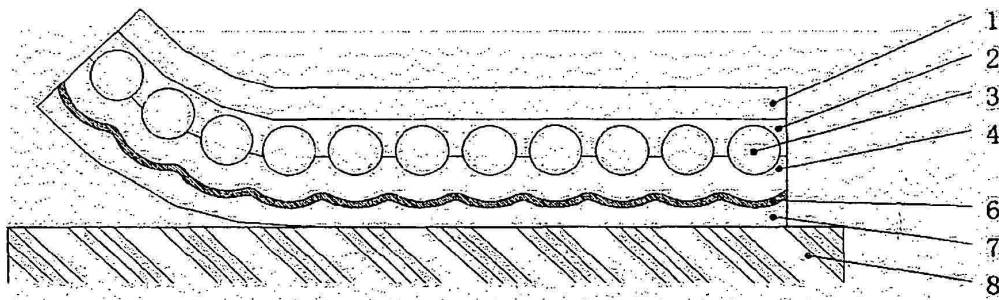


Fig. 2

(Técnica anterior)

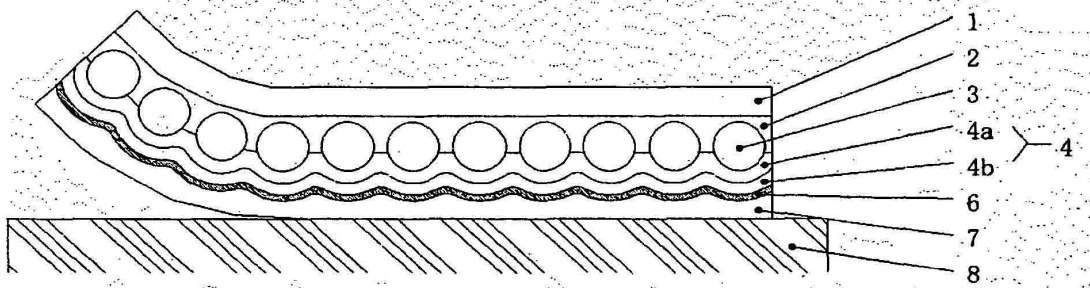


Fig. 3

(Técnica anterior)

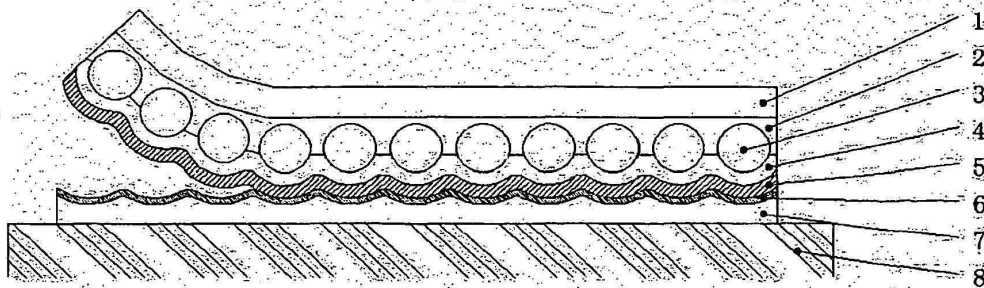


Fig. 4

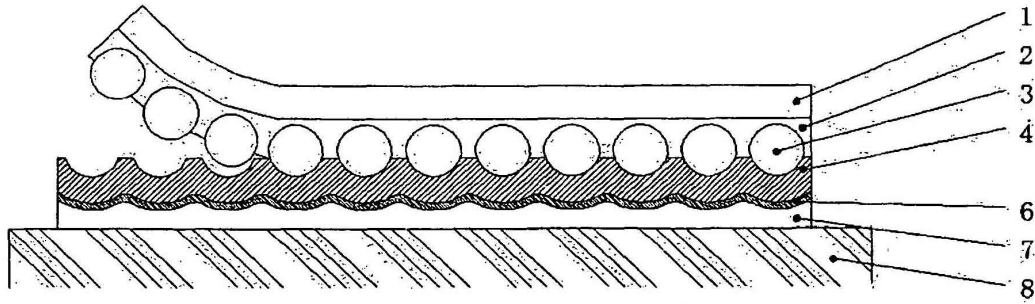


Fig. 5

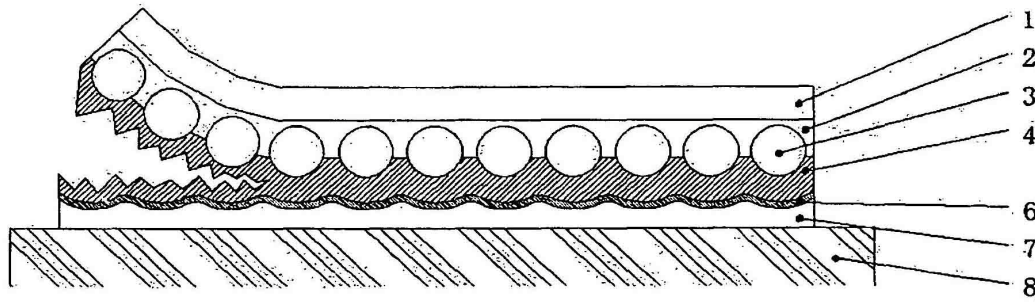


Fig. 6

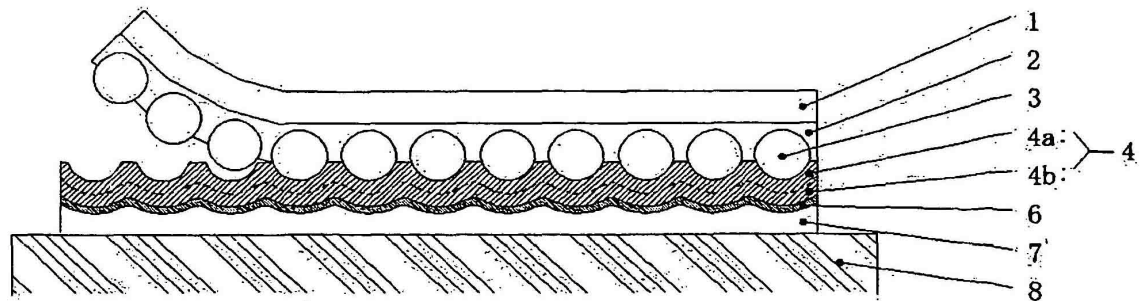


Fig. 7

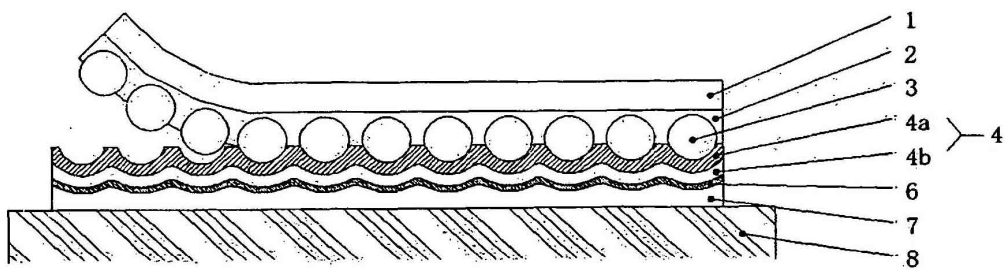


Fig. 8

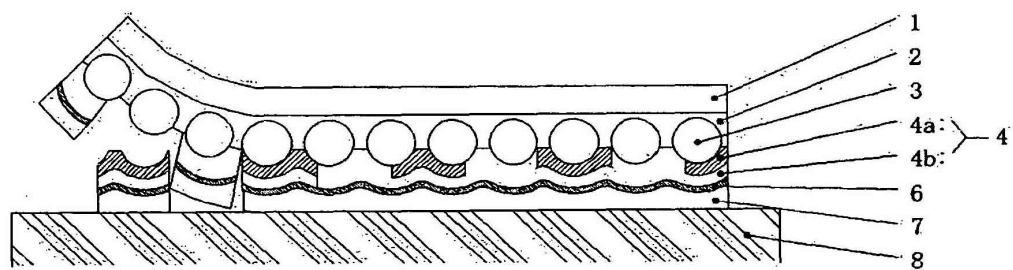


Fig. 9

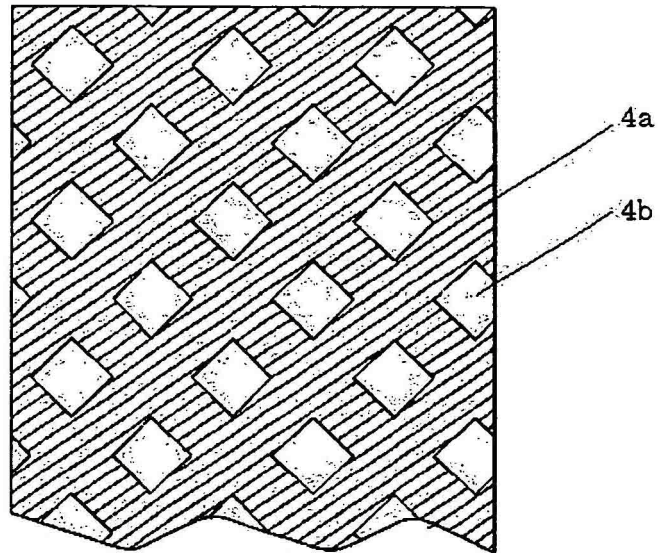


Fig. 10

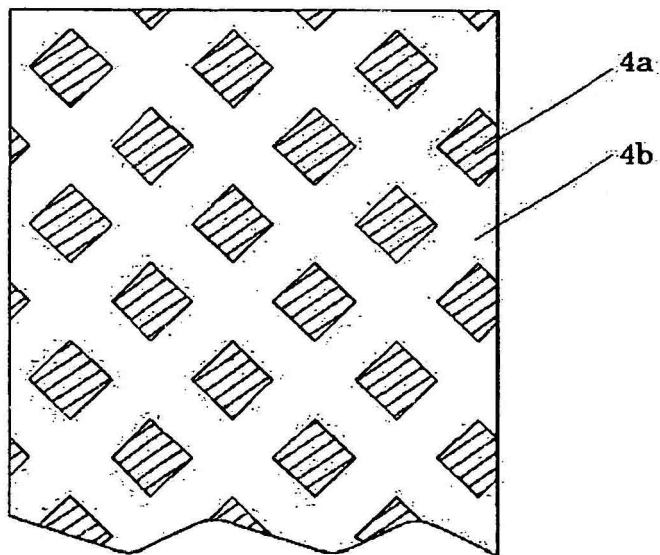


Fig. 11

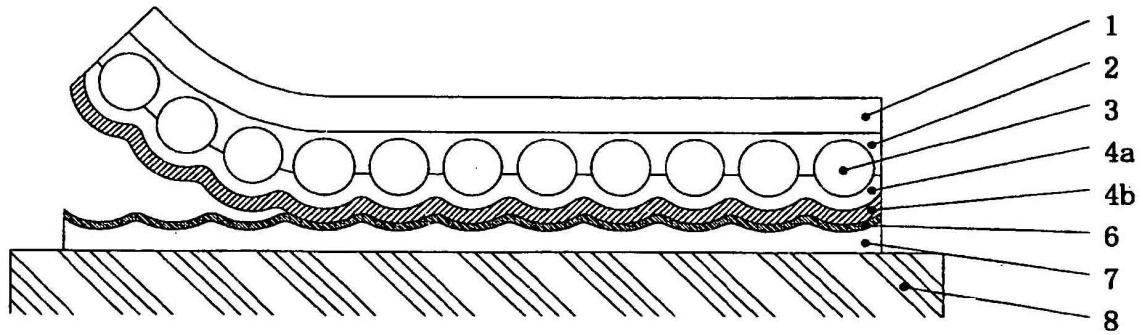


Fig. 12

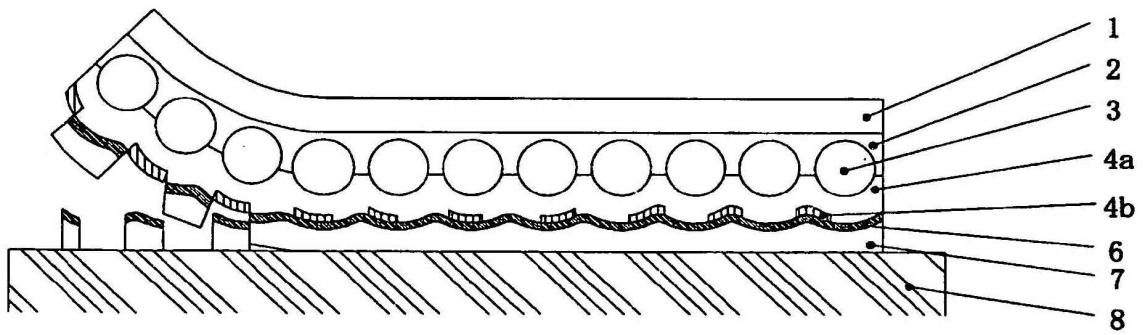


Fig. 13

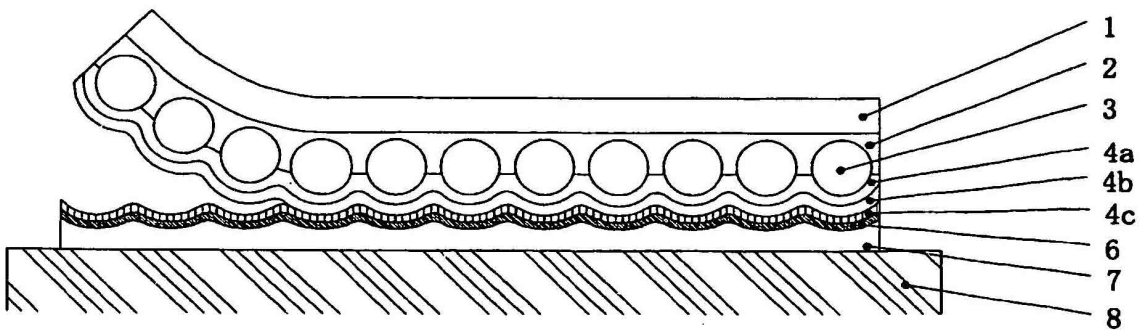


Fig. 14

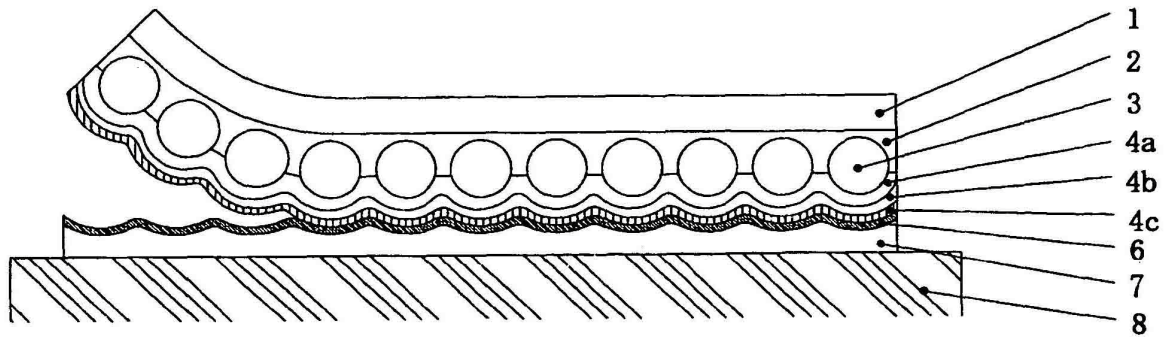


Fig. 15

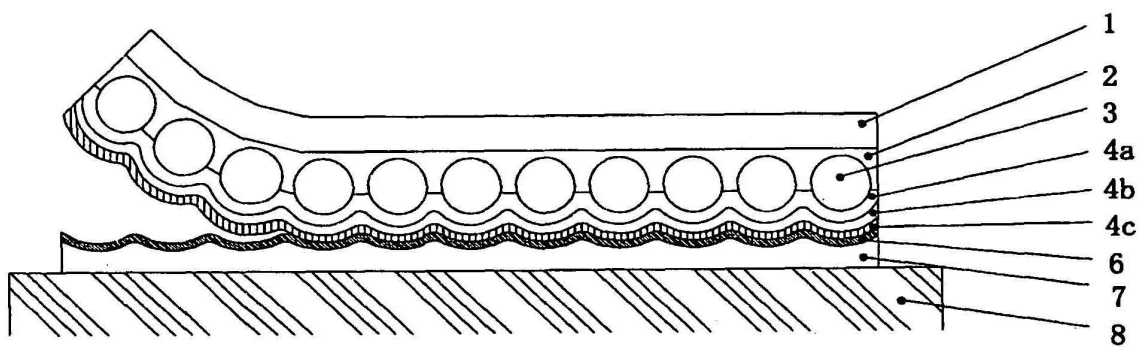


Fig. 16

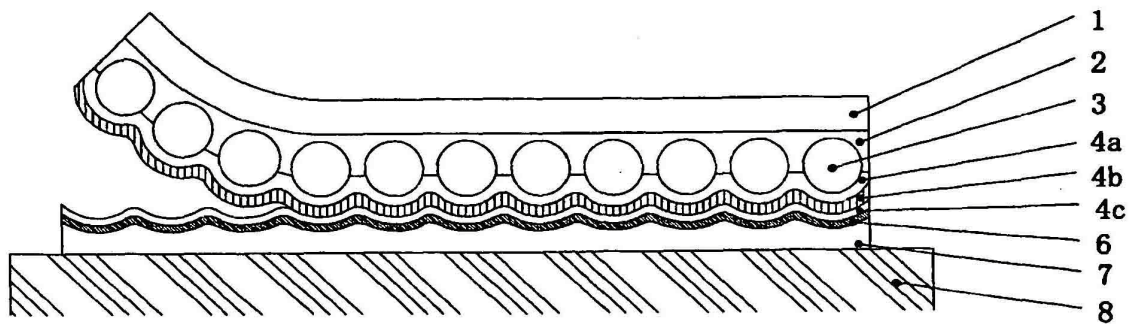


Fig. 17

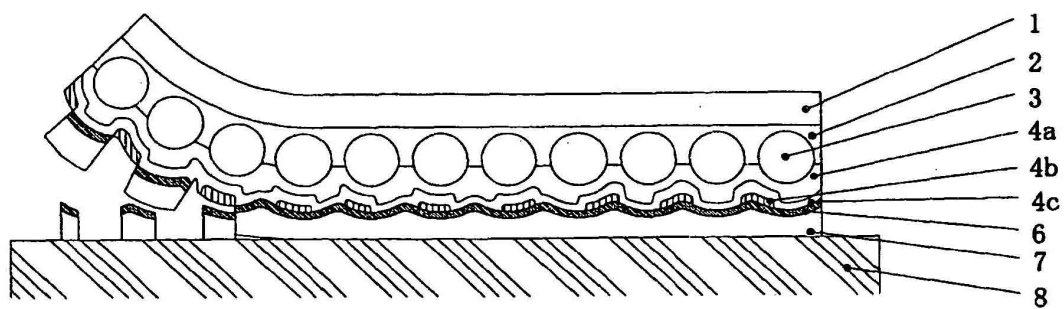


Fig. 18

