



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101553527 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200780045389. X

G02B 5/124 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 08. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/551, 786 2006. 10. 23 US

CN 1649732 A, 2005. 08. 03, 说明书第 10 页
倒数第 4-6 行, 第 13 行第 18-22 行, 图 5.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 06. 08

US 6514594 B1, 2003. 02. 04, 说明书第 1 栏
第 17-20 行, 第 3 栏第 1-4 行, 第 5 栏第 54-64 行,
第 10 栏第 14-21, 30-31 行, 11 栏第 17-20, 53-55
行, 第 6 栏第 6-17 行, 第 12 栏第 60 行至第 14 栏
第 19 行, 图 1-6.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/075781 2007. 08. 13

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/051650 EN 2008. 05. 02

审查员 冯刚

(73) 专利权人 艾利丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 G-X·魏

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 陈建芳

(51) Int. Cl.

C08K 5/00 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

B32B 27/20 (2006. 01)

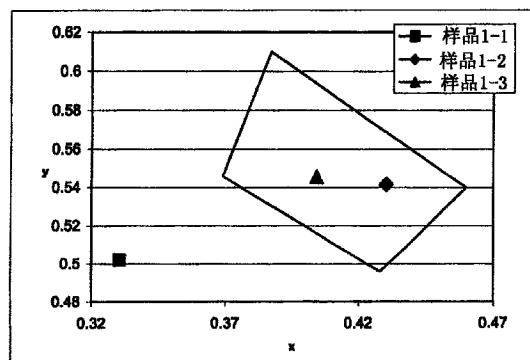
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

荧光聚碳酸酯制品

(57) 摘要

本发明的发明名称是荧光聚碳酸酯制品。提供了这样的制品, 其具有荧光性质并适于在制造反光制品如安全和指示标牌中使用。所述制品具有至少一个荧光薄膜层, 其显示出优异的总体颜色耐久性, 同时还提供工业标准对于特定染色所规定的色度性质。在具体的应用中, 所述制品体现出反光性质并且是荧光黄绿色标志。



1. 制品,其包含至少一个荧光薄膜层,所述薄膜层包含聚合物基体,所述聚合物基体包含聚碳酸酯;和荧光染料掺合物,其包含按重量计占所述聚合物基体的 0.01%到 1.5%的至少一种苯并咕吨染料和按重量计 0.01 到 1.5%的至少一种苯并噻嗪染料,其中所述制品具有选择的荧光显色。

2. 权利要求 1 所述的制品,其中所述制品的所述选择的荧光显色是荧光黄绿色。

3. 权利要求 1 所述的制品,其中所述选择的荧光显色是具有“x”和“y”色度坐标的荧光黄绿色,所述色度坐标由下面的坐标限制:($x = 0.387$, $y = 0.610$)、($x = 0.460$, $y = 0.540$)、($x = 0.421$, $y = 0.486$) 和 ($x = 0.368$, $y = 0.539$)。

4. 权利要求 1 所述的制品,其中所述至少一个薄膜层具有多个置于其表面的反光元件。

5. 权利要求 1 所述的制品,还包含第二层,所述第二层在其表面具有多个反光元件。

6. 权利要求 4 所述的制品,其中所述反光元件是微棱镜型元件。

7. 权利要求 4 所述的制品,其中所述反光元件被安排来提供包封透镜型反光结构。

8. 权利要求 4 所述的制品,其中所述反光元件被安排来提供封闭透镜型结构。

9. 权利要求 5 所述的制品,其中所述反光元件是微棱镜型元件。

10. 权利要求 5 所述的制品,其中所述反光元件被安排来提供包封透镜型反光结构。

11. 权利要求 5 所述的制品,其中所述反光元件被安排来提供封闭透镜型结构。

12. 权利要求 4 所述的制品,其中所述制品是适合于户外使用的标牌。

13. 权利要求 1 所述的制品,还包含覆盖在所述荧光薄膜层之上的盖层聚合物薄膜,所述盖层包含丙烯酸树脂、多芳基化合物树脂或其组合。

14. 荧光黄绿色反光制品,其包含至少一个薄膜层,所述薄膜层包含:

聚合物基体,所述聚合物基体包含聚碳酸酯;和

荧光染料掺合物,其包含按重量计占所述聚合物基体的 0.01 到 1.5%的至少一种苯并咕吨染料和按重量计 0.01 到 1.5%的至少一种苯并噻嗪染料。

15. 权利要求 14 所述的制品,其中所述至少一个薄膜层具有多个置于其表面上的反光元件。

16. 显示出耐久性颜色和 / 或荧光性质的制品,其包含:

聚合物基体,其包含聚碳酸酯;和

荧光染料掺合物,其包含分散于所述聚合物基体内的按重量计占所述聚合物基体的 0.01 到 1.5%的至少一种苯并咕吨染料和按重量计 0.01 到 1.5%的至少一种苯并噻嗪染料;

其中所述制品在没有向所述聚合物基体加入受阻胺光稳定剂或 UV 吸收剂的情况下,在暴露于老化后,显示出增强的颜色和 / 或荧光保持。

荧光聚碳酸酯制品

技术领域

[0001] 本发明涉及具有荧光着色剂的聚碳酸酯制品,更具体地,涉及在不使用光稳定剂的情况下具有优异的颜色耐久性的荧光聚碳酸酯制品。

背景技术

[0002] 在本领域中,聚合物基体中掺入荧光染料的制品用于各种应用是众所周知的,包括标牌、交通工具标志、道路标记和其中由于许多原因高能见度是期望的和有利的其它应用,所述许多原因包括安全、信息传播、能见度、视觉信号和快速检测。荧光材料格外亮的外观提供了这种增强的能见度,这在黎明和黄昏时尤其显著。在一些应用中,满足和保持某些颜色标准和 / 或某些耐久性标准是重要的。

[0003] 通常,这些含有荧光着色剂的聚合物系统是以显示荧光性质的膜片 (sheeting) 的形式来构造。这类装载荧光着色剂的薄膜的特别适合的应用与其中发信号是制品的主要功能有关的应用有关。已经知道交通安全和指示标志并入了具有荧光着色剂的薄膜,这增强了标志的能见度。某些类型的标牌需要有长期的户外耐久性。

[0004] 众所周知,紫外线辐射引起着色剂退化,特别是荧光着色剂。当暴露于阳光或者其它紫外 (UV) 光源的时候,荧光着色剂可非常快地褪色。对于交通和道路标志应用,这尤其产生了问题,因为荧光染料快速褪色可显著缩短标志的寿命。过去增强荧光制品例如反光膜的紫外光耐久性的努力包括在荧光层上方或者前面使用紫外光屏蔽层。典型地,通过将紫外光吸收化合物溶解入透明的聚合物基体,随后将该屏蔽层沉积在荧光颜色层之前,这样的紫外光屏蔽层得以制备。然而,像这些方式通常未考虑到和 / 或未解决在屏蔽层内 UV 吸收剂和在下方的有色层内的荧光染料之间潜在的负面相互作用。虽然紫外屏蔽旨在解决户外耐久性问题,但是可出现一些困难。一个担心是这些屏蔽层的 UV 光吸收化合物可随着时间而浸出或者可扩散或迁移进入在下方的荧光层。在某些情况下这种扩散实际上可加速荧光着色剂的褪色。其它增强荧光着色剂的耐久性的方法包括在聚合物基体中使用与荧光着色剂结合的受阻胺光稳定剂型 (HALS 型) 稳定剂。

[0005] 虽然这些方法解决了由于 UV 光导致的颜色退化问题,但是它们没有解决由可见光引起的颜色退化。通常,可见光比 UV 光对荧光着色剂更有害。在荧光着色剂对可见光敏感的情况下,UV 稳定剂和 / 或 UV 屏蔽层的使用对由于可见光引起的颜色退化不会有作用。

[0006] 可以引起荧光制品的荧光性质退化的其它因素包括荧光着色剂的浸出、荧光着色剂自身的光不稳定性和 / 或聚合物中荧光着色剂、聚合物基体、添加剂和 / 或杂质间的负面相互作用。

发明内容

[0007] 依照本发明,提供了实现荧光染色的制品,该荧光染色可被操作来实现目标染色要求,同时是光稳定的,特别是对于可见光是光稳定的。

[0008] 在一个实施方式中,本发明涉及一种制品,其包含:至少一个荧光薄膜层,该薄膜

层包含聚合物基体,所述聚合物基体包含聚碳酸酯;和荧光染料掺合物,其包含至少一种苯并咕吨染料和至少一种苯并噻嗪染料,其中所述制品具有选择的荧光显色。在一个实施方式中,选择的荧光显色是具有“x”和“y”色度坐标的黄绿色,所述色度坐标由下面的坐标限制:($x = 0.387$, $y = 0.610$)、($x = 0.460$, $y = 0.540$)、($x = 0.421$, $y = 0.486$) 和 ($x = 0.368$, $y = 0.539$)。

[0009] 在本发明的另一个实施方式中,提供了显示出持久颜色和 / 或荧光性质的制品,其包含:包含聚碳酸酯的聚合物基体,和包含分散在聚合物基体内的至少一种苯并咕吨染料和至少一种苯并噻嗪染料的荧光染料掺合物,其中所述制品在没有向聚合物基体加入受阻胺光稳定剂或者 UV 吸收剂的情况下,在暴露于老化后,显示出增强的颜色和 / 或荧光保持。

[0010] 本发明还涉及包含以上所描述的荧光制品和具有多个反光元件的反光膜 (retroreflective sheeting) 材料。当用于建造反光路标时,发现这样的反光膜材料特别有用。

[0011] 本发明的荧光聚碳酸酯制品显示出增强的荧光和颜色耐久性,而且不要求使用已知的 UV 光屏蔽层和 / 或 UV 光稳定剂并入制品。因为能够消除 UV 光屏蔽层,所以对于 UV 光吸收剂从屏蔽层浸出或者 UV 光吸收剂从屏蔽层的迁移——其确实可引起聚合物基体中荧光着色剂的加速褪色——不存在困难。如果期望得到极耐久性的荧光聚碳酸酯制品,UV 屏蔽层可用于保护聚碳酸酯树脂。

附图说明

[0012] 图 1 是说明定义为黄绿色的色空间的区域的色度图。

[0013] 图 2 是在其中形成具有微棱镜型反光元件的反光膜实施方式的剖视图。

[0014] 图 3 是在荧光层上具有盖层的反光膜可选实施方式的剖视图。

[0015] 图 4 是在透明微棱镜型反光元件上具有有色薄膜层的反光膜可选择实施方式的剖视图。

[0016] 图 5 是封闭透镜型 (enclosed lens) 反光膜材料的剖视图,其中荧光薄膜层被布置在封闭透镜结构之上。

[0017] 图 6 是包封透镜型 (encapsulated lens) 反光膜材料的剖视图,其中荧光薄膜层被布置在包封透镜结构之上。

具体实施方式

[0018] 依照本发明的一个实施方式,提供了包含聚合物基体——其包含聚碳酸酯——的荧光制品,其中苯并咕吨染料和苯并噻嗪染料的掺合物已经被彻底分散。

[0019] 聚碳酸酯成分的范围在组成聚合物基体的配方的大约 90 和大约 99.99 重量百分比之间。每种染料以基质配方总重量的大约 0.01 和大约 1.5 重量百分比之间的水平存在。在一个实施方式中,每种染料以大约 0.02 和大约 1.0 重量百分比之间的水平存在。用作聚合物基体的一个特别有用的聚碳酸酯是双酚 A 聚碳酸酯,例如来自 Dow Chemical Company (陶氏化学公司) 市售的 Calibre-302。

[0020] 作为用于聚碳酸酯基体的着色剂系统,已经发现两种特定类型的染料的掺合物特

别适合。已经发现,当苯并咕吨型和苯并噻嗪型染料混合入聚合物基体时,它们提供了颜色耐久性。一种特别有用的苯并咕吨荧光染料是来自于 DayGlo 公司、商品名为“Lumofast YellowD-150”的黄绿色染料。

[0021] 已经发现苯并噻嗪型染料在提供黄绿色荧光显色和色度方面有用。一种特别有用的苯并噻嗪染料是可从 DayGlo 公司得到的 Huron Yellow D-417。这种染料和苯并咕吨黄绿色染料的结合产生了充分符合黄绿膜的工业标准的显色和色度值。

[0022] 在一个实施方式中,所提供制品的荧光显色是具有“x”和“y”色度坐标的荧光黄绿色,所述色度坐标由下面的“x”和“y”坐标限制:($x = 0.387$, $y = 0.610$)、($x = 0.460$, $y = 0.540$)、($x = 0.421$, $y = 0.486$) 和 ($x = 0.368$, $y = 0.539$)。

[0023] 当包括在聚碳酸酯基体内部时,染料提供优异的日间发光。在一个实施方式中,使用苯并咕吨染料,其量基于基体配方的总重量为大约 0.01 到大约 1.5 重量百分比、或者大约 0.02 到大约 1.0 重量百分比、或者大约 0.1 到大约 1.0 重量百分比的范围。在一个实施方式中,使用苯并噻嗪染料,其量基于基体配方的总重量为大约 0.01 到大约 1.5 重量百分比、或者大约 0.01 到大约 0.5 重量百分比、或者大约 0.01 到大约 0.1 重量百分比的范围。荧光染料的重量负荷将取决于特定最终用途的膜厚度和期望的颜色强度。例如,反光制品一般要求荧光染料应该是足够透明,这样制品的反光功能不会被显著削弱。

[0024] 如果反光性质是期望的,可以将反光膜工业中众所周知的反光元件例如微棱镜型立体角元件或者玻璃微球设计入所述制品。例如,在一个简单的结构中,多个微棱镜型立体角元件可直接形成于荧光层的后表面中。当反光制品被制造成路标时,来自于迎面而来的车辆前灯的光经过其前面进入所述结构中,经过反光元件,并且被反射回到该车辆的驾驶员。

[0025] 本发明的荧光聚碳酸酯制品,通过适当选择用于聚碳酸酯基体中的荧光染料,具有意想不到的良好荧光和颜色耐久性。然而,已经知道,即使尽管在长期氙弧灯暴露及户外暴露后荧光和色彩显示了良好耐久性,但是聚碳酸酯基体自身可能退化。

[0026] 为了防止聚碳酸酯基体发生这样的退化,本发明的制品可任选地包括覆盖层或者盖层。盖层可包含聚合物基体,其向聚碳酸酯基体提供抗磨性和增强的耐候性。在一个实施方式中,丙烯酸酯盖层覆盖在荧光聚碳酸酯薄膜上。丙烯酸酯盖层防止聚碳酸酯树脂退化。所述盖层可以包括本身为紫外光吸收剂的聚合物。多芳基化合物基体在这方面是合适的。多芳基化合物树脂可以与聚丙烯酸酯树脂联合使用,以形成所述盖层。盖层可以包括或不包括光稳定剂。

[0027] 通过任何熟知的膜制备方法例如挤出、压延或铸型,可制造荧光制品。在一个实施方式中,提供了制造荧光反光制品的方法,其中所述方法包括:结合一定量的包含聚碳酸酯的聚合物基体与包含至少一种苯并咕吨染料和至少一种苯并噻嗪染料的荧光染料掺合物,和使用该具有荧光染料的聚合物基体来制造反光制品。

[0028] 具有荧光黄绿色染料掺合物的聚合物基体可形成适合用于制造反光膜的薄膜。这种薄膜能够并入任何熟知的玻璃珠或微棱镜型立体角反光膜结构。这类膜的特别有用的实施方式是微棱镜型立体角反光膜的形式。用于制造成微棱镜型立体角反光膜的合适方法公开于转让给本文受让人并通过引用以其全部内容并入本文的美国专利 4,478,769、4,486,363 和 4,601,861。然而,本领域普通技术人员将认识到存在许多其它制备方法。在

这类实施方式中,本发明的黄绿色荧光薄膜可以单独使用或者与其它层一起使用以形成复合反光制品。例如,盖层可以放置在这类膜结构的前表面之上。

[0029] 图2说明了依照本发明制成的反光膜10的剖视图。线90示出了光线进入膜10的前表面并由此反射的路径。黄绿色荧光颜色层12具有在其一个表面直接形成的反光立体角元件14。线90显示出进入膜10的前表面并由立体角元件14经前表面反射出的光线的路径。图3图解说明了一种可选的实施方式,其中任选的盖层16被放置在具有其中形成立体角元件14的表面之对面,并且任选的连接层18被放置在盖层16和黄绿色荧光层12之间。

[0030] 图4图解说明了依照本发明制备的反光膜20的可选实施方式的剖视图,其中线90示出了光线进入膜20的前表面并由此反射的路径。反光元件24在薄膜21的表面中形成,它可以是无色的。黄绿色荧光颜色层22沿着薄膜21相对于反光元件的一侧放置。任选的盖层26被放置在黄绿色荧光颜色层22的前表面之上。任选的连接层,没有显示出,可以放置在层21和22之间、或者层22和26之间,或者都放置。其它并入了本发明的荧光黄绿色薄膜的多层膜片结构对于本领域人员是明显的。本发明的荧光颜色薄膜也可在其中反光元件是微球的反光膜制造中用作表面膜(face film),所述反光膜例如封闭透镜型反光膜,如在美国专利2,407,680(Palmquist)所教导,和包封透镜型反光膜,如在美国专利3,190,178(McKenzie)所教导。

[0031] 图5图解说明了荧光薄膜如何能并入封闭透镜型反光膜制品30。封闭透镜型反光膜在本领域中是众所周知的,并且这方面的早期教导是Palmquist的美国专利2,407,680。这种技术可以并入透镜例如玻璃微珠,其嵌入具有平的、透明的覆盖薄膜的膜结构。在图5的实施方式中,玻璃微球34嵌入荧光层32中。依照已知技术,提供镜面反射层37;例如,这可以是真空沉积铝。通过简化的二维带箭头光束路径,图解说明了该封闭透镜结构的反光性质,该光束路径被显示通过任选的盖层36、荧光层32、进入和穿过微球、进入和穿过介质38、和返回。

[0032] 图6图解说明了荧光薄膜如何能够并入包封透镜型反光制品40。包封透镜型膜的反光特征和结构在本领域中是众所周知的。单层透镜例如玻璃微球部分嵌入粘结剂层,其中薄膜密封至粘结剂层,这样透镜被包封在气密封接单元内。在该图解的实施方式中,玻璃微球44被嵌入粘结剂层48。荧光层42被密封到粘合剂层来气密封接所述透镜。任选的盖层46可覆盖在荧光层42之上。图解的透镜44具有它们自身的反射表面47,以按照由所示带箭头光路示出的模式提供反射。

[0033] 本发明的荧光黄绿色反光膜可用于多种制品,例如高速公路标志、建筑工程区桶形物或锥形体、反光带、反光安全服、道路路面标志、用于商业图形的反光材料等。这些实施方式的每一个都将包含其中并入至少一种苯并咕吨染料和至少一种苯并噻嗪染料的黄绿色染料混合物的聚合物基体,其中所述染料可溶解于聚合物基体中并且所得到的荧光黄绿色制品具有落入图1中所示区域之内的色度坐标。

[0034] 下列实施例仅以说明性的目的被提供,且不在限制如所附权利要求限定的本发明范围。

实施例

[0035] 使用 C.W.Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer(由 Hackensack, N. J. 的 C.W.Brabender Instruments, Inc. 制造), 通过熔融混合聚合物树脂和荧光着色剂, 接着使用加热的印片机 (platen press) 转变为大约 6 密尔的薄膜, 制备每个实施例中的荧光制品配方。使用的混合温度在大约 245-260℃ 的范围之内。Brabender 速度是 100rpm, 且所用混合时间在大约 3 到 6 分钟的范围之内。接着, 通过熟知的微复制工艺, 将转变的薄膜构建为反光膜。

[0036] 在制备了反光样品之后, 将每个样品放置入氙弧加速老化单元中并常规进行颜色测量。用于氙弧老化的测试方法在 ASTM G26-90, Section 1.3.1 中进行了概述。使用硼硅酸盐内滤镜和外滤镜, 将辐照度水平设定为在 340nm 处 0.35W/m^2 。在 Hunter Lab LS6000 仪器上, 使用 D65 光源、2° 观察器和 0/45 几何构型, 进行颜色测量。为了确定褪色和色偏移的程度, 计算 CIE ΔE 色差系数来比较暴露于加速老化之后的颜色测量与在老化之前进行的初始测量。小的 CIE ΔE 色差系数值表示小的颜色差异。人眼几乎不能够察觉大约 2 或 3 的值。

实施例 1

[0037] 这个实施例说明了通过将两种荧光染料和聚碳酸酯掺混在一起, 即苯并咕吨和苯并噻嗪膜, 可获得期望的荧光颜色。样品 1-1 是聚碳酸酯和 0.2% 的 Lumofast Yellow D150 荧光黄绿色染料的掺合物, 样品 1-2 是聚碳酸酯和 0.05% Huron Yellow D-417 和 1.5% 的掺合物, 而样品 1-3 是掺合了聚碳酸酯、0.2% Lumofast Yellow D150 和 0.05% Huron Yellow D417 的薄膜。通过使用熟知的压纹技术, 上述原始薄膜转变为反光路标膜片。通过压纹工艺, 多个微棱镜型立体角直接形成入荧光膜的后表面。接着, 通过在该经压纹的膜上层压白色背衬膜, 制备成品反光膜。各个膜所具有的色度坐标和总发光系数 Y(%) 在表 1 和图 1 中示出。表 1

样品	在聚碳酸酯中的荧光染料	UVA	x	y	Y
1-1	D-150	否	0.3304	0.5021	80.15
1-2	D-417	是	0.4302	0.5417	83.90
1-3	D-15 和 D-417	否	0.4041	0.5458	83.83

[0038] 表 1 和图 1 中的结果说明了由掺混了两种染料的聚碳酸酯制备的反光膜——即聚碳酸酯/苯并咕吨/苯并噻嗪膜——的总发光 (Y) 和色度可被调整到色空间内的期望位置。结果也表明, 聚碳酸酯和苯并咕吨染料 (Lumofast D-150) 的掺合物单独不会获得具有期望的总发光 (Y) 和颜色的荧光黄绿色反光膜。

实施例 2

[0039] 该实施例说明了聚碳酸酯和荧光染料掺合物的耐久性。样品 2-1 是聚碳酸酯和 0.06% Huron D-417 的掺合物。样品 2-2 是聚碳酸酯、0.2% Lumofast Yellow D150 及 0.05% Huron Yellow D417 的掺合物。为了使聚碳酸酯免于退化, 在有色聚碳酸酯的上部使用了透明丙烯酸薄膜。加速老化结果在表 II 中示出。

表 II

样品	染料	以所示时间暴露的样品的 ΔE (小时)						
		500	1000	1500	2000	3000	4000	5000
2-1	D-417	2.55	9.89	12.26	...	...	...	...
2-2	D-417 和 D-150	0.79	4.05	4.60	8.54	9.81	10.87	13.18

[0040] 表 II 中的结果说明了由聚碳酸酯和荧光染料掺合物制备的荧光黄绿色聚碳酸酯相对于单一染料 D-417 的荧光性质耐久性具有显著提高的荧光性质耐久性。

[0041] 尽管本发明已经就实施方式进行了解释,但是可以理解,它们的各种变化对于阅读了本说明书的本领域普通技术人员将变得明显。因此,可以理解,本文所公开的发明旨在

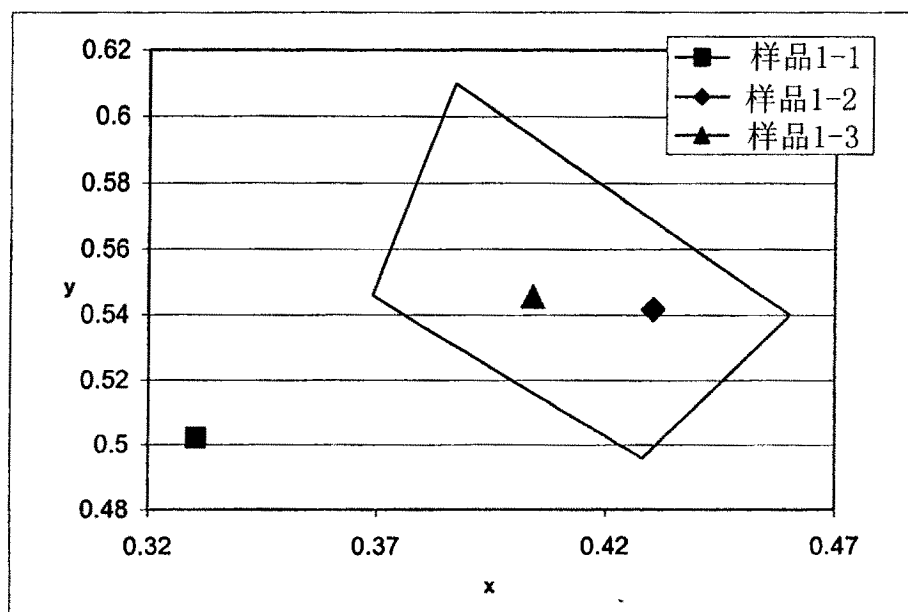


图 1

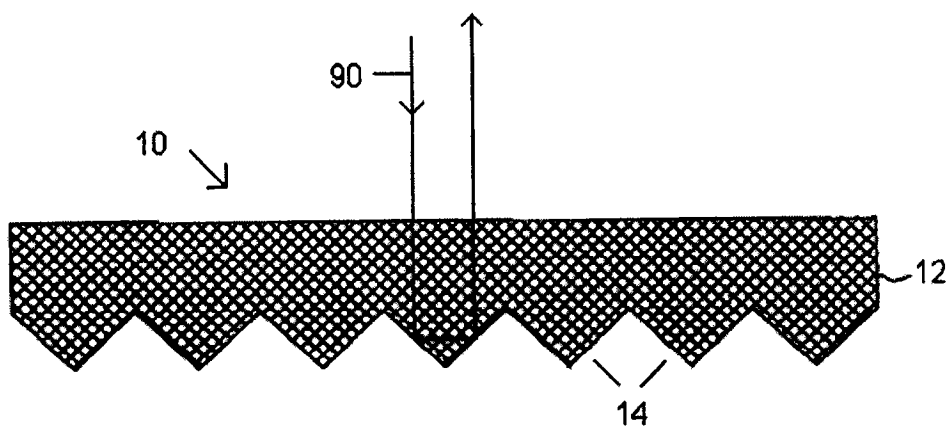


图 2

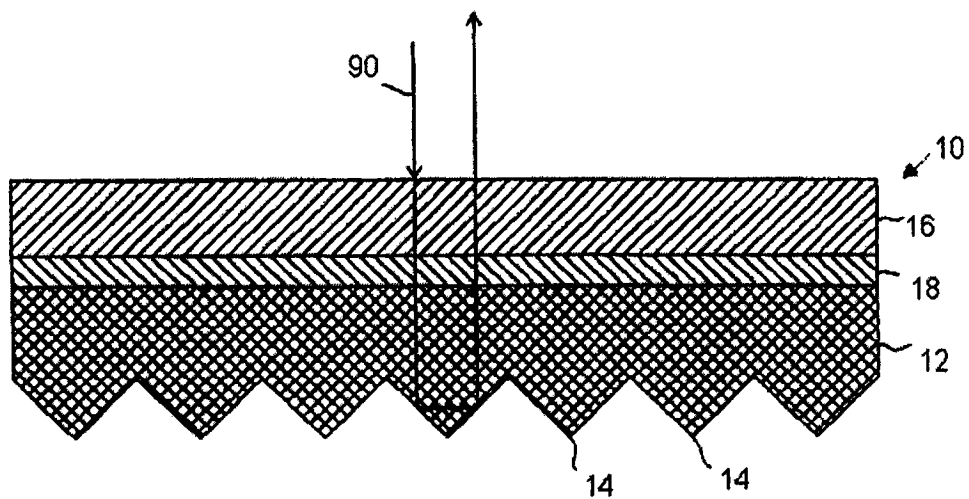


图 3

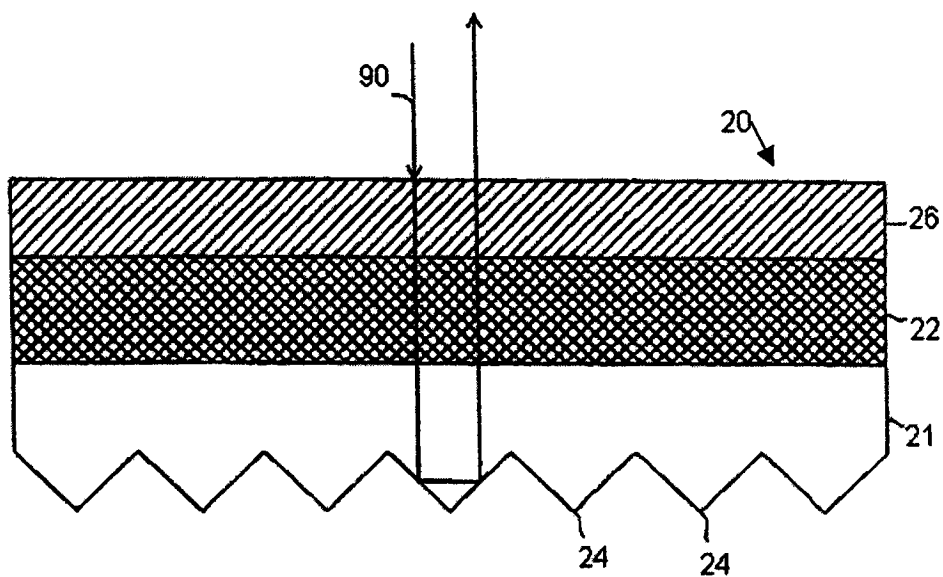


图 4

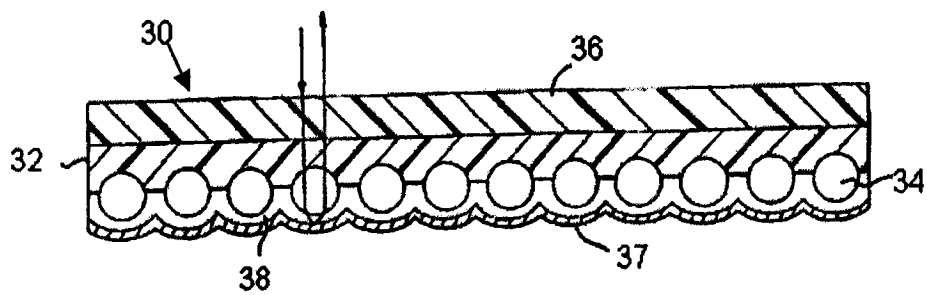


图 5

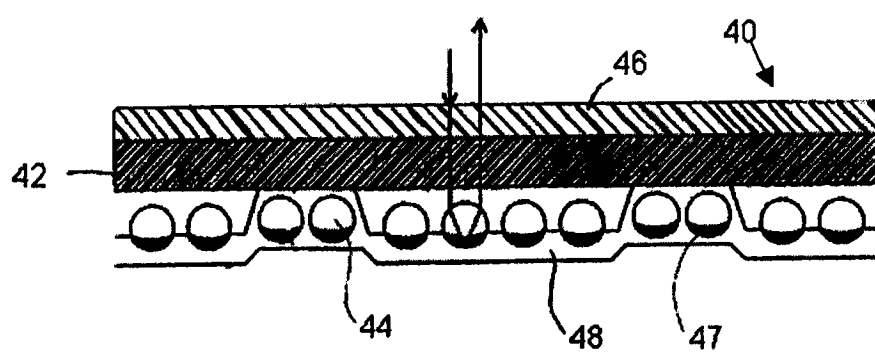


图 6