



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819071.2

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344725C

[22] 申请日 2000.2.18 [21] 申请号 00819071.2

[86] 国际申请 PCT/AU2000/000116 2000.2.18

[87] 国际公布 WO2001/060943 英 2001.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.19

[73] 专利权人 奥赖恩 21A. D. 有限公司

地址 澳大利亚昆士兰

[72] 发明人 彼得·伯内尔琼斯

[56] 参考文献

US5135591A 1992.8.4

JP54-35084A 1979.3.14

US4211813A 1980.7.8

US5607621A 1997.3.4

CN1140183A 1997.1.15

CN1043148A 1990.6.20

审查员 田丽丽

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 3 页 说明书 54 页

[54] 发明名称

发光凝胶涂层和可模压树脂

[57] 摘要

发光聚合物是由热固性不饱和聚酯、悬浮填料和磷光颜料制成并用于制备凝胶涂布物品和模塑、铸造和玻璃纤维增强塑料的(FRP)物品。优选的热固性不饱和聚酯树脂是通过将烯属不饱和及芳香二羧酸和酸酐的混合物与二元醇及可聚合亚乙烯基单体缩合制成的。优选的悬浮填料和触变改性剂包括二氧化硅片(特别是沉淀和热解法二氧化硅以及由细到粗的砂)、微球体、玻璃纤维和其它短纤维、霞石正长岩、长石、云母、浮石、硫酸镁、碳酸钙、皂土和各种粘土以及触变改性剂以及它们的混合物。优选的磷光颜料包括碱土金属铝酸盐磷光体、硫化锌磷光体及这些磷光体的混合物，特别是通过多重金属和/或稀土金属激活的那些磷光体。所述发光树脂可以用卤化聚酯树脂和/或添加剂使其耐火并通过加入柔性树脂使其柔顺。

1、一种发光聚合物，包括：

- a) 一种热固性聚酯；
- b) 一种悬浮填料；
- c) 一种磷光颜料；
- d) 一种聚合催化剂；和
- e) 含有增强纤维的增强材料，其中增强纤维是玻璃纤维物品。

2、一种光致发光和热致发光的凝胶涂敷的物品，通过下述方法制备：将一种聚合催化剂加入到光致发光和热致发光聚合物中，并将形成的混合物作为凝胶涂层施加到物品的表面上，其中所述的光致发光和热致发光聚合物含有：

- a) 一种热固性聚酯树脂；
- b) 一种悬浮填料；和
- c) 光致发光和热致发光的磷光颗粒。

3、一种涂敷的物品，通过下述方法制备：将一种聚合催化剂加入到光致发光和热致发光聚合物中，所述的聚合物含有一种热固性聚酯树脂、一种悬浮填料和光致发光和热致发光的磷光颗粒，其中所述的催化的光致发光和热致发光聚合物被用作凝胶涂层以形成选自层压物品、铸塑物品和模压物品的涂敷物品。

4、一种光致发光和热致发光的物品，通过下述方法制备：将一种聚合催化剂加入到光致发光和热致发光聚合物中，并使用一种先前存在的物品以形成所述的光致发光和热致发光的物品，其中所述的光致发光和热致发光聚合物含有一种热固性聚酯树脂、一种悬浮填料和光致发光和热致发光的磷光颗粒。

5、权利要求 4 所述的光致发光和热致发光物品，其中所述的先前存在的物品是纤维光学材料或是紫外灯泡。

6、权利要求 4 所述的光致发光和热致发光物品，其中所述光致发光和热致发光聚合物还含有柔性聚酯组分并将其涂敷到织物上形成光致发光和热致发光的织物和衣服物品。

7、权利要求 4 所述的光致发光和热致发光物品，其中所述光致发光和热致发光的聚合物还含有选自耐火树脂和耐火添加剂的耐火材料。

8、权利要求 7 所述的光致发光和热致发光物品，其中所述耐火树脂含有选自以下的反应性中间体：氯菌酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、二溴新戊二醇、四氯邻苯二甲酸酐、十溴二苯醚、溴代双酚-A 和五溴二苯醚。

9、权利要求 7 所述的光致发光和热致发光物品，其中所述耐火添加剂选自：离子溴、溴化磷、氢氧化铝、氢氧化镁、磷酸酯类、乙烯基膦酸酯类、二(烃基)乙烯基膦酸酯类以及它们的缩合产物、氧化锑、硼酸锌、偏硼酸钡、钼化合物、碳酸镁和这些添加剂的混合物。

10、权利要求 7 所述的光致发光和热致发光物品，其中将所述光致发光和热致发光的聚合物被涂敷到织物上，并用于形成例如衣服和热气球的物品。

11、一种制备发光聚合物的方法，包括：

- a) 将一种热固性聚酯凝胶涂层树脂与选自以下的一种热固性可模压树脂混合形成一种热固性聚酯树脂混合物：热固性层压树脂、热固性铸塑树脂以及它们的混合物；
- b) 将一种悬浮填料以足够悬浮重磷光颜料的量加入所述热固性聚酯树脂混合物中；和
- c) 向所述热固性聚酯树脂混合物中加入一种磷光颜料。

12、权利要求 11 的发光聚合物的制备方法，其中所述热固性聚酯树脂选自：邻苯二甲酸聚酯树脂、间苯二甲酸聚酯树脂、马来酸酯聚酯树脂、富马酸酯聚酯树脂、二醇聚酯树脂以及它们的混合物。

13、权利要求 11 的发光聚合物的制备方法，其中所述方法还包括将一热固性耐火聚酯树脂混入所述树脂混合物中。

14、权利要求 11 的发光聚合物的制备方法，其中所述方法还包括将一热固性柔性聚酯树脂混入所述树脂混合物中。

15、制备发光成型物品的方法，包括：

a) 将一种热固性聚酯凝胶涂层树脂与选自以下的一种热固性可模压树脂混合形成一种热固性聚酯树脂混合物：热固性层压树脂、热固性铸塑树脂以及它们的混合物；

b) 将一种悬浮填料以足够悬浮重磷光颜料的量加入所述热固性聚酯树脂混合物中；和

c) 向所述热固性聚酯树脂混合物中加入一种磷光颜料；

d) 向所述的热固性聚酯树脂混合物中加入一种催化剂；和

e) 将所述的热固性聚酯树脂混合物形成为发光成型物品。

16、权利要求 15 的制备发光成型物品的方法，其中所述的发光成型物品是用玻璃纤维增强的。

17、由权利要求 15 的方法制备的发光成型物品。

18、制备发光凝胶涂敷产品的方法，包括：将一种热固性聚酯凝胶涂层树脂与选自热固性层压树脂、热固性铸塑树脂以及它们的混合物的一种热固性可模压树脂混合形成一种热固性聚酯树脂混合物；将一种悬浮填料以足够悬浮重磷光颜料的量加入所述热固性聚酯树脂混合物中；向所述热固性聚酯树脂混合物中加入一种磷光颜料形成发光热固性聚酯树脂混合物；向所述的热固性聚酯树脂混合物中加入一种聚合引发剂以形成催化的热固性发光树脂混合物，作为产品表面的凝胶涂层从而制备发光凝胶涂敷的产品。

19、由权利要求 18 的方法制备的发光凝胶涂敷的产品。

## 发光凝胶涂层和可模压树脂

### 发明领域

本发明涉及发光合成聚合物。更具体地说，本发明涉及用作凝胶涂层和可模压树脂的光致发光、热致发光和电致发光的聚合物混合物。

### 发明背景

术语“发光的”首先由 Eilhardt Wiedemann(德国物理学家和史学家)于 1888 年用于“所有不仅仅通过升高温度调节的光现象”。通过升高温度，Wiedemann 指的是如下事实：随着其温度升高，这些物料发出越来越多波长越来越短的射线，最后当液体和固体变得红热，然后变得白热时，使得眼睛可以觉察到。这是与发光或“冷光”相反的“炽热”或“热光”。

发光的实例有磷的暗淡光辉(化学发光)、某些固体(磷光体)在暴露于太阳光、X-射线或电子束之后的磷光、许多物质通过暴露于各种射线而被激活的短时荧光、当气体载有一电流时的北极光和电致发光、晶体当经摩擦或破碎时的摩擦发光、许多生物体的生物发光，包括萤火虫(firefly)、萤火虫(glowworm)和“海洋的燃烧”、树干腐烂时的真菌光、以及死肉或鱼的细菌光。

上百年来“炽热”是人工发光用于照亮路的常规方法：火把、蜡烛、油灯、汽灯和钨丝。一直需要一种有用且可以更新的冷光源，特别是光致发光材料，它们将吸收光，然后在长时间内发出有用量的光；热致发光材料，是通过热量激活的热致发光；和电致发光材料，光输出与电流相对应。

光致发光颜料是通过特定波长的可见射线或紫外线激活导致在

激活之后连续发光的那些物质。在中止发光和更新暴露于光下之后，这些物质再次吸收光能并呈现在暗处发光的性能(吸收-积累-发光循环)。大多数磷光颜料具有发光低和/或余辉短的问题。

已知有各种磷光物质，包括硫化物、金属铝酸盐氧化物、硅酸盐和各种稀土金属化合物(特别是稀土金属氧化物)。最常见类型的磷光颜料是替代锌并且被各种元素激活剂激活的硫化锌结构。已知许多发光材料可以通过加入含金属的硫化锌制备(发绿光)。而且，通常将不同的命名为激活剂、共激活剂或补偿剂的材料或材料混合物与硫化锌一起使用。已知的激活剂包括例如元素铜(形成 ZnS:Cu，可能是最常规的硫化锌磷光体)、铝、银、金、锰、镓、铟、钪、铅、铈、铽、铕、钆、钐、镨或其它稀土金属和卤素。这些激活剂假定进入主材料的晶格中并且主要是赋予材料发光性能。发出不同颜色光的其它硫化物磷光体包括 ZnCdS:Cu 和 ZnCdS:Ag、CaS:Bi、CaSrS:Bi、 $\alpha$  Ba-ZnS、Ba-Zn-CaS、SrS 等。其它重要类型的长寿命光致发光颜料是金属铝酸盐，特别是式  $MAl_2O_4$  的碱土铝酸盐氧化物，其中 M 是金属或金属混合物。实例是氧化铝锶( $SrAl_2O_4$ )、氧化铝钙( $CaAl_2O_4$ )、氧化铝钡( $BaAl_2O_4$ )及混合物。这些有或者没有加入镁的铝酸盐磷光体，还可以用其它金属或稀土金属激活。

例如，Bredol 等的 U.S.专利 No.5,558,817(1996)公开了一种立方体结构的发光硫化锌的生产方法，用铜和铝激活，形成具有高 x-值的色点和高发光功效的材料，并且工艺简单。Martin, Jr.的 U.S.专利 No.3,595,804(1971)公开了一种制备含有铝并用银或铜激活的硫化锌和 Zn-CaS 磷光体的方法。Dikhoff 等的 U.S.专利 No.3,957,678(1976)公开了一种生产锌和/或镉的发光硫化物的方法。所述发光硫化物可以经自激活或者被银、铜和/或金激活以及通过铝、镓、铟、钪和/或稀土金属共激活。Fan 等的 U.S.专利 No.3,970,582(1976)公开了含有  $\alpha$  Ba-ZnS 或 Ba-Zn-CaS 且用锰、铕、铈、铅或铽激活的发光材料以

及这种磷光体的制备方法。

在 Murayama 等的 U.S.专利 No.5,424,006 中公开了碱土金属铝酸盐氧化物磷光体及其制备。制备了加入或者没有加入镁的式  $MA1_2O_4$  的碱土金属铝氧化物磷光体，其中 M 选自钙、锶、钡或其混合物。这些磷光铝酸盐用铕激活或者与镧、铈、镨、钕、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥、锡、铋或其混合物共激活。这些金属铝酸盐磷光体具有明亮且长持续性的光致发光余辉，并且在 50°C 或以上的高温区或者在室温下被波长为 200-450 nm 的紫外线或可见射线照射时，显示热致发光的辉光峰。

开发 Murayama 等的碱土金属类铝酸盐磷光体，以便解决硫化锌磷光体在有水分的情况下受紫外线(UV)照射导致的分解的问题(因此难以将硫化锌磷光体用于将其放置在室外和暴露于直接太阳光下的领域)和余辉长度不够的问题(需要向所述磷光磷光体中掺杂放射性物质并使用自发光油漆，通过吸收辐射能向例如发光钟的物品保持发光)。例如激活的碱土金属铝酸盐氧化物的金属铝酸盐磷光体呈现紫外线不敏感性以及明亮且持续时间长的余辉发光性。然而，金属铝酸盐磷光体与硫化锌磷光体相比的一个缺点可能是需要相当长的时间和/或更强的激发照明以获得饱和的余辉亮度以及水和湿度的易损性。这指出了需要将特定的磷光体和磷光体混合物适用于各种激发条件、需要适用于保护磷光颗粒的防水制品、并需要利用硫化物的紫外线保护性。

磷光材料已发现用于许多工业领域，包括警告信号、机械标记、刻度盘照明、方向信号、标记脚步的边缘、耐火帽、预防意外、保护性衣服、运动设备等。可商购获得的磷光材料片是在澄清聚氯乙烯中的典型磷光颜料。也利用其它方法，通常涉及热塑塑料(可以重复地受热软化和受冷硬化)或弹性和橡胶材料。

例如，Gravisse 等的 U.S.专利 No.4,211,813(1980)公开了涂布有

光致发光合成树脂薄膜的光致发光织物和其它弹性薄片材料。织物材料涂布有含有光致发光金属硫化物和吸收短波长能量并在磷光构成物的吸收光谱内的波长下发出能量的物质的合成树脂。优选的树脂是聚氨酯树脂、聚氯乙烯树脂、聚丙烯酸酯和/或丙烯酸酯、弹性硅树脂和这些树脂的组合。优选的磷光硫化物是硫化锌，也利用有硫化钙、硫化镉和硫化锶。Farzin-Nia 等的 U.S. 专利 No.5,692,895(1997)公开了发光正牙用途。优选的牙正支架材料包括塑料材料，优选聚碳酸酯、玻璃纤维加强物和发光颜料，优选掺杂有铜的硫化锌或掺杂有铜和锰的硫化锌。Yeh 的 U.S. 专利 No.5,605,734(1997)公开了一种制备具有磷光方向信号和标志的地毯的方法。信号是使用含有硫化锌的铜激活过的颜料的聚合长丝和纤维丛转化成地毯的。

Yonetani 的 U.S. 专利 No.5,698,301(1997)公开了由不含紫外光吸收剂的透明树脂层、利用  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  作为磷光颜料的磷光层和反射层的连续层组成的磷光物品，在反射层上任选具有粘合剂层衬背。所述透明树脂层可以是例如聚碳酸酯、丙烯酸树脂、聚氯乙烯和聚酯的材料。所述磷光层是通过将磷光颜料分散于通过将上面树脂之一(优选丙烯酸树脂或氯乙烯-丙烯酸共聚物树脂)溶于溶剂制备的清漆中并打印在透明或者反射层上作用的。Geisel 的 U.S. 专利 No.5,674,437(1997)公开了通过将金属铝酸盐氧化物颜料与热塑性聚合物组合、加热、混合并挤入纤维制备发光纤维材料的方法。所述发光物包括热塑性聚合物如聚丙烯、聚酰胺类、聚酯类、聚甲基丙烯酸类、聚丙烯酸酯类、聚碳酸酯类、聚氯基乙烯类、聚丙烯腈类、聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、丙烯酸酯树脂、卤化聚合物或混合物。所述金属铝酸盐氧化物颜料选自锶、钙或钡，有或没有镁，并含有铕激活剂和镧、铈、镨、钕、钐、钆、镝、钬、铒、铥、镱、镥、锡或铽的共激活剂。还加入有增塑剂。Ishihara 等的 U.S. 专利 No.5,607,621 (1997)公开了制备磷光树脂的方法和形成的物品的

方法。所述磷光树脂包括树脂材料如丙烯酸树脂、ABS 树脂、乙缩醛均聚物或共聚物树脂、PET、聚酰胺类如尼龙、氯乙烯树脂、聚碳酸酯类、聚苯醚、聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 磷光颜料和液体石蜡激活剂。将所述磷光树脂混合物在高于合成树脂的熔点的温度下捏合并挤出生产注射或挤出模压用的颗粒。

Van Cleef 等的 U.S.专利 No.5,716,723 (1998)公开了在橡胶(苯乙烯嵌段共聚物或丁二烯嵌段共聚物)、加工油(增塑剂或补充剂)、稳定剂(紫外线稳定剂、抗氧化剂和/或防腐剂)和磷光材料(优选硫化锌铜复合物)的暗鞋底内的辉光。任选的组分包括辉光改进剂、改性聚合物和填料。Goguen 的 U.S.专利 No.4,629,583 (1986)还公开了含有适用于鞋的含磷光聚合物组合物。所述组合物包括弹性聚合物、加工油、稳定剂和磷光颜料(优选硫化锌铜复合物)，任选具有改性聚合物、干混流动改进剂和填料。所述弹性聚合物优选为苯乙烯嵌段共聚物、单链烯基芳烃共聚物或聚苯乙烯聚丁二烯嵌段共聚物。优选的改性聚合物包括高密度聚乙烯、乙烯醋酸乙烯酯、聚丁二烯树脂、高苯乙烯树脂、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)树脂、结晶聚苯乙烯树脂、高度紧密的苯乙烯聚合物和共聚物以及它们的混合物。

还已知许多其它含磷光材料的塑料物品。例如，Hodges 的 U.S.专利 No.3,936,970 (1976)公开了发射假鱼饵的光。所述发光材料包括磷光体如硫化锌、补充剂如增加寿命用的碳酸镁、悬浮剂如二氧化硅和棕榈酸锌和发光材料的载体如透明或半透明塑料。Bussiere 的 U.S.专利 No.5,490,344 (1996)公开了在暗处发光的鱼饵，它是将白色粉末于塑料树脂和磷光物质混合制成的。典型的树脂包括热塑性橡胶、苯乙烯类、聚烯烃和塑料溶胶。Paetzold 的 U.S.专利 No.4,759,453 (1988)公开了一种标记有发光标记带的婴儿瓶，所述发光标记带是由合成塑料制成的，其中已加入具有双重激活剂的无机硫化锌磷光体。Stone 的 U.S.专利 No.4,210,953 (1980)公开了一种具有含硫化锌或锌-硫化镉磷光材料的发光外壳、带或套的手电筒。

Hunt 的 U.S.专利 No.5,395,673 (1995)利用聚合环氧物，它公开了一种可用于照明条件可能差的非滑动地表面的组合物。所述组合物优选包括聚合环氧物(用戊基乙基哌啶作为稳定剂改性的二缩水甘油基醚树脂脂族胺加合物)、磷光颜料(优选铜激活过的硫化锌)和聚集体如氧化铝。

在 Vockel, Jr.等的 U.S.专利 No.5,135,591(1992)和 5,223,330(1993)中采取了非常不同的方案，它们指出需要改进的热固性发光树脂。这些专利公开了方法和磷光玻璃纤维增强的塑料制品，其中首先使用载体树脂将磷光颜料涂敷到增强织物上，然后固化。适宜的载体树脂包括丙烯酸胶乳、环氧物、聚氯乙烯、乙烯氯乙烯、聚氨酯、聚醋酸乙烯酯、丙烯腈橡胶、蜜胺和这些化合物的共聚物。然后可以将磷光涂布的织物与热塑性树脂(可以在固化之后并熔融受热整形的)和热固性树脂(不能在固化之后并熔融受热整形的)一起用于制备FRP(玻璃纤维强化过的塑料)产品。采用利用磷光织物的这种方法有以下两个原因：1) 直接将磷光材料加入到树脂体系中的以前尝试已不成功，这主要是由于高密度磷光材料从最终物品的表面沉淀掉了；和 2) 由于被填料掩盖而产生的树脂混合物的整体相对不透明阻止了磷光材料带电，从而阻止了辉光可见。

Vockel, Jr.等利用用磷光材料涂布织物的方法仍然需要磷光颜料在贮藏和使用期间不沉淀的聚酯热固性树脂体系，并且需要具有合适的透明和/或不透明特性，以较好地利用磷光颗粒的聚酯树脂体系。因为热固性树脂具有适用于大物品如船和温泉以及较小物品的性能，所以这些用作热固性树脂的热固性发光树脂将特别有用，。除了热固性层压树脂与纤维加固物一起使用的领域之外，需要改进的发光热固性树脂、不利用增强织物的凝胶涂层应用和铸塑和模压应用的方法和产品。

不饱和聚酯在本领域为公知并已进行了深入研究和描述。玻璃纤维强化的塑料(FRP)是一种纤维材料(包括除玻璃之外的纤维)与树脂材料如热固性或热塑性聚合物树脂组合的材料，从而制备比树脂本身强劲的物品。FRP 法已用于生产许多物品如家具、游泳池、浴池和温泉、船、汽车产品、航天产品、运动物品和玩具。

热固性树脂包括各种材料，例如包括聚酯类、乙烯基酯类和环氧物。在制备热固性聚酯 FRP 物品时，利用了各种方法，其中用液体热固性树脂将纤维强化物饱和或湿润并经人工或机械成型撑最终物品的形状。一旦成型，通过将热固性树脂聚合将该形状固化。在 FRP 法之前的开模法中可以任选涂布凝胶涂层。可以利用热固性模压和铸塑法形成非织物强化的物品，典型地利用研磨过和/或短纤维强化。

当热固性聚酯树脂首先加入与玻璃纤维或其它纤维强化物一起使用时加入凝胶涂层。在模压部分注意到其表面显示出在固化过程中因树脂从玻璃纤维中缩皱出引起的明显的三维纤维图形。由于这些早期部件大多数仅用于航空器，因此在空气动力学和美学上这是不能容许的。很快开发出一种使用凝胶涂层的补救方法，如今已将其用于热固性聚酯塑料的表面上以生产很少需要或者不需要后续抛光的装饰性、保护性、有光泽的表面。通过手工铺叠或喷雾技术将树脂和玻璃纤维强化物直接施加到凝胶涂层上从而生产凝胶涂层涂布是组合物的一个主要部分的塑料。所述凝胶涂层用于抑制玻璃纤维图案、去除表面树脂和“龟裂”的破裂、消除室外风化之后的粉化、填充针孔并赋予表面弹力、坚固和摩擦及撞击耐性(在没有牺牲耐水性的情况下)以便它能够容易地被清洗或擦亮至高光泽。所述凝胶涂层表面还起防止将降解 FRP 内的玻璃纤维层压物的紫外线照射的屏障的作用、在高湿度下减少或消除物质的起泡、在有水的情况下消除玻璃纤维“滴水”的可能性等等。凝胶涂层广泛地用于如下

物品：淋浴间和浴盆、船的外表面、野营车、汽车车身、游泳池和许多其它部件和表面必须光滑、坚硬、结实且有色的表面。

正如已提及的，在聚合物树脂中使用磷光颜料(特定比重可能为3.5-4 或更多)的一个问题是在混合操作和贮藏过程中磷光颜料趋于沉淀，特别是较大粒径的颗粒。通常所知的发光聚合物必须立即混合并使用，经常用空气设备保持磷光颗粒为悬液。这也是热塑性层压并铸塑树脂的实际情况，其中典型的情况是所述磷光颗粒从悬液中掉下来并且不能被喷雾或方便工作。因此，特别需要聚酯热固性的方法和不仅在混合和应用过程中，而且在发光聚合物的可用期限内贮藏期间保持磷光颗粒为悬浮物的产品。

当试图利用具有聚酯凝胶涂层的磷光颜料时出现了另一问题。如果将磷光颗粒如激活的硫化锌加入到凝胶涂层中，典型地磷光颗粒分离出来并且混合物完全凝结(与向水中加入太多面粉相似)。显然，现有技术未提供磷光聚酯凝胶涂层和可模压的树脂，因而未满足需要。

甚至更有用的是一种易于被凝胶涂层领域、层压领域、铸塑领域和各种模压领域如注塑或吹塑所采用的聚酯基树脂。典型地，凝胶涂层不适宜作为层压或铸塑树脂，如果在厚层中模压容易在手中破碎；层压和铸塑涂层具有表面抛光问题需要使用凝胶涂层。常规层压树脂典型地不能用于铸塑应用，这是由于超过 7-10 mm 厚的层在固化期间将过热并且由于内部热集结将破裂。磷光热固性聚酯基树脂容易用于凝胶涂层领域和各种模压、层压和铸塑法，因此将特别有用。

根据现有证据来看，电致发光设备显然是由 Destrau 于 1947 年首先提出的。这种灯可以包括具有起第一电极作用的导电层的玻璃或塑料片、在粘合剂中含有磷光体的电致发光层和电致发光层另一面上用作第二电极的导电薄片。当通过这两个电极施加一电压时，

磷光体将发光。

例如，Mikami 等的 U.S.专利 No.4,916,360(1990)公开了一种薄膜电致发光设备，包括用作其主材料的硫化锌制成且掺杂有稀土元素以提供发光中心的电致发光薄膜、夹着所述薄膜的绝缘层和在绝缘层外表面上的一对电极。所述 EL 薄膜优选具有硫与锌原子的比例(S/Zn)为约  $1.02 \leq S/Zn \leq 1.13$ ，适用于在发光中心实现增加的激发功效以呈现改进的发光亮度。适用于掺杂原子量为 59-69 的稀土元素(Pr-Tm)，其中铽、钐、铕和镨是较理想的并且根据所需的发光颜色进行选择。薄膜掺杂有 0.5-3 原子%的稀土元素。Suzuki 等的 U.S.专利 No.3,740,616 (1973 公开了电发光的显示设备，它可以经过控制呈现特征或图案。这种显示设备利用多个有缺口的电极和多个包括电发光层的层。公开的这些电发光层包括用铜和铝激活的硫化锌粉末和塑料粘合剂的组合物，这些塑料粘合剂包括脲树脂、用铜或锰激活的薄膜形式的硫化锌粉末、硫化镉或碳化硅发光材料和 ZnCdS:Ag 发光材料。可以利用绝缘层如聚酯薄膜或钛酸钡和为白色的塑料粘合剂反射从电发光层发出的光，由此增强光输出。Topp 等的 U.S.专利 No.4,665,342 (1987)公开了适用于由施加电压激发的由单个发光元件的基质形成的聚合物发光显示器。这些电致发光显示器可以使用印刷电路和筛网印花技术生产。基质形成于底物上，并且发光元件各自包括位于所述底物上的第一电导体、在所述第一电导体上具有相对高介电常数的电介质、埋入位于所述电介质上的聚合物粘合剂中的发光磷光体、和位于所述磷光体上并定义能够观察电激活的磷光体的窗口的第二透光电导体如氧化铟或氧化铟/银聚合物。具有相对低介电常数的聚合物电介质将单个发光元件各自彼此分离并减轻单个发光元件之间的交叉对话。

### 发明概述

本发明人已意识到前面提到的实例显示了一直需要电致发光应用的改进的磷光聚合物。

具体地说，存在许多需要和在热固性聚酯树脂能够与各种磷光颗粒一起最有效地使用之前必须克服的未解决的问题。一种有效的热固性树脂必须是耐水、防紫外线敏感的磷光颜料并且提供一种在贮藏和使用期间使重磷光颗粒以悬浮物保持的装置。这种热固性树脂应具有与磷光颜料一起使用时可接受的光学性能。理想的热固性磷光聚酯树脂可以被使用或容易地改性用作凝胶涂层、层压树脂、铸塑树脂或可模压树脂并且应具有优异的光致发光性、热致发光性和电致发光性。就前面所述已知类型的发光材料的缺陷而言，本发明提供了一种改进的发光热固性聚酯混合物。

一方面，本发明提供了一种发光聚合物，包括：

- a) 一种热固性聚酯；
- b) 一种悬浮填料；
- c) 一种磷光颜料；
- d) 一种聚合物催化剂； 和
- e) 一种增强材料，含有增强织物，其中这种增强织物是纤维玻璃织物。

另一方面，本发明提供了一种发光聚合物，包括：

- a) 一种热固性聚酯树脂；
- b) 一种亚乙烯基单体；
- c) 一种悬浮填料；
- d) 一种触变改性剂；
- e) 一种紫外线稳定剂； 和
- f) 一种磷光颜料。

在一个实施方式中，热固性聚酯树脂包括：

- i ) 一种烯属不饱和二羧酸或酸酐组分，选自包括马来酸酐、马

来酸、富马酸、甲基丙稀酸、丙烯酸、衣康酸和柠康酸；

ii) 一种芳香族二羧酸或酸酐组分，选自包括邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、氯菌酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸和酸酐、己二酸、琥珀酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二酸和它们的混合物；和

iii) 一个二元醇，选自包括新戊二醇、丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、二溴新戊二醇、双酚二丙氧醚、2,2,4-三甲基戊-1,3二醇、四溴双酚二丙氧醚、1,4-丁二醇、双酚 A 加合物、氢化双酚 A、DCPD 羟基加合物和它们的混合物。

在另一个实施方案中，热固性聚酯树脂含有：

i) 一种不饱和组分，选自包括马来酸酐、富马酸、马来酸和它们的混合物；

ii) 一种芳香组分，选自包括邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸和邻苯二甲酸；和

iii) 一个二元醇，选自包括新戊二醇、丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、二溴新戊二醇、双酚二丙氧醚、2,2,4-三甲基戊-1,3二醇、四溴双酚二丙氧醚、1,4-丁二醇、双酚 A 加合物、氢化双酚 A、DCPD 羟基加合物和它们的混合物。

另一方面，本发明提供了一种电致发光聚合物，包括一个导电性基质层和发光的聚合物层，聚合物层含有热固性聚酯、悬浮填料和电致发光颜料。

还有在另一方面，本发明提供了一种电致发光聚合物，包括

a) 一种热固性聚酯；

b) 一种悬浮填料；

c) 电致发光磷光颜料；和

d) 导电性物质，选自含有导电性的基团。

本发明也提供了制备发光聚合物、光致发光、热致发光和电致

发光的聚合物和涂层物品的方法，将在下文中详细描述。

提供了可用作凝胶涂布、层压、铸塑和模压物品的基质的光致发光、热致发光和电致发光的磷光树脂。这些发光树脂是具有介于典型聚酯凝胶涂层、层压树脂和铸塑树脂之间的性能中间体，并含有悬浮填料和磷光颜料的热固性聚酯树脂。这些发光聚合物具有改进的发光性能和改进的磷光体悬浮性能，易于贮藏和使用。

这些发光聚合物树脂可以通过将各种热固性聚酯凝胶涂层树脂、层压树脂和铸塑树脂、足够的悬浮填料或悬浮填料混合物以及一种磷光颜料混合方便地制得。当使用这些颜料时，优选加入紫外线稳定剂以防止聚合物和任意磷光颜料遭受“石墨化”。

本发明中优选的不饱和聚酯树脂掺入马来酸和富马酸不饱和组分、邻苯二甲酸和间苯二甲酸芳香组分或取代衍生物和二醇或二醇混合物(例如新戊二醇、丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇)以及苯乙烯单体。有用的悬浮填料包括二氧化硅、玻璃微球体和各种薄片、纤维和晶体填料。优选的磷光颜料包括多重激活的硫化锌磷光体、多重激活的金属铝酸盐氧化物磷光体如碱土金属铝酸盐氧化物和这些磷光体的混合物。这种发光聚合物基树脂可以通过加入邻苯二甲酸和/或间苯二甲酸柔性树脂使其具有柔性，并且通过使用卤代衍生物和各种添加剂使其耐火。这种发光聚合物基树脂可以容易地

经过改性以用作凝胶涂层、FRP 产品的层压树脂、铸塑树脂或可模压树脂。

这些改进的发光聚合物显示出人意料的发光和聚合物性能。这些发光性能包括以下性能的组合：亮且发光时间特别长、暴露于光下之后快速地再填充光致发光性能和非常强的热致发光性，可以通过热源如体热、马达热、刹车热和热水激活。不寻常的热固性聚合物性能包括适应性、易于适应性和易于用作凝胶涂层、层压树脂、铸塑树脂和可模压树脂以及在长时间贮藏和使用期间将重磷光颗粒保持为悬液的能力。

在下面的本说明书和权利要求书中，“包括”是包含性而不是排它性，因此所述整数或整数组可以包括一个或多个未叙及的整数或整数组。

### 发明详述

在详细解释本发明的优选实施方式之前，应理解的是，本发明并不限于公开的具体细节的应用。并不打算限制或者推论出在所公开的具体实施方式。尽管本发明已参照优选实施方式加以描述，但是许多改进和改变对本领域技术人员来说将是显而易见的。可以进行这些改变，结果仍将在本发明范围内。本文所用的术语是用于描述目的并不是限制性的。

为了更好地描述本文公开的发光凝胶涂层和可模压树脂，使用以下定义。

尽管通常使用的词语“磷光性”暗示任何种类的冷光，但是该术语在本文严格限制为持久发光，它是由物质暴露于可见光或紫外线所致--更适当地将其称之为光致发光性。冷光物质的一个重要特性是不需要由暴露于光下产生永久性化学变化，因此它与化学发光不同。

术语“热致发光”，由于其较早发现并且长期使用，因此保留用于将物质加热到相对低的温度(远远低于炽热开始的点)时的发光。该词语暗示热能激发发光，并且的确本发明的作用似乎热能激发发光，但是理论上的考虑建议热量仅仅以发光的形式释放能量，所述能量是先前从光吸收并贮藏在所述物质中的。可以使用更适当的术语“热刺激”与通过升高温度激发电子的现代解释一致，电子跃迁导致发光。本文中“热致发光”和“热刺激”可以互换地使用。

经常将“电致发光”用于电流流过气体部分抽空的管引起的光。然而，电致发光现象也包括，并且本文将用于描述，磷光材料的发光片受电流的激发。

本文所用的术语“不饱和聚酯树脂”和“不饱和聚酯凝胶涂层树脂”意指包括通过将烯属不饱和二羧酸或酸酐或其混合物与二元醇或二元醇的混合物缩合制成的热固性聚酯。本文所用的术语“可聚合的亚乙烯基单体”意指包括可与上述聚酯聚合的乙烯基单体。

通过列出本发明发光聚合物混合物的应用，有用的可更新的光源的需要将变得显而易见。这些应用的部分列表包括：标志(例如警告、出口、广告、建筑物、方向、预防事故和马路标志)；地下或建筑物紧急照明(包括建筑物和走廊、飞机、井筒、地铁和地铁车站、防空洞和飞机棚)；马路人行横道、限制和单行道标记；发光板；楼梯井和梯板照明(特别是消防楼梯和台阶边缘)；车辆标记(包括汽车、卡车、飞机、船、自行车、拖车、救生筏、轻滑翔机以及氦气球和热气球)；保护帽和安全帽；安全衣、障碍和油溢出网；户外衣服(都市和荒野的)；犯人制服(夜晚逃跑的阻止物)；手表表面、计量器、刻度盘和仪表板；雪橇和滑冰板、滑水绳和滑道；降落伞和滑翔伞；海上浮标；野营设备；钓鱼设备(杆、饵和网)；房屋号码；安全路障；农业围栏和门标记；狗、猫和动物颈圈、马具和标记；矮树丛和滑雪痕迹标记；电话和电线标记；执照印版和紧急车辆标识符和标记；军事和防御部队应用；点火开关、锁和灯的开关的招牌和外

军事和防御部队应用；点火开关、锁和灯的开关的招牌和外形；烟雾检测器包括方向标记；音乐器械；夜灯；餐具；小雕像、昆虫带和捕集器；人工草；海上和户外地毯；反射标记和带的替代物；玩具；珠宝；人体模型(可以将绿色和红色颜料混合得到带粉红色皮肤色调)；特定效果；新产品等。

紧急照明必须在所有时间和不利条件和环境(失去电力、火、烟等)下操作，因此对特定适用于冷光可更新的发光特别困难。

本文公开的发光聚合物用于涂布太阳能电池、用于增加在多云天气的输出也是非常有用的。

另一新用途是用发光凝胶涂层(也具有良好的反射性能)涂布车前灯和其它灯的反光镜。这有利于产生均匀和增强的光束，并且没有阴影。在组合的停车灯/前灯中，当仅一个灯激活时用于由整个反光镜产生照明。尾灯透镜可以含有即使尾灯烧坏也发光的发光区。

本文公开的光致发光材料的许多新用途之一是帮助控制医院内的细菌。由于细菌在手术室中喜爱躲藏的地方是手术台上面反光镜背面的黑暗区(当气流扰动时它们易于掉到患者身上)，因此涂布反光镜的背面将照亮该区域，这样对怕光菌的有利度降低。

“黑灯”(安全紫外灯)特别适用于供给本文公开的发光聚酯能量。涂布有聚酯的黑灯泡特别有用，这是由于在相对短的照明之后发光凝胶涂层将在延长时间内发光。

由于当薄区域相对较黑时凝胶涂层的厚度可以更容易地测定，因此发光凝胶涂层也特别适用于精确模压过程。

电路板和计算机芯片的发光基料使得将芯片和组件照明用于校正、检测和诊断目的。芯片、零件或连接件中的“热点”使得发光聚酯发出的光更亮，对设计分析和判定组件故障特别有用。

本文所述的发光聚合物由于其热致发光性能在某些应用中也是特别有用的。因此，例如，衣服和安全帽可以被体温激活，汽车的

车轮和毂盖可以被刹车热激活，海上车辆的马达盖以及汽车的防护罩和挡泥板可以被发动机热激活，温泉场、喷淋管、浴缸和热管可以被水的热量激活，其它物体可以经过热空气或液体激活。

新的特定效果用途包括利用激光束或指针在发光聚酯上“液体书写”。还可以通过用下述的光致发光聚合物涂布纤维光学物质获得有趣的效果。涂布有这些光致发光聚酯的纤维光学对标志和方向标记也是有用的。光致发光物品的热激发的热刺激使得受热区以所选设计或文字更亮地发光；热水效果理想，其它热液体、气体或热元件也一样。

当发光聚合物涂布有金属和透明导体时，发光聚合物在电致发光照明也是有用的。标志可以在电流不能获得或经济的区域通过小电池加以动力。

可以如下构建电致发光聚合物(发光电容器)：将导电底物(金属、具有导电层的玻璃、导电聚合物)涂布一埋入具有高介电常数的粘合剂(例如本文所述的发光聚合物)中的磷光颜料薄层。与光致发光实施方式相比，典型地将百分比非常小的发光磷光体(<1%wt)用于电致发光实施方式中。在电致发光应用中更小百分比的长寿命磷光体是较理想的，这样当能量中断时光将暗下来。或者，可以使用短寿命磷光体，如果需要的话以较大量使用。可以通过任何已知的方法涂敷层：喷雾、幕涂、筛网印花或刷涂，或者更奇异的方法如真空沉积、离子镀、溅射和化学蒸汽沉积(这些和其它方法对本领域技术人员为已知)。使用具有高介电常数的塑料或陶瓷化合物作为粘合剂。最佳层厚取决于发光电容器将要作用的电压和频率。

已知聚合物的非共轭部分显示单态激子的辐射衰变的相对高的量子效率(每个激发状态出来的光子，即，每个光致发光所吸收的光子出来的光子和每个注入电致发光结构的电子出来的光子)。参见例如 Holmes 的 U.S.专利 No.5,401,827 (1995)。然而，发光物质，特别

是含聚合物的物质的效率和功效不是完全可以通过当代的理论模型所解释清楚的。因此与已知的发光材料相比，本文中没有关于为什么本发明可以呈现包括光致发光亮度和余辉长度以及热致发光的更高效率的精确解释的披露。

一般说来，长寿命的磷光体对本发明的光致发光和热致发光应用是优选的，这是由于它可能必须过载具有添加剂的塑料。混合物可能偶尔是有用的，特别是具有非常明亮的初始照明的磷光体和具有延长余辉的磷光体或者慢和快速充电的磷光体混合物。就电致发光领域中的用途而言，优选大大降低用量，这样当电刺激停止时发光将快速暗下来。

当选择磷光体或磷光体混合物用于不同领域时要考虑各种情况。户外应用和高强度光应用优选碱土金属铝酸盐氧化物，这是由于它们最初余辉较亮且较长。在充电用低亮度照明的条件下优选硫化锌磷光体。由于碱土金属氧化物铝酸盐磷光体比硫化锌磷光体昂贵得多，因此出于节省的原因，在许多应用(例如低价位电线和新产品)中可以优选硫化锌磷光体。硫化锌和碱土金属铝酸盐磷光体的混合物对例如强度变化的室外光和室内照明都能接受的物品(例如自行车、衣服等)最有用。混合物对短激发情况也是最有用的，这是由于硫化锌磷光体比碱土金属铝酸盐氧化物磷光体获得的发光亮且更快地饱和充电。具有不同颜色的硫化物磷光体对其特定颜色和与黄-绿色的铜激发的硫化锌和碱土金属铝酸盐是有用的，但是余辉长度趋于缩短。对某些电致发光应用，特别是在电刺激停止之后光快速“关掉”是重要或者理想的地方的应用，优选本领域已知的其它类型的短寿命磷光体。

尽管本文公开的发光聚酯可以具有 50%或更多的磷光颜料，但是通常优选量<1%-20%，对光致发光和热致发光应用优选 10%-20%，并且对电致发光应用优选<1%-2%。合适的磷光颜料的实例包

括多重激活的硫化锌 LUMILTX® ZnS:Cu，可从 Hoechst 或 AlliedSignal of A.U.S. 专利 No.tralia 获得；UMC 磷光颜料(硫化锌及与其它硫化物的混合物)，可从 United Mineral & Chemical Corp., U.S. 专利 No.A 获得；稀土金属激活的碱土金属铝酸盐氧化物如 LUMILUX® Green-SN 长余辉铝酸盐氧化物颜料，可从 AlliedSignal of A.U.S. 专利 No.tralia 获得；和 LUMINOVA® 氧化铝酸锶颜料，可从 United Mineral and Chemical Corp., U.S. 专利 No.A 获得；和这些磷光体的混合物。

本文公开的光致发光聚合物的合适的激发源包括日光、紫外光和大多数人造光形式。一般说来，供给光能量的光谱越宽，光致发光塑料的余辉越长。富含紫外光的白色光非常合适。来自钠蒸汽灯的红色光或黄色光通常不太适宜，一般说来丝灯对碱土金属铝酸盐也不太合适。本文所述的某些发光聚合物也可以通过电磁和摩擦(静电)给予能量或刺激。

用于本发明的不饱和聚酯是聚羧酸或酸酐和一种或多种多元醇的溶于含有防止交联直到树脂被使用者使用的抑制剂的交联单体中的反应产物。不饱和聚酯是一种或多种不饱和二羧酸或酸酐、一种或多种芳香二羧酸或酸酐和一种或多种多元醇与可聚合的亚乙烯基单体混合的缩合产物。一种或多种聚酯组分必须是烯属不饱和的，优选是多羧酸组分。

典型的不饱和酸包括二羧酸和酸酐如马来酸酐、马来酸、富马酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸和柠檬酸。马来酸酐是最经济的衍生物尽管富马酸可以取代，产生具有相同性能但是结构上略有不同的树脂。在大多数商业制品中，聚酯聚合物的反应性主要得自马来酸酐组分。在本发明中优选利用马来酸酐、富马酸或马来酸或其混合物的马来酸酯和富马酸酯基树脂。丙烯酸和甲基丙烯酸改性的聚酯也发现用途。

不饱和度通过包括如下饱和二元酸(包括在涉及聚酯的范围内的芳香酸)而变化：邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、氯菌酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸和酸酐、己二酸、琥珀酸、辛二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二甲酸等。在本发明的实施中特别优选邻苯二甲酸(得自邻苯二甲酸酐或邻苯二甲酸)和间苯二甲酸(得自间苯二甲酸)基聚酯树脂及其取代和卤化衍生物。DCPD 改性的邻苯二甲酸和/或间苯二甲酸树脂也可以发现用途。

典型的多元醇包括二元醇，例如丙二醇、乙二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、二溴新戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-新戊二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,3-丙二醇、己二醇、三乙二醇、四乙二醇、二环戊二烯羟基加合物等；氧化丙烯；三醇类如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基己烷和己三醇；双酚 A 醚类和双酚 A 加合物(例如双酚二丙氧基醚和双酚 A 与氧化乙烯的加合物)、氢化双酚 A 和溴化双酚类等。在本发明中经常优选二醇或二醇混合物，特别是以新戊二醇或含有新戊二醇的混合物(例如新戊二醇和一种或多种的丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、二溴新戊二醇、双酚二丙氧基醚、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、四溴双酚二丙氧基醚、1,4-丁二醇、双酚 A 加合物、氢化双酚 A 和 DCPD 羟基加合物)为基础的那些二醇基聚酯。

烯属不饱和聚酯经常是半刚性聚酯或柔性聚酯，尽管它们的混合物可以与刚性聚酯一起使用。优选的聚酯与亚乙烯基单体形成共聚物。优选的乙烯基单体是苯乙烯。当苯乙烯与其它工业单体比较时，它经常以低得多的成本等价性能。某些单体强化了特定性能，例如邻苯二甲酸二烯丙二酯和氰尿酸三烯丙三酯延长某些电子元件中所需的热耐用性。其它单体包括乙烯基芳香物如乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、二乙烯基苯、对叔丁基苯乙烯、邻氯苯乙烯和二氯苯

乙烯、 $\alpha$ 、 $\beta$ -烯属不饱和单羧酸的烷基酯如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯、以及乙烯酯类例如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。它们有一些功用，通常与苯乙烯混合。这些乙烯酯类通常不太适合本发明的实施。优选，这些烯属不饱和聚酯占形成可聚合的树脂的组分的约 30-80%，剩余的 20-70%由交联亚乙烯基单体组成。控制苯乙烯的量对获得高光亮表面抛光特别有用。

暴露于热或光中可能导致不受控制的交联和粘度增加；因此在树脂配方中典型地包括抑制剂(自由基抑制剂)如氢醌、甲苯氢醌、对苯醌和/或叔丁基儿茶酚，以便抑制氧引发的自由基形成并防止加入催化剂之前的反应。

通过使用新戊二醇、甲基丙烯酸甲酯和紫外线稳定剂(下面将要讨论的)获得耐风化性。芳香衍生物如间苯二甲酸、对苯二酸或得自双酚 A 的二醇具有较高的硬度、刚性和增强的热特性。脂族组分如己二酸、1,4-丁二醇和二乙二醇产生柔软、柔顺的产物。性能改进受分开反应性官能度的亚甲基或氧乙烯基单元数的影响。可以使用单官能链终止剂如苯甲酸或二环戊二烯(DCPD)呈现某些特性。其它特性得自提供耐火性的反应性卤化化合物。

高度支化的脂族或取代芳香衍生物围绕双键加入立体效果，这样降低了它与苯乙烯或其它单体交联的能力；2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇在这方面特别显著。 $\alpha$ -甲基苯乙烯在双键碳上类似地受到侧甲基的影响，在与富马酸酯基团交联过程中这妨碍了其反应速率。

通常，构成聚酯的二醇或不饱和二羧酸组分的链长越长，聚酯更柔软。芳香组分，特别是邻苯二甲酸在降低共聚物的弹性模量上，不如长链饱和脂族化合物有效。合成弹性体在柔性聚酯中也有某些用途。

凝胶涂层和类似制品也不同地称之为凝胶套、流涂、流套和釉面(釉面通常是指澄清凝胶涂层，用于提高耐污染性、光泽、和当涂

敷到人工培养的大理石或铸塑产品上时提高涂层厚度)。用于游泳池的凝胶涂层通常是无孔凝胶涂层。代表性的流涂包括附加的蜡和苯乙烯并具有优异的拉平性能以掩盖模压产品的赤裸玻璃纤维面的疵点。用工具加工凝胶涂层时，经常以新戊二醇为基础，用以满足生产模具的凝胶涂层的精确需要。凝胶涂层(和其它聚合物树脂)经常可以两个级别获得，较高温度用的夏季级和在加入适当催化剂之后将升高固化材料的温度的带有助催化剂材料的冬季级。在本发明的实施中优选以新戊二醇或新戊二醇与其它二醇的混合物为基础的凝胶涂层树脂。

常规凝胶涂层是聚酯树脂，经常过度填充有矿物填料(和颜料，如果有的话)，由于其高的填料:树脂比，因此显示非常小的收缩性。配方典型地包括各种添加剂并且就在涂敷之前加入催化剂。当适当涂敷和固化时，凝胶涂层典型地导致一厚 250-750  $\mu\text{m}$  的硬且光滑的涂层。由于凝胶涂层不含玻璃纤维强化物，因此其表面保持光泽外观并且不腐蚀暴露出玻璃纤维如未涂布的 FRP 产品一样。

典型的聚酯凝胶涂层配方可以含有以下组分材料：

**树脂：** 使用低粘度(500-1000 cps)树脂，这样它可以容易地填充并使捕获的空气溢出。经常优选高冲击级以确保避免冲击或热应力引起的碎片。在整个配方中的浓度通常为 25-95%wt。

**填料：** 最广泛使用的填料是碳酸钙(将精细合成的高纯度级用于高粘度的非下垂涂层)、水合硅酸铝和其它硅酸盐、霞石正长岩、长石、碳化物、氧化物、金属粉末和碳，这取决于所需的特定物理、化学或电性能。这些填料主要用于降低树脂收缩、降低放热曲线、增加硬度、增加导热性和尺寸稳定性、增加耐火性、或者改变树脂的密度和不透明性。填料浓度可以在 5-75%wt。

**触变试剂：** 将硅胶或热解法二氧化硅和硅酸铝镁粘土(例如皂土)用作触变改性剂以防止当涂敷到垂直表面和无空隙密集表面上时凝

胶涂层下垂和流动。它们也用于使填料沉淀最小化并增加颜料功效。它们以 2-15%wt 的浓度使用。其它已知的触变试剂包括氢化蓖麻油和脂肪酸酰胺。正如本领域已知的，就沉积薄膜的厚度和这些薄膜下垂的趋势而言需要精确地控制凝胶涂层的触变特性。凝胶涂层应是均匀触变的以便当涂敷到垂直表面和无空隙密集表面时消除滴下。凝胶涂层制品典型地含有促进剂，这是由于胶凝时间延长会损害凝胶涂层在规定时间内的固化，这样后续的树脂层压物应用使得凝胶涂层膨胀并收缩。必须特别注意由颜料和触变试剂如热解法二氧化硅的钴促进剂的吸收和失活引起的胶凝时间偏移。

颜料：颜料分散于树脂中以起着色剂的作用。它们以 0-10%wt 的浓度使用。

溶剂：将例如丙酮的溶剂加入配方中以使材料变稀薄，从而恒定喷雾。由于溶剂的使用导致对模具释放的攻击，从而导致粘附元件，表面差等，因此使用最小量的溶剂(或者优选没有溶剂)。

其它有用的组分包括抑制剂、固化促进剂、均化剂和变形剂。

凝胶涂层，包括本发明的那些发光凝胶涂层，当应用于约 0.50-0.76 mm 的湿膜(表面)厚度时，典型地经过配制以在垂直表面上提供最小排水。从湿膜到固化膜厚可能发生多达 30% 收缩。

典型地将催化过的凝胶涂层通过喷涂(最常见的方法)、刷涂、辊涂或强制灌浆涂敷到释放-涂布过的模具表面或其它表面。使涂层胶凝并在凝胶涂层仍然发粘时涂敷强化纤维和层压树脂。如果做得正确的话，凝胶涂层和纤维增强的层压物中间的结合将是优异的。

根据温度和催化剂类型和浓度，凝胶涂层经预加速以提供 5-25 分钟的胶凝时间。加入足够量的催化剂(通常 0.5-2.5%wt)以在室温下固化组合物，从而提供适当的固化。

经常必须将凝胶涂层和层压树脂结合使用，这是由于仅使用凝胶涂层使得材料易碎并在受力下破碎。在这一点上，本发光聚合物

多少是独一无二的；凝胶涂层、层压树脂和铸塑树脂混合，与悬浮填料和金属磷光体组合使得基本制品可以使用或容易地改性用作凝胶涂层树脂、层压树脂和浇铸树脂或可模压树脂。

用于本发明的填料(除了短和长纤维增强剂之外)，包括增强填料和悬浮填料，包括二氧化硅、玻璃片、玻璃球和微球体、霞石正长岩、长石、云母、浮石、碳酸钙、氢氧化铝、片状滑石粉、皂土、硫酸镁和其它硫酸盐、氧化钛、合成硅酸铝钠(SSAS)、硅酸钙、石英、碳化硅、氧化铝和碳化钨。填料可以提供许多益处：增加强度和硬度、降低或防止纤维喷霜(纤维在其表面凸出)、降低成本、减少收缩、降低放热热量、降低热膨胀系数、增加耐热性、略微提高导热性、改善表面外观、减少多孔性、提高湿强度、减少破裂、提高制造移动性、增加粘度、提高耐摩擦性和提高冲击强度。填料也可能具有包括限制加工方法和不利地影响固化和某些树脂的贮存期的缺陷。矿物质的表面处理已提高至将硅烷、硬脂酸盐、或其它湿润/偶合添加剂的均匀性和类型定制至使性能最佳。

具有适当光学性能的悬浮填料是本发明的一种必需组分。必须将任何所选填料平衡至它们有助于保持磷光体颗粒为悬浮物。用于本发明的重磷光颗粒不会以悬浮物呆在典型的凝胶涂层树脂或可模压树脂中。必须加入保持磷光颜料为悬浮物的足够的悬浮填料，同时注意发光聚合物特性中的粘度特性是这种特别应用所需的。

一般说来，最有用的悬浮填料是各种形式的硅石(二氧化硅)。在本发明中悬浮填料的片状或无定形二氧化硅形式比粉末或微晶形式优选。从粗到细的级别都可以使用，只是注意流变和触变效应。在较细形式中，沙子如同海绵一样并吸收树脂。得到一种不易碎且能够震动吸收的非常强且硬的树脂，导致芯片的抗冲击水平降低。粗颗粒使得载荷重、尺寸稳定性优异并且填充可预测。粗物料可以帮助控制模压复合物中的火花并且当需要粗、高磨损抛光时可以使

用。二氧化硅将增加重量和强度，并且因此可用于例如鱼饵的物品。着色沙和较大的鹅卵石可以加入到发光热固性聚酯中用作例如鱼池塘或养鱼池。

其它优选的悬浮填料包括微球体、磨碎的玻璃纤维(通常以 1:1-20:1 或更高的高径比或长径比磨碎)和其它研磨纤维和短纤维、霞石正长岩、长石、玻璃片、浮石和云母。碳酸钙发现用作一种悬浮填料，特别是以晶体形式如方解石。硫酸镁、硫酸钙和其它硫酸盐以晶体形式也发现了用途。ATH(氢氧化铝，实际上是晶体氢氧化铝)除了用作耐火剂和防热解法剂之外，也发现一些用作悬浮填料。由于滑石粉、碳黑和其它粉状填料通常不是悬浮填料，因此将它们与本发明结合使用时必须特别小心(滑石粉如果过分使用的话也具有易于凝固的趋势，并且碳黑可以干扰发光)。下面进一步讨论指导原则和特定应用。

片剂，包括二氧化硅、玻璃和云母，代表特定类型的不连续的增强填料。片状增强剂对纤维的优点是由于它们在一平面而不是沿单一轴进行增强。在片剂增强的复合材料中，例如模量、强度、热膨胀和收缩的性能被认为在同一平面上是同位的。

结晶二氧化硅是以沙子、石英、硅藻土和均密石英岩天然存在的高莫氏硬度的低吸油性产品。低吸油性使得填料容易分散并且树脂-填料混合物的粘度低。沉淀和热解法二氧化硅是合成高级产品，对提高悬液性能、改进触变特性和增强非常有用。二氧化硅具有作为流动剂并有助于防止磷光颗粒震荡的其它优点。

霞石正长岩和长石通过有助于提供耐气候性的光泽表面和改进的应力-断裂耐性给凝胶涂层和本发明带来特别的益处。它们坚硬、容易湿润和分散，在具有良好透明度的聚合物中能够透明和半透明，呈现化学、气候和摩擦耐性，并且适用于食品级接触应用。颗粒表面光滑且为玻璃状并且几乎无色，因此实现有色和发光颜料的完整

全色调效果。由于在凝胶涂层中使用所有填料，因此减少了固化时的收缩并且因此防止了层压物翘曲或压迫和凝胶涂层的剥离。由于填料还降低了刚性热固性物中的延长和冲击耐性，因此有必要将有弹力的聚酯或更柔性类型用于使用长石或霞石正长岩的配方中。

由于空心和实心玻璃微球体的球形、控制的粒径和密度和其它独特的性能可以提高性能和/或降低成本，因此它们广泛地用于树脂系统。实心玻璃球的直径为 5-5000  $\mu\text{m}$ 。微球体，无论实心还是空心，都已任意地定义为粒径大多数低于 200  $\mu\text{m}$  的产品。最经常用于塑料的粒径低于 44  $\mu\text{m}$ 。它们可以是玻璃、陶瓷、碳、有机物或聚合物；本发明通常优选玻璃微球体。实心球和空心球都作为微小轴承，表面积与体积比最小，这样降低了粘性拖动并提供了较好的流动性能。由于微球体没有取向并且没有尖锐边缘，因此它们比用纤维或许多随机成型的填料能够获得的在塑料中产生和具有更均匀的收缩的和更光滑的表面。通常将实心球用于涉及强度的地方。它们改进树脂的性能，特别是弯曲模量和压缩强度，提高摩擦和腐蚀耐性并减少模具收缩和循环时间。空心球的主要功能是降低密度、改进物理性能包括改进硬度和耐冲击性、与非球形填料相比(特别是柔性应用中)减少破裂和替换大体积的较高价位的聚合物的能力。空心和实心微球体的表面都可以用特定涂层获得从而增强球体-树脂结合。实心玻璃球或珠发现可特定地用于例如人行横道、限制标记和号码的应用中，梯板和其它类似应用占高达 30%。

硫酸镁可用于增强发光聚合物的亮度。当与其它填料一起时，结晶或片状形式比粉状优选。硫酸钙和硫酸钡的用途类似。

为了提高聚合物组合物的耐气候性并提供具有防止“过载”或“烧坏”的硫化锌磷光体，优选加入紫外线稳定剂的混合物，当通过离子化能作用时，许多磷光化合物随着发光最终消失而逐渐分解。利用聚合物，通过已知为生色团的化学键，例如聚合物结构中的双

键、残余单体或催化剂，任意组分中的芳香物或其它双键污染物或者得自加工期间热氧化的氢过氧化物或羰基吸收紫外能。在有湿度的情况下，暴露于紫外光下时，发生硫化锌化合物的光化学“石墨化”。这被认为是由于在结晶表面沉积了锌，最终导致光输出降低。

通过消除其成因之一，即大气湿度或紫外线，就能够防止“石墨化”。大气湿度和紫外线也可以促使本文所述的电致发光聚合物的操作期间内亮度的时间依赖性降低。因此重要的是，当利用含硫化锌的磷光体时，足够的紫外线稳定剂存在于光致发光和电致发光聚合物中。就对紫外光不敏感的磷光体而言，例如碱土金属铝酸盐氧化物，仅需要存在足够量的紫外线稳定剂保护聚合物。

就用于本发明的聚酯热固性聚合物而言，如果吸收的紫外能未快速地消失的话，它将慢慢地开始断裂聚合物分子链中的化学键；低分子量链片段将不再呈现最初聚合物的性能。也产生自由基，引发并传播链降解反应。最终结果能够是脆化、变色、粉化并失去物理性能。紫外线稳定剂通过包括如下的机理中断这一系列事件：通过加入添加剂以筛选紫外能(筛选剂)、优先吸收它(吸收剂)或使激发状态猝灭(猝灭剂)并通过加入自由基和氢过氧化物一形成就与它们化学反应从而通过中断降解顺序使它们无害的添加剂(包括自由基清除剂、抗氧化剂和过氧化物分解剂)抑制顺序引发。

典型的紫外光筛选剂是使聚合物半透明或不透明并吸收或反射紫外光的颜料。有用的筛选剂包括二氧化钛和氧化锌，以及有机协同剂如二烷基二硫代氨基甲酸锌(methyl and ethyl zimate)、镍-有机盐和亚磷酸盐。将这些颜料用于本发明时必须小心以便防止磷光颜料过度筛选。

紫外线吸收剂抑制降解过程的引发。这类物质与聚合物生色团竞争紫外能并由于其吸收性比生色团的大几个数量级因此获得胜利。一旦它们吸收紫外能，它们就将其转变成非破坏性形式-红外能，

它作为热量无害地消失。紫外线吸收剂包括二苯甲酮类如 2,4-二羟基二苯甲酮、取代的 2-羟基-4-烷氧基二苯甲酮类(例如 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)和含有磺酸基团的羟基二苯甲酮类等(高烷基取代，如辛基、癸基和十二烷基，具有降低的挥发性和增加的相容性); 苯甲酸酯类如二苯酚基丙烷二苯甲酸酯(dibenzooate of diphenylol propane)、二苯酚基丙烷叔丁基苯甲酸酯(tertiary butyl benzoate of diphenylol propane)、水杨酸酯类、间苯二酚一单苯甲酸酯类和芳基或烷基羟基苯甲酸酯类等; 三嗪类如三嗪的 3,5-二烷基-4-羟基苯基衍生物、二烷基-4-羟基苯基三嗪的含硫衍生物、羟基苯基-1,3,5-三嗪等; 三唑类如 2-苯基-4-(2,2'-二羟基苯甲酰基)-三唑、取代的苯并三唑类如羟基-苯并三唑和取代的羟基-苯并三唑类和 2(2'-羟基苯基)苯并三唑的衍生物等; N,N'-草酰二苯胺类和取代的 N,N'-草酰二苯胺类; 丙烯酸酯类; 甲脒类和上面的任意混合物。吸收剂在厚的横截面中比在薄的中更有效，并且它们不能提供具有足够保护的表面。

紫外线猝灭剂(激发状态猝灭剂)也抑制引发，尽管它们在顺序中起的作用比吸收剂晚一点。它们从已吸收紫外能并为激发状态的聚合物生色团中接受过量的能量，使生色团回到基态并使猝灭剂处于激发状态。然后猝灭剂将其获得的能量以热量无害地驱散。猝灭剂包括有机镍化合物如[2,2'硫代二(4-辛基苯酚酸基)]-正丁基胺镍 II、硫代氨基甲酸的镍盐、和烷基化苯酚磷酸酯与镍的络合物。

紫外线清除剂和分解剂在后面顺序操作，抑制传播而不是引发，通过清除和中止自由基并将氢过氧化物分解为无害非自由物。这与抗氧化剂的功能类似。事实上，次级抗氧化剂、有机镍猝灭剂和碳黑已引证作为分解剂，但是一定程度上它们在过氧化物反应时消耗掉，主要功能受到损害。甚至用吸收剂和猝灭剂，几乎总是产生自由基；因此自由基清除和中止的机理的重要性在于稳定剂与降解顺序的最初步骤中形成的自由基反应。紫外线清除剂和分解剂包括受

阻胺类(除了其主要作用-自由基清除和中止作用之外，可以起激发状态猝灭剂或过氧化物分解剂的作用)如二(1,2,2,6,6 五甲基-4-哌啶基癸二酸酯)、二[4(2,2,6,6 四甲基哌啶基)]癸二酸酯和其它四甲基哌啶化合物等。受阻胺类的特征在于其四甲基哌啶结构；硝酰基起 R·和 ROO·基团的清除剂的作用并在该方法中再生(循环再生对紫外线稳定性极其有用)。与吸收剂不同，受阻胺提供表面保护性并在薄部分有效。与猝灭剂不同，它们不赋予颜色。受阻胺可以与吸收剂和/或猝灭剂混合使用使紫外线防护性最大化。

为了得到耐火性，聚酯典型地经过卤化(氯化和/或溴化)和/或使用大量的氢氧化铝(ATH)或其它耐火剂。这两种方案都可用于本发明。本文所述的耐火剂树脂由于易于防止其它聚合物树脂和磷光体遭受紫外光，因此它们也特别有用。

耐火性聚酯树脂是通过使用反应性中间体氯菌酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、二溴新戊二醇、四氯邻苯二甲酸酐和/或其它卤代酸和二醇获得的。十溴二苯醚(DBDPO)(醚)、溴代双酚-A 和五溴二苯醚混合物也发现了一定的用途。包括溴化磷的离子溴用于协同组合。含溴添加剂与聚合物基质的分散性和相容性对获得耐火和可加工性之间的良好平衡是极其重要的。许多含卤素的耐火剂也包括稳定剂以增加贮藏期限、提高热稳定性和防止加工设备腐蚀。

ATH 是一种干的轻粉，它通过吸收热量、离析蒸汽以将产生的易燃性气体稀释，并在热量和物料之间产生一非易燃性碳屏障来起作用。ATH 还起补充剂和热解法抑制剂的作用。载荷水平通常相对高。可以使用各种表面处理增强填充有 ATH 的聚合物的各种性能，包括硬脂酸酯涂布和用硅烷、钛酸盐和磷酸盐处理以提高例如弯曲强度、弯曲变白、填料操作、润湿、粘性和模内流动性的性能。

典型地喷发用 ATH 材料经过设计以在高填料载荷下产生低的混合物粘度以及良好的玻璃湿润性，并辊平使空气捕获最小化并具有

良好的悬浮特性。在湿叠层系统中，玻璃放在模具中并且填充的树脂系统分布其上，应使 ATH 粒径分布最佳化以防止过滤出填料并提供良好的染色性。纯白 ATH 作为填料通常比碳酸钙优选，这是由于折光率不同，ATH 赋予半透明度，而碳酸钙不能。

可以发现用途的其它阻滞剂包括氢氧化镁、以磷为基础的那些如磷酸酯类、乙烯基膦酸酯类如二(烃基)乙烯基膦酸酯类及其缩合产物、氧化锑、硼酸锌、偏硼酸钡和钼化合物。碳酸镁是一种优异的热解法抑制剂。经常使用化合物的混合物并且经常优先用作协同的耐火性。

起泡剂、或发泡剂，和引发剂可用于模压过程中并且如果需要的话可用于本发明。合适的物理起泡剂包括压缩气体和低沸点烃和卤代衍生物。可用于本发明的化学起泡剂包括砜酰肼发泡剂、异氰酸酯基试剂、氨基试剂和本领域已知的其它这类试剂。发泡剂具有将磷光颗粒保持为悬浮物并趋于将磷光颗粒压迫至模压物品的表面的附加益处。由于一些发泡剂基本上溶于本发明所用的树脂中，因此发光聚合物将含有发泡剂的可辨认的部分(如果利用这些试剂的话)。

不饱和聚酯树脂中另一有用的组分是流动控制剂如聚丙烯酸、聚丙烯酸烷基酯类、聚醚改性的二甲基聚硅氧烷共聚物和聚酯改性的聚二甲基硅氧烷。流动控制剂的典型使用量为约 0.1-5%wt。其它有用的添加剂可以包括润滑剂、加工助剂和主要抗氧化剂。

过氧化物构成引发剂(催化剂)的主要部分，其中二酰基过氧化物(例如过氧化苯甲酰)为一类，并且过氧酯和酮(例如过氧化甲基乙基酮)是第二类(偶氮化合物也可以发现用途)。有机过氧化物是用作以下物质的自由基的来源：1)自由基聚合和/或乙烯基和二烯单体共聚合的引发剂；2)热固性树脂的固化剂；和 3)弹性体的交联剂。催化剂的选择通常受加工和固化期间的温度支配。在本发明中最有效的催化剂是过氧化苯甲酰。

用的过氧化物最常见与存在于树脂中的助催化剂(固化加速剂)结合使用。普通助催化剂是过渡金属盐和乙酰丙酮酸的钴、钾、铜、钒、锆、锰和铅盐例如环烷酸钴、辛酸钴、2-乙基己酸钴、二价和三价的乙酰丙酮酸钴、己酸钾、环烷酸钴、环烷酸钒、环烷酸铜、辛酸锰、环烷酸铁、己酸钾、乙酰丙酮酸锆、乙酰丙酮酸钒、乙酰丙酮酸锂以及它们的混合物。树脂还可以用胺加速剂如二甲基苯胺、二乙基苯胺和二甲基对甲苯胺和其它取代的苯胺促进。适宜用作加速剂的硫化合物包括十二烷基硫醇和巯基乙醇。其它已知的加速剂包括含磷化合物和 $\beta$ -二酮类。

有机过氧化物催化剂引发剂以有用速度分解的温度大大决定了其应用。其它重要的因素是成本、溶解度、安全性、效率和产生的自由基的类型、冷冻贮藏和运输的必要性、与产品体系的相容性、如果任何最终产品的影响、和激活的能力。就本文公开的发光聚合物而言，优选的引发剂通常是酮过氧化物、特别是过氧化甲基乙基酮(MEKP 的 40%溶液)。可商购获得的产品通常是通过将酮与过氧化氢反应，获得过氧结构和过氧化氢的混合物制得的。

强化塑料是树脂与增强剂混合以提高塑料基质的一种或多种性能的复合物。增强剂是结合于塑料内以提高其物理性能(例如强度、刚度或冲击耐性)或赋予特定化学和热性能的强惰性物质。该增强剂可以是纤维性、粉状球、晶体或晶须并且可以由有机、无机、金属或陶瓷材料制成。强化塑料的强度与重量之比大大归因于增强剂的性质、用于将增强剂结合在一起并将该载荷运送到强化纤维或其它材料的基质材料或树脂。

大且短的纤维将起强化的作用，而连续纤维或注塑、挤塑和传递模塑用填料都不能。这类包括晶须、微纤维、矿物纤维、剁碎和研磨纤维、短金属纤维和剁碎的涂布有金属的纤维。由于晶须小且具有高度的晶体完整性因此它们是极强的短纤维增强剂。微纤维通

常是多晶纤维束并且不具有真正晶须的纯度和晶体完整性、以及接下来对机械性能的影响。矿物纤维是天然发现经过加工使用的短纤维。就逐步淘汰石棉而言，硅灰石(正硅酸钙， $\text{CaSiO}_3$ )是第一重要的矿物纤维。它具有纯白、完全针形(针状)的优点。剁碎且研磨纤维是由连续纤维如玻璃纤维、碳、硼和芳族聚酰胺纤维以及金属纤维制成的。剁碎且研磨纤维的性能与结构、大小和生产方法有关。弹性热塑性纤维(特别是织物)可以经过特定加工赋予易碎热固性塑料所需的耐用性和例如非磨损性和粉碎耐性的性能。金属纤维，特别是不锈钢纤维，是优异的传导性增强剂，但是它们昂贵的价格将它们排除在大多数应用之外，而引入便宜得多的传导性纤维和填料，包括涂布有铝的玻璃纤维、片状铝箔带和熔丝的铝纤维。陶瓷纤维具有高的温度耐性、高的模量和压缩强度和优异的化学耐性。弹性热塑性纤维已经过特定加工赋予易碎热固性所需的耐用性。

任何纤维性增强剂必须满足强度和成本的特定最终用途需要。就许多低强度需要的层压物而言，纸是一种优异的增强剂。本发明汇总优选的纤维性增强剂经常是玻璃纤维。可以使用几种形式的玻璃纤维产品增强热固性塑料。这些包括机织织物、连续的丝纱、切短纤维、机织粗纱、非机织物、垫(连续丝和剁碎丝)、纱线、研磨纤维等。在匹配模具模压和其它方法中可以使用表面处理的垫和面纱(厚度为约 0.25 mm 的稀松组织、柔软型布料玻璃纤维和合成非机织织物或垫)支持富含树脂的表面。一般说来，就模压和压模层压物而言，机织织物更有用并且更常见。就模压产品而言，非机织垫更有用并且价格低。从成本考虑可以优选非机织形式。如果在高温下不寻常的高强度是主要的，而不考虑成本的话，更多外来增强剂：石墨、碳纤维、金属氧化物纤维、陶瓷、芳族聚酰胺(芳族聚酰胺)、混合的芳族聚酰胺/碳、碳/玻璃混合物、陶瓷纤维(定义为非金属无机纤维材料如耐火陶瓷纤维、氧化铝纤维、硼纤维和碳化硅单丝、

晶须和纤维形式)、氧化铝氧化硼-二氧化硅或氧化铝氧化铬-二氧化硅(例如 Nextel®)或其它材料也可能需要。

玻璃纤维增强剂典型地提高了聚合物复合物的性能，使得例如强度、尺寸稳定性、温度极限耐性、腐蚀耐性提高、获得所需的电性能和易于加工。几个因素决定了增强的模压部件的物理性能。最重要的是所用纤维的量--玻璃与树脂的比。强度增加与玻璃含量成正比。纤维长度和取向影响载荷承受能力和应力转移的连续性。单向取向在一个方向提供最佳的强度并使其能够达到高达 80% 玻璃含量。双向取向，玻璃含量高达 75%，经常以直角放置纤维以在两个方向提供强度。多向或随机取向在所有方向提供相等但是较低的强度，玻璃含量高达 65%。

硅酸盐基玻璃纤维是由熔融的  $\text{SiO}_2$  和其它氧化物使其在没有结晶(无定形形式)下以纤维形式冷却制成的。具有各种组成、丝直径和形式的玻璃增强剂可用于本发明。

可以使用各种纤维性氧化硅材料。玻璃类型的实例包括，但不限于，A 型玻璃(与标准碱石灰二氧化硅窗户或瓶子玻璃组成接近的碱性玻璃)；E 型(电)玻璃、可能这种类型最广泛地用于强化玻璃(硼硅铝酸盐玻璃具有良好的耐水性、适当的耐碱性和差的耐酸性)；C 型玻璃(硅铝酸钙)；S 型和 R 型玻璃(用于高级组合物的高强度、高模量型玻璃)和 D 型玻璃(电性能提高且密度降低)。

玻璃纤维的直径优选小于 20  $\mu\text{m}$ ( $\mu\text{m}$ ), 但是在约 3-约 30  $\mu\text{m}$  变化。玻璃纤维直径经常以 A-Z 的字母命名。玻璃强化过的热塑性塑料中使用的最常规的直径是 G-丝(约 9  $\mu\text{m}$ )和 K-丝(约 13  $\mu\text{m}$ )，尽管偶尔可以使用高达 P-丝(约 18  $\mu\text{m}$ )的纤维。通常将连续的丝线切割成长度 1/8、3/16、1/4、1/2、3/4 和 1 英寸或更长以得到在不同方法和产品中的复合功效。

工业玻璃纤维增强产品经常在纤维成型过程中或后处理时按大

小排列，因此以已经加入的浆纱(有机运载介质)材料销售。以玻璃和浆纱的总重量为基础，浆纱在玻璃纤维产品上的量通常为约 0.2-约 1.5 wt%，尽管高达 10%的载荷可以加入到垫产品中。用于处理玻璃纤维的浆纱组合物经常含有润滑剂(通常为胺型润滑剂)，它保护玻璃纤维丝；成膜剂或粘合剂，使得玻璃纤维丝完整且可加工；偶合剂，在玻璃纤维丝和玻璃纤维丝所增强的聚合材料之间提供较好的粘性；和其它添加剂如乳化剂、湿润剂、成核剂等。为了增强玻璃纤维已开发出各种浆纱组合物，从而在各种聚合材料和玻璃纤维之间提供增加的粘性。润滑剂、成膜剂和偶合剂可以是单一化合物或两种或多种化合物的混合物。

成膜剂在加工过程中经常是水溶性或可水乳化的，并且在固化之后对水不敏感。成膜剂的实例包括，但不限于，聚酯、环氧树脂、聚氨酯、聚丙烯酸酯类、聚醋酸乙烯酯类、聚乙烯醇类、苯乙烯-丁二烯胶乳、淀粉等。

偶合剂经常是硅烷偶合剂，所述硅烷偶合剂具有用于与玻璃结合的可水解部分和可与待用玻璃纤维强化的聚合物相容的反应性有机部分。也可以利用复合铬和钛酸盐交联或偶合剂。

将碳纤维用于例如汽车、航空和运动物品领域的区域。它们具有高的模量和强度、低的密度、低的热膨胀系数、低的摩擦系数以及对大多数环境暴露条件和化学物质的优异的耐性。

陶瓷纤维是金属氧化物的连续纤维。这些纤维的主要优点是非常高的温度耐性加高模量和压缩强度。它们也具有优异的化学物质耐性并且可以机织成织物。

几种传导性填料和纤维已知用于降低塑料的固有电阻--即，赋予部分导电性。这是以 3 种水平的导电性进行的--抗静电或静电消除(ESD)；半导电，大多数用于电力电缆屏蔽和导电，从而在电子组件和家具中屏蔽电磁干扰(EMI)。本发明在使用电流激发发光的电致发光应用中加入导电性填料和纤维可以证实是特别有用的。

光应用中加入导电性填料和纤维可以证实是特别有用的。

已发现可与本发明结合用于变亮和提高反射质量的另一组物料是发光增强剂如光学增亮剂、荧光增白剂、彩色增亮剂和光谱增强剂。荧光日光颜料与紫外线稳定剂结合特别有效并且受益于防止紫外线。

可以证实对本发明有用的其它物料包括防止紫外线的珊瑚提取物、分离物和衍生物、日光荧光颜料、珠光颜料、金属片颜料、热致变色物(产生热激活的颜色变化)、光致变色物(产生光激活的颜色变化)、得自聚苯基碳炔溶液的钻石样物料、彩色浓缩物等。

以下描述是可用于实施本发明的物料的实施例。应将它们认为是实施例而不是过度限制。

AQUAGUARD 83279 澄清凝胶涂层(FGI 产品编号 12217)，从 fiber glass international (FGI, a division of A. C. Hattrick Chemicals Pty. Ltd.) of Southport, Queensland, AU.S.专利 No.tralia 获得，是一种含有氢氧化铝作为耐火剂的的邻苯二甲酸酯、新戊二醇和丙二醇基聚酯凝胶涂层。AQUAGUARD 凝胶涂层是一种主要开发用于卫生洁具领域的预促进的触变喷雾级，也发现用于例如游泳池的领域。AQUAGUARD 凝胶涂层特别耐用，具有优异的流动/拉平性能、快速释放空气的性能、良好的下垂和摔倒/收缩耐性以及优异的耐气候性和高的柔性。AQUAGUARD 具有 10-15 分钟的胶凝时间(2% v/w NR2O MEKP)。

JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层是一种用作游泳池外涂层的含有烟熏二氧化硅、二苯甲酮和/或酚紫外线抑制剂和金属环烷酸盐和辛酸盐作为激活剂的澄清聚酯/苯乙烯凝胶涂层。

ESCON EX80 (61-286)，从 FGI of AU.S.专利 No.tralia 获得，是一种低粘度、低反应性、高澄清度、丙烯酸改性的聚酯树脂，设计用于需要优异颜色和澄清度的装饰性铸品和嵌铸。ESCON EX80 供

应预加速和稳定以使紫外光引起的变色和变质最小化。当加入 1% MEKP 时在 25°C 下胶凝时间可为 45-60 分钟。一旦树脂胶凝，固化过程就相对慢；非常低的放热(约 40-50°C)特性使得固化非常慢，甚至几个小时，主要确保了在较大铸品时避免了因过热引起的断裂和变色。低粘度的 ESCON EX80 对发生胶凝之前快速地释放起泡是有益的。抛光物品的后固化是必要的。

ESCON CR64 (61-283)，从 FGI of AU.S.专利 No.tralia 获得，是一种中间粘度、低反应性、不饱和富马酸和邻苯二甲酸(邻苯二甲酸酯)基树脂。在本文实施例中可以将 ESCON CR64 (61-283)与上面所述的 ESCON EX80 (61-286)树脂互相替换。ESCON CR64 是一种高度澄清的聚酯，设计用于生产主要需要优异的颜色和澄清度的装饰性铸品。它经供应预加速用于室温固化，在 25°C 下用 1% MEKP 的胶凝时间为 20-30 分钟，并且含有稳定剂以使紫外光引起的变色最小化。就非常大的铸品和层压物而言，可以优选使用较慢固化的铸塑树脂 ESCON EX80。

POLYLITE® 33-100-01 (以前为 Koppers 1061-5 West Coast)，一种从 FGI of AU.S.专利 No.tralia 获得的 a Reichhold Chemicals, Inc.不饱和聚酯树脂，是一种邻苯二甲酸的含蜡层压树脂，具有 40-50% 苯乙烯单体。

NORPOL 62-303 是一种从 FGI of AU.S.专利 No.tralia 获得的 Jotun Polymer AS, Norway (现在的 Reichhold AS Norway)产品。NORPOL 62-303 邻苯二甲酸聚酯树脂是一种中间反应性常规目的的低苯乙烯发射(L.S.E.)树脂，设计用于手或喷雾铺叠领域，适用于在湿的上面涂布湿的厚度为 3-7 mm 的层压物。它是触变的并具有固有的加速剂体系，得到低的放热温度和相对长的胶凝时间并且快速固化。在夏季它具有 30-45 分钟的胶凝时间(2% MEKP)，在冬天它具有 20-30 分钟的胶凝时间。

DION® ISO 33-434-00 (以前为 DION® Iso 6631T), 一种 Reichold Chemicals, Inc. 不饱和聚酯树脂, 是一种无蜡、高分子量、刚性间苯二甲酸层压树脂, 具有优异的机械性能和耐热性, 含有最大值 55% 的苯乙烯单体。

POLYLITE® 61-358 和 POLYLITE® 61-359, 从 FGI of A.U.S. 专利 No.tralia 获得的 Reichold Chemicals, Inc. 产品, 是高效间苯二甲酸无蜡聚酯树脂, 是触变的, 经预促进, 易于铺开, 粘度适合喷发, 在厚的部分放热低并具有高度的化学耐性。POLYLITE® 61-358 无蜡。POLYLITE® 61-359 是一种含蜡的低苯乙烯发射(L.S.E.)级。1% MEKP 在 25°C 的胶凝时间为 15 分钟。

POLYLITE® 61-340 和 POLYLITE® 61-341, 从 FGI of A.U.S. 专利 No.tralia 获得的 Reichold Chemicals, Inc. 产品, 是刚性、触变预促进的邻苯二甲酸层压树脂, 经配制用于通过喷发或手铺开技术生产强化塑料部分。POLYLITE® 61-340 无蜡, POLYLITE® 61-341 含有蜡。1% MEKP 在 25°C 下的胶凝时间为约 25 分钟。颜色变化赋予催化、胶凝和固化的视觉指示, 当固化时颜色浅。

ESCON EX663P 61-627, 从 FGI of A.U.S. 专利 No.tralia 获得, 是一种常规目的的含卤代化合物的自熄性邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸)基层压树脂, 特别是当需要澄清层压物时有用。树脂含有 30-40% 苯乙烯单体并且是触变的、预促进的并配制用于喷雾和手涂敷, 在 25 °C 下的胶凝时间(1% MEKP)是 20-30 分钟。当完全固化时树脂与以下标准一致: Rated Class 2-BS 476-Part 7, rated self-extinguishing to ASTMD 635, and having a rating to AS1530-Part 3 1982 of Ignitability Index 16, Spread of Flame Index 9, Heat Evolved Index 10 和 Smoke Developed Index 9。通过加入例如三氧化锑或氧化铝水合物的添加剂可以获得改进的耐火性。

POLYLITE® 61-428, 一种从 FGI of A.U.S. 专利 No.tralia 获得的

Reichold Chemicals, Inc.产品，是一种间苯二甲酸柔性铸塑树脂，含有 35-37%单体，得到低的颜色和高柔性铸品。它与填料一起用于再生铸品并作为与其它树脂的混合物，其中它加入柔性并降低固化期间产生的热量。

ESCON 400 (61-440)，从 A.C. Hatrick Chemicals Pty. Ltd. of Botany, New South Wales, AU.S.专利 No.tralia 获得，是一种低反应性、中间粘度、完全柔性的间苯二甲酸树脂，单体含量为 30%，室温下胶凝时间为约 20-30 分钟。ESCON 400 用于改性刚性树脂以提高冲击耐性并使应力和收缩最小化，并用于生产以优异粘性和贮藏稳定性表征的填充修补油灰。

POLYLITE® 61-801 蜡溶液，一种从 FGI of AU.S.专利 No.tralia 获得的 Reichold Chemicals Inc.产品，是一种 5%石蜡的苯乙烯单体溶液。POLYLITE® 61-801 用于减少或消除因固化期间抑制空气引起的表面针脚并且提高表面抛光，同时石蜡的成膜特性也有助于减少苯乙烯从聚酯树脂溢出。也可用于提高表面光滑度和光泽以及减少对模具释放剂的需要。

AEROSOL R2O2 烟熏二氧化硅，从 FGI of AU.S.专利 No.tralia 获得，> 99.8% SiO<sub>2</sub>，其中 BET 表面积为 100±20 m<sup>2</sup>/g，平均主要粒径为 14 nm 并且堆积密度约为 50g/l。

Q-CEL “5 系列” 级 570 中空微球体，一种从 FGI, AU.S.专利 No.tralia 获得的 PQ AU.S.专利 No.tralia Pty. Ltd.产品，是有机硅表面改性的硼硅酸钠高效微球体，具有非常好的强度。它们具有 0.34 g/cc 的体密度、0.70 g/cc 的有效密度(液体置换)和 1-50 微米的粒径和 20 微米的平均粒径。它们容易分散于液体体系中并保持自由流动。当加入 Q-CEL 代替其它悬浮填料时，单位体积的热固性聚酯基物料的粘度增加明显低，并且同样可用于调整最终粘度。不需要高剪切、高能混合，它们会破坏或破碎该球体。

CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅，一种从 FGI of AU.S. 专利 No.tralia 获得的 Cabot Corp. 产品，是一种高纯度二氧化硅，具有流变控制、增强和/或自由流动性。它具有无定形形状，表面积为  $200\pm25 \text{ m}^2/\text{g}$ ，体密度为  $40 \text{ g/l}$  ( $2.5 \text{ lb./ft.}^3$ )，折光率是 1.46 并且平均颗粒(聚集体)长度为 0.2-0.3 微米。

HIGILITE H320 (E1000F) 氢氧化铝，一种从 FGI, AU.S. 专利 No.tralia 获得的 Showa Aluminum IndU.S. 专利 No.tries K.K. 产品，是细微氢氧化铝，具有优异的白色和优异的光学特性(折光率为 1.57)。HIGILITE 是 99.9%  $\text{Al(OH)}_3$ ，平均粒径是 10 微米，体密度是  $0.6 \text{ g/cm}^3$  并且堆积密度是  $1.0 \text{ g/cm}^3$ ，白度为 98 并且 BET 比表面积是  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

UCAR® 热固性微微球(酚微微球)，从 FGI of AU.S. 专利 No.tralia 获得的一种 Union Carbide Chemicals (AU.S. 专利 No.tralia) Pty. Ltd. 产品，是酚醛树脂中空球。

滑石粉 TM, 一种从 FGI of AU.S. 专利 No.tralia 获得的 Commercial Minerals Limited of AU.S. 专利 No.tralia 产品，是一种含水硅酸镁矿物质，大多数小于 75 微米(剩余 $> 75 \text{ 微米}$ 的最多 1.5%)。该滑石粉的折光率是 1.59，反射比(457 mu)是 84。

BEKI-SHIELD® 传导性纤维，一种可从 Specialised Conductives Pty. Ltd. of AU.S. 专利 No.tralia 获得的 Bekaert Fibre Technologies 产品，是 8 微米直径拖拉不锈钢丝，可以连续形式和具有不同聚合粘合剂的切短纤维形式获得。

碳酸钙，一种 APS Ajax Finechem of AU.S. 专利 No.tralia 产品，从 FGI of AU.S. 专利 No.tralia 获得。

干硫酸镁(约  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )，一种 APS Ajax Finechem of AU.S. 专利 No.tralia 产品，从 FGI of AU.S. 专利 No.tralia 获得。

LUMILUX® Green N-PM 50090 长余辉  $\text{ZnS:Cu}$  (硫化锌:铜) 颜料是一种从 Hoechst AU.S. 专利 No.tralia Ltd 获得的 Riedel-de Haen

GmbH of AlliedSignal Inc.产品。LUMILUX® Green N-PM 50090 具有约 530 nm 的发射光谱峰，并且广谱激发在约 380-400 nm 具有一峰。按照 DIN 67510 Part 4 (mcd/m<sup>2</sup>)的余辉亮度在 5 分钟之后是 47, 10 分钟之后是 25.4, 30 分钟之后是 8.8, 60 分钟之后是 4.5, 120 分钟之后是 2.3。在 960 分钟之后衰退至 100 x 感知阈值(=0.3 mcd/m<sup>2</sup>)。LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu 也含有一些硒，并且被除铜之外的许多元素多重激活，包括镓、铟、镁、金、银、钙、锰和铁。其密度为 4.1 g/ml。磷光颜料频繁激发对发光性能没有损害。

LUMILUX® Green SN-颜料，可从 Riedel-de Haen of Germany 获得，是一种余辉持续时间长的掺杂有稀土金属的发光碱土金属铝酸盐。LUMILUX® Green SN-颜料具有 380-400 nm 的激发最大值、520 nm 的发射最大值和约 3.5 g/ml 的密度。余辉效应比典型硫化锌如上述的 LUMILUX® Green N-PM 50090 的亮约 10 倍，余辉时间(降到 0.3 mcd/m<sup>2</sup>)高达 3600 分钟。当激发是用 3000-5000 Lux 的照明水平而不是常规 1000 Lux 进行时，余辉的最初辐射强度可以增加高达 30%。所述 LUMILUX® Green SN-颜料对石墨化稳定但是对水敏感。它们对可见光谱的蓝色部分开始并延伸至正好到长波紫外波长的光谱激发敏感。如果用于激发可获得的照明照明水平低(<300 Lux)或者如果可以获得灯丝灯泡的话，余辉效应将是非常低的水平，即使“充电”进行非常长的时间。通过日光或高强度、冷-白色荧光灯将产生最大的余辉效应。LUMILUX® Green SN-FO 50069 具有 3.4 g/cm<sup>3</sup> 的密度，筛网排放尺寸低于 80 μm (过大颗粒低于 1%)并且粒径分布 d<sub>50</sub> 为 40 μm±4 μm。激发光谱最大为约 370 nm, 磷光光谱最大值为约 520 nm。LUMILUX® Green SN-FOG 50089 具有类似的性能，筛网排放尺寸低于 125 μm (过大颗粒低于 1%)并且粒径分布 d<sub>50</sub> 为 50 μm ± 5 μm。

LLTMILUX® Effect N-系列颜料，可从 Riedel-de Haen 获得，包

括以激活的硫化锌为基础的绿色、蓝色、黄色、黄绿色、橙色和红色余辉颜料。LUMILUX® Effect 蓝色 N 50050 的密度为约  $3.2 \text{ g/cm}^3$ , 平均粒径为  $15 \mu\text{m}$ 。LUMILUX® Effect 红色 N 100 50031 是硫化锌钙, 密度约为  $2.5 \text{ g/cm}^3$ , 平均粒径为  $17 \mu\text{m}$ 。

LUMINOVA® Green (G) and Blue Green (BG) 氧化锶铝酸盐长余辉磷光颜料是由 Nemoto & Co. Ltd. of Japan 在 U.S. 专利 No.5,424,006 (上面讨论的) 中生产的并且可从 United Mineral & Chemical Corp., Lyndhurst, NJ, U.S. 专利 No.A 获得。最初余辉亮度和余辉时间是常规硫化锌基磷光体的高达 10 倍。它们可以被宽的波长带(200-450 nm) 激发但是最好结果是在 365 nm 下激发获得的, 同时最有效的能量饱和是从富含紫外光的光源获得的。余辉亮度随光源密度增加而增加; 余辉亮度也与激发光中所含的紫外线的强度成比例。LUMINOVA® Green (G) 具有 520 nm 的发射峰, 而 LUMINOVA® Blue Green (BG) 具有 480 nm 的发射峰。余辉激发(余辉亮度减少至  $0.32 \text{ mcd/m}^2$  所需的时间)  $> 2,000$  分钟。LUMINOVA® 颜料可以  $D_{50}$  粒径从  $1.45 \mu\text{m}$ - $42.00 \mu\text{m}$  变化的各种粒径获得。较粗颗粒具有较好的亮度和余辉。LUMINOVA® Green (G) 的密度为 3.6; LLTNBNOVA® Blue Green (BG) 的密度为 3.9。

UMC 磷光颜料, 可从 United Mineral & Chemical Corp. 获得, 是硫化物基颜料, 可以各种发射颜色和日光荧光颜色获得。UMC 6SSU 是一种 ZnS:Cu 磷光体, 发射峰在  $529 \pm 4$ , 特定比重是 4.1 并且平均粒径是 22。UMC GSR 是一种发射黄色的 ZnS:Cu,Mn 磷光体, 发射峰在 520 和 570, 特定比重为 4.1 并且平均粒径为 22 nm。UMC BAS 是一种(Ca,Sr)S:Bi 发射蓝色的磷光体, 发射峰在 450 和 580, 比重为 3.2 并且平均粒径为 35 nm。

TINUVIN® 292, 从 Ciba-Geigy AUS. 专利 No. tralia Ltd. 获得, 是一种紫外线稳定剂和光谱增强剂(彩色增亮剂), 含有二(1,2,2,6,6-

五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。以粘合剂固体为基础推荐使用浓度为 0.5-2%。

TINUVIN® 171, 从 Ciba-Geigy AUS.专利 No.tralia Ltd.获得, 是一种 2-(2-羟基-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-十二烷苯酚的紫外线稳定剂。

TINUVIN® 384-2 是一种 Ciba Specialty Chemicals, 是为涂层开发的羟基苯基苯并三唑类的液体紫外线吸收剂(95%苯丙酸、3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-,C7-9-支链和直链烷基酯和 5% 乙酸 1-甲氧基-2-丙酯)。适用于极端环境条件且高效和耐用。其宽的紫外线吸收使得能够有效地保护基本涂层或底物。当与 HALS 稳定剂如 TINUVIN® 292 或 123 组合使用时, TINUVIN® 384-2 的性能可以得到加强。这些组合通过抑制或阻止例如光泽降低、断裂、颜色变化、起泡和分层的缺陷的发生提高了其耐用性。TINUVIN® 384-2 的推荐浓度是 1.0-3.0%, TINUVIN® 123、144 或 292 的推荐浓度是 0.5-2.0%。

UVITEX® OB 是 Ciba Specialty Chemicals 荧光增白剂。它是噻吩二基苯并噁唑类(2,5-噻吩二基二(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑))的高分子量低挥发性光学增亮剂。UVITEX OB 具有特别的增白性能、良好的耐光性和亮的蓝色铸品(吸收峰在约 380 nm 并且发射峰在约 430 nm。UVITEX OB 的使用水平在 0.005-0.1%, 这取决于最终应用的性能需要。基本上, 增亮效应对光不稳定。它可与各种混合物并与其它紫外线稳定剂和光学增亮剂组合使用; 当与本文讨论的 TINUVIN UV 稳定剂组合时 UVITEX OB 的浓度应增加。

GAFSORB UV 吸收剂 2H4M, 一种从 FGI of AUS.专利 No.tralia 获得的 GAF Europe of Surrey, England 产品, 是 2-羟基-4-甲氧基-二苯甲酮并在 286 nm 下于甲醇中具有 64.0 的最小 K-值(吸光系数)。

CHIMASSORB 90, 一种从 FGI of AUS.专利 No.tralia 获得的 Ciba

Specialty Chemicals 产品，是一种 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮紫外线稳定剂。

BYK-A 501，一种从 FGI of A.U.S.专利 No.tralia 获得的 BYK-Chemie GmbH of Germany 产品，是一种不饱和聚酯用的无硅氧烷的空气释放添加剂。BYK-A 501 是泡沫破坏聚合物的组合，用于防止填充和未填充的不饱和聚酯、环氧和乙烯基酯树脂中的空气捕获和多孔性。BYK-A 501 优选在填料或增强剂之前加入，但是可以没有困难地加入到最终组合物中。

可以利用用于生产 FRP 物品的典型玻璃纤维产品。例如，BTI C-24，从 Brunswick Technologies Inc.获得，是一种强化塑料用的单向非机织织物(55%wt 的纤维含量)，强度和刚度高，印花转移到抛光表面上的增强剂少并且层压性能好。缝合的强化玻璃纤维是从 ACI Fibreglass of Victoria, A.U.S.专利 No.tralia 获得的。使用缝合法将切短纤维垫与粗纺纱混合，标准范围内用的标称重量为 900-1400 g/m<sup>2</sup>。PPG Chopped Strand Mat (CSM)，可从 PPG IndU.S.专利 No.tries, Inc., of Pittsburgh, Pennsylvania 获得，纤维性玻璃≥93.0%，组合物主要由无定形玻璃状态的氧化硅组成。表面涂敷≤1.0%。表面粘合剂(聚酯)≤6.0%。正常情况下在 PPG 剥碎丝垫产品中没有直径小于 6 微米的纤维。

CELOGEN® XP-100，一种从 A. C. Hatrick Chemicals of Botany, NSW, A.U.S.专利 No.tralia 获得的 Uniroyal Chemicals 产品，是一种用于发泡各种热固性聚酯领域用的间苯二甲酸、邻苯二甲酸和其它树脂所开发的磺酰肼化学发泡剂。CELOGEN® XP-100 在室温下起泡并易于加入到聚酯树脂中。典型地在加入填料之前以 2%wt 浓度加入到聚酯树脂中。起泡作用有助于将磷光颗粒带到模压物品的表面；此外，它有助于包封玻璃纤维(如果利用的话)，因此消除了树脂被辊压或者迫使进入玻璃中的需要。

为了更好地描述本发明，下面描述具体表达发光凝胶涂层和可模压树脂的工作实施例。

### 实施例 1

	样品量	重量份
POLYLITE® 61-358 间苯二甲酸无蜡 H/P 树脂	30kg	~10.7%
FGI 29-652 A271/77 BW 耐火树脂*W/G	30kg	~10.7%
FGI 32CL 1-N Marbleglaze s/g 369-0002	44kg	~15.7%
POLY-LITE® 61-341 蜡化邻苯二甲酸树脂	30kg	~10.7%
POLYLITE® 61-340 无蜡邻苯二甲酸树脂	30kg	~10.7%
滑石粉 TM	25kg	~8.9%
AEROSOL R2O2 烟熏二氧化硅	26kg	~9.3%
Q-CEL 570 中空微球体	30kg	~10.7%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	35kg	~12.5%
合计：	280kg	100%

将 30 kg 的 FGI 29-652 A271/77 BW 耐火树脂\*W/G 与 30 kg 的 POLYLITE® 61-340 无蜡邻苯二甲酸树脂和 25 kg 滑石粉 TM 混合成树脂。向该混合物中加入 30 kg POLYLITE® 61-358 间苯二甲酸无蜡 H/P 树脂、26 kg 的 AEROSOL R2O2 烟熏二氧化硅和 30 kg 的 Q-CEL 570 中空微球体以形成一种热固性聚酯/悬浮填料基料。在一分离滚筒中，将 35 kg 的 LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu 混合入 40 kg 的 FGI 32CL 1-N Marbelglaze s/g 369-0002 中并加入到所述热固性聚酯/悬浮填料基料中并混合。然后加入 30 kg 的 POLYLITE 61-341 蜡化邻苯二甲酸树脂和最后 4 kg 的 1-N Marbelglaze s/g 369-0002 并混合形成热固性发光聚酯。稍微多的 Q-CEL 570 中空微球体补偿磷光颜料的轻微分离。结果是一接近细胞表面的产品，具有优异的光泽

保留性，适用于通过加入各自用途用的适当添加剂以改进喷涂、刷涂、辊涂和树脂转移模压。

为了最终用途将基料改变如下。就铸塑凝胶涂层而言，加入蜡。就喷雾凝胶涂层而言，加入充气材料(BYK)以加速闪蒸。就用于刷涂、辊涂或内部的流动涂层而言，加入蜡和苯乙烯单体。

### 实施例 2

	样品量	重量份
AQUAGUARD 83279 邻苯二甲酸新戊二醇/丙二醇澄清凝胶涂层	420g	42.0%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 61-283 澄清邻苯二甲酸/富马酸铸塑树脂)	230g	23.0%
POLYLITE® 61-627 邻苯二甲酸层压耐火树脂	230g	23.0%
HIGILITE H320(E1000F)氢氧化铝	92.5g	9.25%
AEROSOL R2O2 烟熏二氧化硅	21g	2.1%
POLYLITE® 61-801 蜡的苯乙烯溶液	6.5g	0.65%
合计：	1000g	100%

首先制备热固性聚酯/悬浮填料基料以用于本实施例和以下实施例。将 POLYLITE® 61-627 耐火树脂与 ESCON 61-286 铸塑树脂预混合。在慢速搅拌的同时，将 AEROSOL R2O2 烟熏二氧化硅混入。当所有 R2O2 烟熏二氧化硅加入时，将混合物以高速分散至 40-50 微米(Hegman 计量器)。当分散令人满意时，将搅拌速度降低并加入 AQUAGUARD 83279 澄清凝胶涂层基料和 POLYLITE® 61-801 蜡溶液，连续搅拌直到混合物均匀。然后逐渐加入 HIGILITE E1000F 氢氧化铝，必要时增加搅拌速度。这使得聚酯基料具有 5000-5500 cP 的 Brookfield Viscosity LVF 4/60、26000-32000 cP 的 Brookfield

Viscosity LVF 4/6 并且 25°C 下的胶凝时间(1.5% NR2O MEKP)是 20-30 分钟。

通过以下面给出的重量份适当混合(本实施例和下面实施例), 现在可以容易地将最后组分加到该浓缩热固性聚酯/悬浮填料基料中以准备加入磷光颗粒。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	1000g	39.2%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	500g	19.6%
AQUAGUARD 83279 邻苯二甲酸新戊二醇/丙二醇澄清凝胶涂层	500g	19.6%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	20g	0.78%
硫酸镁	20g	0.78%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	510g	20.0%
合计:	2550g	100%

向其中加入 10-15 ml 的增强发光聚酯的保留光彩或表面光泽的蜡和苯乙烯(POLYLITE® 61-801 蜡溶液)。这种发光聚酯可以用于凝胶涂布和模压或者可以如下面实施例制成有弹性。所给实施例可以容易地放大至卷筒大小或更大。

在 LUMILUX® 之前或之后加入紫外线稳定剂、光谱增强剂、荧光增白剂和/或光学增亮剂。如果混合物略微出现“粉状”, 它们优选在磷光颜料之前加入。如果混合物为“水状”, 它们应在之后加入。其它情况下, 它们可在磷光体之前或之后以分散体的形式加入。紫外线稳定剂和发光增强剂可以 0.1-3.0% 的百分比使用, 当使用碱土金属铝酸盐氧化物时优选较低范围的紫外线稳定剂, 而对于硫化锌磷光体(和含 ZnS 的磷光体的混合物)和发光增强剂使用较高范围

的。

### 实施例 3

	样品量	重量份
发光聚酯树脂	7.50kg	75%
POLYLITE® 61-428 间苯二甲酸柔性铸塑树脂	1.25kg	12.5%
ESCON 400 (61-440)全柔性间苯二甲酸树脂	1.25kg	12.5%
合计:	10kg	100%

通过将 7.5 kg 得自实施例 2 的发光聚酯树脂、1.25 kg 的 POLYLITE® 61-428 间苯二甲酸柔性铸塑树脂和 1.25 kg ESCON 400 (61-440)全柔性间苯二甲酸树脂混合制备半柔性发光聚酯。半柔性型可用于例如玩具、标志、数字、饵、鱼漂等物品。

### 实施例 4

	样品量	重量份
发光聚酯树脂	6.0kg	60%
POLYLITE® 61-428 间苯二甲酸柔性铸塑树脂	1.0kg	10%
ESCON 400 (61-440)全柔性间苯二甲酸树脂	3.0kg	30%
合计:	10kg	100%

通过将 6.0 kg 得自实施例 2 的发光聚酯树脂、1.0 kg 的 POLYLITE® 61-428 间苯二甲酸柔性铸塑树脂和 3.0 kg 的 ESCON 400 (61-440)全柔性间苯二甲酸树脂混合制备全柔性发光聚酯。全柔性型可用于例如衣服、窗帘、渔杆、渔网、游艇篷和旗子、弯曲结构和广告物等物品。

### 实施例 5

如实施例 2 制备热固性聚酯/悬浮填料。向该基料中加入下面所列组分以生产含 10%磷光颜料(由 70%硫化锌磷光体和 30%碱土金属铝酸盐磷光体组成)的发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	130g	26%
NORPOL 62-303 邻苯二甲酸蜡化树脂	90g	18%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	110g	22%
JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层	110g	22%
硫酸镁	2.5g	0.5%
碳酸钙	2.5g	0.5%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	5g	1%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	35g	7%
LUMILUX® Green N-PM 50090 碱土金属铝酸盐	15g	3%
合计：	500g	100%

### 实施例 6

如实施例 2 制备热固性聚酯/悬浮填料基料。向该基料中加入下面所列的组分以生产含有 15%磷光颜料(80%硫化锌磷光体和 20%碱土金属铝酸盐磷光体)的发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	123.5g	24.7%
NORPOL 62-303 邻苯二甲酸蜡化树脂	85g	17%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	103.5g	20.7%

JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层	103.5g	20.7%
硫酸镁	2.375g	0.475%
碳酸钙	2.375g	0.475%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	4.75g	0.95%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	60g	12%
LUMILUX® Green N-PM 50090 碱土金属铝酸盐	15g	3%
合计:	500g	100%

### 实施例 7

如实施例 2 制备热固性聚酯/悬浮填料基料。向该基料中加入下面所列的组分以生产含有 20%磷光颜料(90%硫化锌磷光体和 10%碱土金属铝酸盐磷光体)的发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	140g	28%
NORPOL 62-303 邻苯二甲酸蜡化树脂	50g	10%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	100g	20%
JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层	100g	20%
硫酸镁	2.5g	0.5%
碳酸钙	2.5g	0.5%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	5g	1%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	90g	18%
LUMILUX® Green N-PM 50090 碱土金属铝酸盐	10g	2%
合计:	500g	100%

### 实施例 8

如实施例 2 制备热固性聚酯/悬浮填料基料。向该基料中加入下面所列的组分以生产含有 20%磷光颜料(80%硫化锌磷光体和 20%碱土金属铝酸盐磷光体)的发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	140g	28%
NORPOL 62-303 邻苯二甲酸蜡化树脂	50g	10%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	100g	20%
JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层	100g	20%
硫酸镁	2.5g	0.5%
碳酸钙	2.5g	0.5%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	5g	1%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	80g	16%
LUMILUX® Green N-PM 50090 碱土金属铝酸盐	20g	4%
合计:	500g	100%

### 实施例 9

如实施例 2 制备热固性聚酯/悬浮填料基料。向该基料中加入下面所列的组分以生产含有 10%磷光颜料(60%硫化锌磷光体和 40%碱土金属铝酸盐磷光体)的发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	130g	26%
NORPOL 62-303 邻苯二甲酸蜡化树脂	90g	18%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	110g	22%

JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层	110g	22%
硫酸镁	2.5g	0.5%
碳酸钙	2.5g	0.5%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	5g	1%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	30g	6%
LUMILUX® Green N-PM 50090 碱土金属铝酸盐	20g	4%
合计:	500g	100%

### 实施例 10

如实施例制备热固性聚酯/悬浮填料基料。向该基料中加入下面所列的组分以生产含有 10%碱土金属铝酸盐磷光颜料的发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	130g	26%
NORPOL 62-303 邻苯二甲酸蜡化树脂	90g	18%
ESCON EX80 61-286 澄清铸塑树脂(或 ESCON CR64 邻苯二甲酸/富马酸澄清铸塑树脂)	110g	22%
JS AQUAGUARD 培养抛光/澄清凝胶涂层	110g	22%
硫酸镁	2.5g	0.5%
碳酸钙	2.5g	0.5%
CAB-O-SIL® M-5 未处理的烟熏二氧化硅	5g	1%
LUMILUX® Green N-PM 50090 碱土金属铝酸盐	50g	10%
合计:	500g	100%

### 实施例 11

如实施例 2 制备热固性聚酯/悬浮填料基料。向该基料中加入下面所列的组分以生产含有 5.5% 碱土金属铝酸盐磷光颜料的适用于压缩树脂转移模压(RTM)的高粘性发光聚酯树脂。

	样品量	重量份
热固性聚酯/悬浮填料基料	229.5g	45.9%
滑石粉 TM	168.5g	33.69%
UCAR®热固性微微球	7.2g	1.46%
BYK-A501 空气释放添加剂(或碳酸钙)	67.3g	13.45%
LUMILUX® Green N-PM 50090 ZnS:Cu	27.5g	5.5%
合计：	500g	100%

在所有上面的实施例中，最小 1.0%-最大 2.0% 的 40% 过氧化甲基乙基酮催化剂为优选并用于提供适当固化。推荐上述发光凝胶涂层在 15-30°C 的温度范围内使用。在除室温之外的温度下工作时，必须进行调整以改变聚酯的胶凝时间。仅测定空气温度不足以确定所用催化剂的浓度，这是由于还必须考虑凝胶涂层和模压或涂敷表面的温度；冷模具或表面可能导致凝胶涂层欠固化。对利用 40%MEKP 作为催化剂的本文所述的发光凝胶涂层推荐以下温度范围/催化剂百分比。

温度范围	催化剂百分比
小于 15°C	没有推荐的
15-20°C	2.0%
21-25°C	1.5%
26-30°C	1.0%
30°C 以上	没有推荐的

上面的催化剂浓度以 100 gm 发光凝胶涂层样品中提供约 10-15 分钟的胶凝时间，或者在模具上提供约 20-30 分钟的胶凝时间。催化剂低于 1% 或者大于 2% 可能发生固化问题。用本发明，用附加增塑剂(如对苯二甲酸二甲酯)稀释催化剂的实施将导致欠固化，用例如醋酸乙酯的溶剂使催化剂变薄也会有这样的情况。对本领域已知的各种催化剂，它们在其它温度下进行模压的应用中可用于用 MEKP 的优选温度范围之外。

澄清的铸塑树脂作为流动剂和悬液添加剂，是有用的添加剂。间苯二甲酸和邻苯二甲酸聚酯树脂也可用于基本凝胶涂层的悬液添加剂。

重要的是在加入磷光颜料之前将悬浮填料和任何其它填料加入到聚合物中以改进粘度。粘性物质的隐藏效应有助于防止磷光颗粒损坏。

当将 LUMILUX® 或其它磷光材料混入树脂基料中时，对树脂的“皮肤”的观察在加入理想量时极有用。当加入理想量时，聚合物中的缝隙将被充满并且在其表面(和浸入混合物中的刮刀表面上)上可以观察到彩虹色或光泽，并且该皮肤看上去紧密且密集。加入太多的磷光体使得混合物变稠，同时表面变为粉状并且失去其光泽，导致过度干燥并且材料易碎，结构和发光性能受损。

当混合时，通常优选空气混合器，这是由于它在受对性能有负面影响的震荡冲击和擦伤时切断。优选的混合器是喷气式混合器 15244 或 15245，可从 United States Plastic Corp. of Lima, Ohio 获得。由于硫化锌发光颜料的光输出与其结晶结构相紧密关联，因此应小心加工的所有阶段以避免机械力损坏结晶。一般说来，较小的磷光颗粒对表面更“紧密”是有用的。

发光凝胶涂层可用于在内表面和外表面裹敷裸露纤维和层压树

脂。就特别光滑的装饰性表面而言，可以加入附加蜡和苯乙烯单体。

用例如喷涂或辊涂的适宜方法将上面描述的发光凝胶涂层制品涂敷到模具表面上。在部分固化之后，凝胶涂布过的薄膜用玻璃纤维衬着，涂敷所需的层压树脂(可以发光或者不能发光)，并将该装配固化和脱模形成发光凝胶涂层为表面层的成型物品。类似地，可以将发光凝胶涂层最后涂敷以形成物品的抛光内层(例如船的内面)。用于内面、隐藏层的合适非发光层压树脂是 POLY-LITE® 61-358。在制造之前将释放剂涂敷到模具表面，以便于释放固化的层压产品。所述释放剂对苯乙烯应是不溶性且不能透过的以便功能正常。聚乙烯醇(PVA)溶液形成能够优异地复制模具表面的释放模；就较低复合模压而言，天然抛光蜡，包括具有高巴西棕榈蜡成分的那些，是合适的。

发泡剂趋于使磷光颗粒到抛光模压物品的表面，导致优异的发光性能。类似地，当利用本文所述的发光聚合物时注塑趋于使磷光体颗粒到其表面。就在注塑中的应用而言，典型地优选比用作凝胶涂层的粘度要稠的浓度。

例如 BEKI-SHIELD® 不锈钢传导性纤维的传导性纤维可以加入到热固性聚酯混合物中，并可用于电致发光领域(通过增加导电性)和利用金属铝酸盐氧化物磷光体的热致发光领域(通过增加导热性)，它们响应热刺激比硫化锌磷光体更慢。

在本文公开的发光聚合物中，来自模压的过量修剪适用于再循环和再使用。

至于设计用于喷雾加工、开口模具加工和注塑和吹塑的上述实施例可以如何改进用于其它方法如压制层压物、树脂转移模压(RTM)和结构反应注塑(SRIM)、压缩或匹配模具模压、丝卷绕、自旋或旋转模压、连续板加工、预混合或大量模压化合物、预成型和半固化、真空袋模压、压力袋模压、高压锅模压、热固性拉挤成型、拉引成

型和挤出成型，对本领域技术人员来说是显而易见的。至于根据上面公开的本发明决定最佳混合物和条件所需的因素随涂敷和模压加工技术进行变化对本领域技术人员来说也是显而易见的。

上述本发明的实施例经实施和测定并发现获得所述的优点。这些发光聚合物已用作包括如下物品的凝胶涂层：汽车、毂盖、自行车(框架和轮缘)、标志、船(外缘)、拖车、外侧马达盖、渔杆和旗帜。所述发光聚合物还已用于包括如下的模压物品：安全帽和自行车帽、橡皮筏敞篷船、房子编号和字母、音乐键盘键、滑板、吉它的擦板、灯开关和门柄周围、门、热解法检测器盖、刀具柄、电话、楼板、天花板和壁板、梯级、座位衬垫和桌顶、印刷电路板、前灯和灯反射物、太阳电池透镜、温泉浴池和卫生盆、手表和时钟表面、猫眼路标记、鼠捕获器、飞虫捕捉器、手杖、灯架、遥控汽车体、卡车的蓄电池盖、渔饵、用于温泉和新型物品的玻璃纤维岩石。制备和测定的柔性物品已包括渔网、衣服和舰旗。

应理解的是，前面的详细说明是为了描述的目的，而不是限制本发明的保护范围，因此应认为这些说明是描述性的，而不是完全的。尽管本发明已关于优选实施方式进行了描述，但是应理解不打算将本发明限制在这些实施方式。相反，应认为，通过获得本发明的理解，本领域技术人员在不背离本发明原理的情况下可以容易地想到这些优选实施方式的改变、改进和等价物，本发明用于覆盖所有这些改变、改进和等价物。本专利的保护范围应估量与本发明允许的一样宽。因此，本发明的范围应评定为落入本发明真正精神和范围内的附加权利要求书和任何等价物的范围。