[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G09F 13/00
G09F 13/08 G02B 5/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03140906.7

[43] 公开日 2004 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1469331A

[22] 申请日 2003.5.23 [21] 申请号 03140906.7

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 8 [33] US [31] 10/431，820

[32] 2003. 1. 8 [33] US [31] 60/438，611

[32] 2002. 5.23 [33] US [31] 60/383，228

[71] 申请人 阿托费纳公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 J·J·赖利 P·J·基廷

R·R·德克斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 发光二极管标志及其所用的半透明塑料片

[57] 摘要

揭示一种抛光半透明共挤压薄片，可以用作光漫射保护膜或发光二极管(LED)光源的标志荧光面以及其它用途。 所述薄片包括(a)颗粒层和(b)热塑性组合物构成的至少一层基底层，所述颗粒层含有平均粒度约为 4 - 100 微米，其粒度分布为 1 - 110 微米范围的颗粒，颗粒以 1 - 60% 的加入量与热塑性基体的熔融混合，按照 ASTMD 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位；按照 ASTM D 542 进行测量，所述基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

ISSN1008-4274

1. 一种光漫射标志，所述标志包括：

(a) 发光二极管(LED)光源；

(b) 抛光的半透明共挤压薄片，所述薄片包括：

(i) 颗粒层，它含有 1-60%平均粒度约为 4-100 微米，粒度分布为 1-110 微米范围的颗粒，颗粒和热塑性基体熔融混合，按照 ASTM D 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位；

(ii) 至少一层基底层，所述基底层包含热塑性组合物，按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

2. 一种光漫射标志，所述标志包括：

(a) 发光二极管(LED)光源

(b) 抛光的半透明共挤压薄片，所述薄片含有：

(i)颗粒层，它含有 1-60%平均粒度约为 4-100 微米，粒度分布为 1-110 微米范围的颗粒，颗粒和热塑性基体熔融混合，按照 ASTM D 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位；

(ii) 至少一层包含热塑性组合物的基底层，所述基底层在颗粒层背离 LED 光源的面上，按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内；

(iii) 或可还有至少一层包含热塑性组合物的基底层，所述基底层在颗粒层面向所述 LED 光源的面上，按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

3. 一种光漫射标志，所述标志包括：

(a) 发光二极管(LED)光源

(b) 抛光的半透明共挤压薄片，所述薄片厚度为 0.02-1.0 英寸，它包括：

(i)颗粒层，所述颗粒层的厚度为 0.001-0.1 英寸，含有 10-50%平均粒度约为 15-70 微米、粒度分布为 1-110 微米范围的颗粒，所述颗粒的折射指数为 1.46-1.59，颗粒和热塑性基体熔融混合，按照 ASTM D 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.002 单位；

(ii) 至少一层包含热塑性组合物的基底层，所述基底层在颗粒层背离 LED 光源的面上，按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折

射指数的 0.2 单位以内；

(iii)或可还有至少一层包含热塑性组合物的基底层，所述基底层位于颗粒层面向所述 LED 光源的面上，按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

4. 权利要求 1 所述的标志，其特征在于所述薄片是有色的。

5. 权利要求 1 所述的标志，其特征在于所述薄片是无色的。

6. 权利要求 1 所述的标志，其特征在于所述颗粒层的颗粒组成为 0-99.99%苯乙烯、0-99.99%甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯或者两者的混合物、以及 0.01-5%交联剂，所述颗粒的折射指数为 1.46-1.59。

7. 权利要求 6 所述的标志，其特征在于所述颗粒层的基体为 90-98%MMA 和 2-10%EA。

8. 权利要求 7 所述的标志，其特征在于所述可任选的层各含有 90-98%MMA 和 2-10%EA。

9. 一种半透明共挤压薄片，所述薄片包括：

(a) 内部颗粒层，它含有 1-60%平均粒度约为 4-100 微米，粒度分布为 1-110 微米范围的颗粒，颗粒和热塑性基体熔融混合，按照 ASTM D 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位；

(b) 至少两层外部基底层，所述基底层包含热塑性组合物，当按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

10. 权利要求 9 所述的标志，其特征在于所述薄片是有色的。

11. 权利要求 9 所述的标志，其特征在于所述薄片的厚度为 0.002-1.0 英寸。

12. 权利要求 9 所述的标志，其特征在于所述颗粒层的颗粒组成为 0-99.99%苯乙烯、0-99.99%甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯或者两者的混合物、以及 0.01-5%交联剂，所述颗粒的折射指数为 1.46-1.59。

13. 权利要求 12 所述的标志，其特征在于所述颗粒层的基体为 90-98%MMA 和 2-10%EA。

14. 权利要求 9 所述的标志，其特征在于所述外层各包含 90-98%MMA 和 2-10%EA。

15. 权利要求 9 所述的标志，其特征在于所述薄片为三层。

发光二极管标志及其所用的半透明塑料片

本申请要求美国专利临时申请 No.60/383,228(提交于 2002 年 5 月 23 日)和临时申请 No.60/438,611(提交于 20031 月 8 日)的优先权。

技术领域

本发明涉及半透明、共挤压热塑性薄片以及使用这种薄片的 LED 标志，所述薄片可以用作光漫射保护膜或者发光二极管(LED)光源用的标志荧光面和其它用途。

技术背景

用作光照标志和信号字母的荧光面的最普通的塑料是丙烯酸类塑料和聚碳酸酯塑料。当需要高透光率、优良耐候性和/或耐黄化性时，通常使用丙烯酸类。当需要高的耐冲击性、耐热性和阻燃性时，通常使用聚碳酸酯。在许多这些用途中，将所述塑料进行着色，以获得所需的颜色和透光性能。

用于光照信号字母用途中的最常用的光源历史上是发光管。发光管是充有气体的玻璃管，当受到高电压(通常为 3,000-15,000 伏)作用时，发出所用气体、气体和玻璃管颜色组合或者涂覆在玻璃管内壁上荧光材料的特征颜色光。例如，氖气发射出红色，混合有水银蒸汽的氩气发射出蓝色。这些发光管通常直径为 9-15 毫米，其形状适应所需的字母形状。

在光照信号字母中最近的趋势，是探究将充有气体尤其是氖的发光管改变为发光二极管(LED)光源的可能性。标志制造厂家研究 LED 光源用途的原因如下。LED 具有更长的预期使用寿命(长达 100,000 小时)，能在低电压下操作(12 伏 DC)且据报道可以大大降低操作成本。由 LED 光源提供的操作成本的降低是由于低电压操作需求、高定向光输出以及很窄的光输出波长范围(即其范围可以是大约 50 纳米)。这些降低的操作成本不仅有利于标志的用户，而且 LED 的广泛使用也可以显著降低能量消耗。

这两种光源(发光管和 LED)的比较显示它们是极不相同的。发光管可以很长且在本性上连续，而 LED 是不连续的且更加接近于代表点光源。另一差异就

是发光管的输出通过从所发光管径向地以所有角度(0-360°)发射，而 LED 输出是高定向，且波长更有特异性。

当信号字母制造厂家尝试用 LED 光源代替发光管后，他们发现有些塑料荧光面(尤其是颜色较浅的)不能遮盖 LED 光源。他们也观察到当使用 LED 光源时，光不均匀分布在信号字母的荧光面上。为了解决这种问题，已经尝试了例如将薄膜施加到塑料荧光面的对光源着的面上的附加操作。这种次要操作可以改进荧光面遮盖 LED 光源的能力，但是也明显地改变了所得塑料荧光面在受照明时的透光率和透射颜色的性能，还改变了不受照明时的反射颜色。此外，这种次要操作成本高昂，且如下所述，仍会给标志制造厂家带来另一问题。

通常，在一公司位置有许多标志，且往往是多标志的类型。例如，通常在展示公司名称的建筑物上和相同性质标杆的大型街道名牌上可以看到信号字母标志。通常要特别指出的是，所述在展示公司名称的区域中的街道标志荧光面和信号字母标志荧光面都具有相同的光学性质(透光率、透射颜色和反射颜色，且具有光泽)。因此，通常用于各标志的荧光面材料是相同的。因此，当没有照亮标志时，标志荧光面的反射颜色和光泽性能是相同的。而且，当所述标志照亮之后，标志荧光面的透光率(即亮度)和透射的颜色相同或类似。若光源的颜色发射特性不同时(即发光管与荧光管)，注意到当照亮时上述透射的颜色可以并不完全相同。现在若标志制造厂家将发光管光源改为 LED，并如上所述在塑料标志荧光面的一个面上施加一层薄膜，信号字母标志所透射和反射的颜色就不再是符合街道标志荧光面所透射和反射的颜色。这一点又给标志制造厂家提出了另外的问题。

已知在塑料片的一个表面上进行的附加操作例如喷砂处理会导致足够的表面粗糙度，以遮盖光照的 LED。但是，这是成本高昂的附加操作步骤，此步骤还会导致高的产品质量不稳定性。

在使用发光管光源的标志应用中，通常使用标准丙烯酸树脂标志荧光面覆盖层。这些例子包括 Plexiglas®MC (一种挤出的熔融研光的丙烯酸树脂片，由熔体流量约为 2g/10min 的 MMA/EA 共聚物组成，该流量按 ASTM D 1238 测量，条件：230℃/3.8kg，步骤 A) 薄片色料。还已知塑料片制造厂家可以在挤压过程中将无光饰面图案压花在薄片的表面上。通过薄片挤压工艺制造塑料无光饰面的当前技术方法是使用压花辊将无光饰面图案压印到熔融聚合物挤出物上，当它在抛光和冷却成薄片时。这是可用来获得所需光散射性能的另一技术。

但是，这种在薄片挤压工艺中的压花技术具有若干缺点：

1. 挤压生产线必须停止，为的是将抛光辊中的一个，从通常使用的用于制造标准产品如 Plexiglas®MC 片的高抛光铬辊更换为通常用于专用产品如 Plexiglas®MC 无光饰面薄片的有图案的辊。

2. 所得 Plexiglas®MC 无光饰面薄片的无光精整度或光泽程度，会随所制造的薄片厚度而有很大改变。通常作用这种压花技术，更高光泽出现在更厚的薄片上。这是因为更厚的薄片能保留更长时间挤出或熔融研光所述材料所需的热量。因此，当薄片经压花形成图案之后，较厚的规片往往能松弛得厉害，因而更加偏离原始压花的图案。因此，遮盖 LED 的光散射量因薄片厚度的改变而不一致。

本发明也使用共挤压工艺，能经济地制造丙烯酸树脂薄片，其中：

1. 生产线无需停止，来将高抛光薄片产品改为专门无光饰面的薄片产品。

2. 和使用压花技术制造的薄片比较，所得各种厚度的薄片的光泽性能更加一致，

本发明也能使用共挤压工艺，经济地制造塑料薄片，其中：

- 它有效地遮掩 LED 光源并分布光，
- 标志制造厂家可以改变信号字母用的光源，将发光管改为 LED，而不会显著改变如下性质：
  - 标志荧光面外表的反射颜色
  - 标志荧光面外表的光泽
  - 照亮标志荧光面所透射的颜色
  - 照亮标志荧光面的透光率

本发明拓宽了信号字母/标志的荧光面颜色的范围，可以用于用 LED 或其它类型的点光源对其进行照明的用途，仅通过将颗粒定位在内表面上或者作为标志荧光面的中间层可以获得这些光学性能。

发明内容

本发明是抛光的半透明共挤压薄片，厚度宜为 0.002-1.0 英寸，可以用作光漫射保护膜或发光二极管(LED)光源的标志荧光面和其它用途。所述薄片含有(a)颗粒层和(b)至少一层多种热塑性组合物的基底层，所述颗粒层的厚度宜大于 0.001 英寸，更好是 0.001-0.100 英寸，含有加入量 1-60%的平均粒度约为 4-100

微米，宜为 15-70 微米且其粒度分布在 1-110 微米范围的颗粒，这些颗粒和热塑性基体，宜为 MMA/EA 丙烯酸树脂基体熔融混合，按照 ASTM D 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位；构成基底层的所述多种热塑性组合物可以相同，也可以不同，按照 ASTM D 542 进行测量，所述基底的折射指数在所述颗粒层折射指数的 0.2 单位以内。

本发明也涉及光漫射标志，所述标志包括：

(a) 发光二极管(LED)光源

(b) 抛光的半透明共挤压薄片，所述薄片含有：

(i) 颗粒层，其厚度宜为 0.001-0.1 英寸，它含有 1-60%，宜为 10-50%的平均粒度约为 4-100 微米，宜为 15-70 微米且其粒度分布在 1-110 微米范围的颗粒，所述颗粒的折射指数为 1.46-1.59，颗粒和热塑性基体熔体混合，按照 ASTM D 542 进行测量时，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位，宜相差 0.002 单位；

(ii) 在颗粒层背离 LED 光源的面上有包含热塑性组合物的至少一层基底层，各基底层按 ASTM D542 测量的折射指数在颗粒层基体的折射指数的 0.2 单位以内。

(iii)在颗粒层面向 LED 光源的的面上可以有至少一层基底层，各基底层包含热塑性组合物，按照 ASTM D 542 进行测量时，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

本发明另一实施方式是半透明共挤压的宜为三层的薄片，所述薄片包括：

(a) 内部颗粒层，它含有 1-60%的平均粒度约为 4-100 微米，其粒度分布为 1-110 微米范围的颗粒，颗粒和热塑性基体熔融混合，按照 ASTM D 542 进行测量，所述颗粒和基体的折射指数相差大于 0.001 单位，宜相差 0.002 单位；

(b) 至少两层外部基底层，所述基底层包含热塑性组合物，按照 ASTM D 542 进行测量，各基底层的折射指数在所述颗粒层基体折射指数的 0.2 单位以内。

具体实施方式

本发明的颗粒层含有已经和热塑性基体，宜为丙烯酸树脂基体熔融混合的颗粒(小珠)。所述颗粒层的厚度至少为 0.001 英寸，宜为 0.001-0.100 英寸，且更好是 0.002-0.030 英寸。

所述交联的颗粒可以由塑料材料制得，其折射指数为 1.46-1.59。所述交联的颗粒宜通过悬浮液工艺制得。所述颗粒一种优选的组合物含有 0-99.99%

苯乙烯、0-99.99%甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯(或者两者的混合物)、以及 0.01-5%交联剂。更加优选的代表性组合物为 0-99.9%苯乙烯、0-99.9%甲基丙烯酸甲酯、0-20%宜为 1-5%的(C1-C10)丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯(MA)和丙烯酸乙酯(EA)，以及 0.1-2.5%交联剂。

本技术的技术人员熟知适于用于聚合物颗粒(小珠)的交联单体，且通常是可以和单体共聚的单体，具有至少两个或多个具有大致相同或者不同反应活性的不饱和乙烯基，如二乙烯基苯、二(甲基)丙烯酸乙二酯和三(甲基)丙烯酸乙二酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸烯丙酯、马来酸二烯丙酯、丙烯酸氧(acryloxy)丙酸烯丙酯、二丙烯酸丁二醇酯等。

优选的交联剂为二甲基丙烯酸乙二醇酯、二乙烯基苯和甲基丙烯酸烯丙酯。最优选的是甲基丙烯酸烯丙酯。

颗粒宜为球形，其平均粒度约为 4-100 微米，宜为 15-70 微米，最好是 25-65 微米，其粒度分布为 1-110 微米的范围。制成颗粒的粒度可以通过搅拌速度、反应时间以及悬浮剂的含量和类型来控制。所述平均粒度是以组合物总重量计，以各组分的重量或重量百分数平均的粒度。用于粒度测量的光射射方法是 ASTM D 4464。

球形颗粒可以是通过悬浮液工艺来制备，其中，水是作为传热介质的连续相，聚合反应在单体液滴中进行。在悬浮液工艺中，聚合物转化过程中粘度改变很小，因此，传热效率很高。搅拌速度以及悬浮剂的组成和含量是决定粒度分布的关键因素。悬浮液所得的典型粒度约为 10-1000 微米。有关悬浮液工艺更详细的信息可见美国专利 5,705,580，欧洲专利 0,683,182-A2 和欧洲专利 0,774,471-A1。

用于颗粒层中的热塑性基体具有比所用颗粒折射指数大 0.001 单位的折射指数。合适的热塑性基体材料包括聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸乙二酯-乙二醇改性(PETG)、聚氯乙烯(PVC)、冲击改进 PVC、聚酯(PET、PBT、APET 等)、苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯三聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)三聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)三聚物、聚苯乙烯(PS)、高耐冲击聚苯乙烯(HIPS)、聚烯烃、冲击改性聚烯烃、聚环己基乙烯、环烯烃共聚物(COC)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、PVdF-丙烯酸共聚物、亚胺化丙烯酸聚合物、丙烯酸聚合物、冲改改性丙烯酸聚合物等，以及它们的混合物。

本文所用的术语“丙烯酸类聚合物”是指：

1. 甲基丙烯酸烷基酯均聚物，

2. 甲基丙烯酸烷基酯和其它甲基丙烯酸烷基酯或丙烯酸烷基酯或者其它烯键式不饱和单体的共聚物，

3. 丙烯酸烷基酯均聚物，

4. 丙烯酸烷基酯和其它丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯或者其它烯键式不饱和单体的共聚物。

烷基可以是 1-18 个碳原子，宜为 1-4 个碳原子的基团。优选的是聚甲基丙烯酸甲酯基的基体以及甲基丙烯酸甲酯和 0.1-40%丙烯酸烷基酯的共聚物，其中所述烷基含有 1-4 个碳原子，丙烯酸烷基酯中的烷基含有 1-18 个碳原子。

所述热塑性基体材料宜为丙烯酸酯，含有甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合物或共聚物；典型的共聚物包含 60-99%MMA 和 1-40%，宜为 1-25%(C1-C10)的丙烯酸烷基酯，如丙烯酸甲酯(MA)和丙烯酸乙酯(EA)。合适的市售聚甲基丙烯酸甲酯型热塑性基体材料包括 Plexiglas®、V(825)HID、V(046)、V(045)、V(052)、V(920)等。

更适宜的是，基体是 90-98%MMA 和 2-10%EA，最优选的是约 95-97%MMA 和约 3-5%EA。

聚合物基体通常通过常规隔槽式浇注或熔融挤压工艺制备，通常以颗粒的形式提供。此外，热塑性基体材料可以通过常规本体聚合工艺(例如，连续流动搅拌槽反应器(CFSTR 工艺))、溶液、悬浮液或者乳液聚合反应技术来制备，其中，当使用常规分离过程来回收颗粒形式的聚合物时，分离过程包括例如过滤。凝聚和喷雾干燥。

基体中也可以包含本技术领域已知的其它改性剂或者添加剂。例如，组合物可以包含着色剂、耐冲击改性剂、外润滑剂、抗氧化剂、阻燃剂等。若需要的话，也可以加入紫外线稳定剂、热稳定剂、流动助剂和抗静电剂等。

分别用来制造颗粒和基体的两种材料，根据 ASTM D 542 测量，其折射指数为 1.46-1.59。但是，为了获得所需的高朦胧度或者遮盖力特性，本发明塑料片中的颗粒和基体的折射指数，根据 ASTM D 542 测量，它们相互之间要相差 0.001 单位以上，宜相差 0.002 单位以上。

颗粒层的制备可以将加入量为 1-60%，宜为 10-50%的颗粒与热塑性基体熔融混合。

熔融混合在工业中为人熟知，制造本发明制品的方法的一个例子如下：在脱水、强制热空气烘箱中干燥热塑性基体树脂以后，将其通过例如装配有 2 级

中型操作螺杆和真空放气系统的单螺杆挤压机和交联的颗粒混合。也可以使用装配有真空脱气系统的双螺杆挤压机进行混合。颗粒、基体树脂和添加剂通过各自的进料器加入挤压机的进料漏斗。颗粒输送系统应为封闭系统，避免安全上和灰尘的危害。通过重量计量控制或体积计量控制，使用有麻花螺杆的进料器往挤压机的进料漏斗中计量加入颗粒。当组合物含有 1-60%分散的颗粒和40-99%热塑性基体，宜为通过自由基聚合反应方法制备的丙烯酸酯时，用来制造所述颗粒层树脂的温度条件可以如下所述：

用于单螺杆混合挤压机的典型工艺条件为：

挤压机条件	条件
筒体区 1:	225-240℃
筒体区 2:	235-255℃
筒体区 3:	245-260℃
螺杆速度：	60-100RPM(每分钟转数)

将连续制成的挤出物通过水浴进行冷却，随后切割成颗粒层树脂粒料。这种颗粒层树脂粒料在进一步使用前进行烘箱干燥。

本发明人发现，所述颗粒层中的颗粒粒度和颗粒加入量均会影响表面粗糙度。一般来说，表面粗糙度越高，光泽或镜面反射的程度就越低。但是，由于颗粒和颗粒层基体材料的折射指数并不匹配，也存在光散射。这种光散射通常会增加薄片的朦胧度。即使当颗粒的折射指数和基体的折射指数仅仅是稍微不匹配，也会一定程度地增加朦胧度。这就是为什么控制颗粒层厚度，尤其是对于无色透明基体底的颜色很重要，使得 LED 照射用途所需的光学性质(高透射率、光泽和颜色)最佳。

上述对含 2 层薄片的含义如下：若颗粒粒度和颗粒层厚度固定，那么为了获得相同的朦胧度或者遮盖力，相比使用和颗粒层基体在折射指数方面不匹配大的颗粒，对折射指数仅和颗粒层基体稍微不匹配的颗粒而言，就需要更高的颗粒加入量。若是折射指数稍微不匹配，朦胧度或遮盖力主要归因于这些颗粒存在所导致的表面粗糙度。若是很不匹配的折射指数，朦胧度既归因于所得的表面粗糙度，也归因于这种折射指数的不匹配。因此，若除了颗粒的折射指数外其它任何情况均相同，对于上述两种情况，表面粗糙度应相同。因此，由于颗粒和颗粒层基体在折射指数方面更加不匹配，会产生较大的朦胧度或遮盖力，所以为产生相同的朦胧度或遮盖力，与使用其折射指数较为匹配的颗粒的

另一种情况相比，要求的颗粒加入量就较低。

根据上述含多层薄片(其中，颗粒层不位于薄片的两个表面上，即颗粒层为中间层而是有高光泽的基底层分别位于两个表面上)的推理，需要更高加入量的颗粒或者更厚的颗粒层，来获得相同的遮盖力或朦胧度。所述遮盖力或朦胧度主要归因于颗粒和基体之间折射指数的不匹配，这是因为高光泽表面使表面粗糙度的影响很小。

如上所述，基底层包含用于颗粒层基体相同类型的热塑性材料，但是，各基底层之间并不必需相同。基底层所用的组合物和颗粒层基体的组合物可以相同，也可以不同，只要所述组合物的折射指数为颗粒层基体的 0.2 单位以内，宜为 0.1 单位以内。

本发明一个优选的实施方式是含多层的薄片结构，其中所述颗粒层不在薄片的两个表面上(例如，含三层的结构，颗粒层位于中间，或者偏离中间但不和任一表面接触的范围内)。

颗粒层不在表面的含三层或更复杂的含多层结构的一个优点，是所述薄片的位置可以以其任一表面面向光源如 LED，在含两层的结构中，优选是有纹理的面面向 LED 光源，而外表面是与其它标志表面的外观配合的光泽表面。将颗粒层装在薄片中除表面以外的任意地方，仍旧可以获得两个表面的光散射特性和高光泽度。因此，可以安装标志，而无需考虑哪个表面朝着 LED 光源。另一个优点，是薄片的高光泽度表面相比含两层结构上的有纹理表面更加易于清洁。这种潜在的优点可以减少积聚在标志内部表面上的灰尘，能确保更长时期的高输出性能，并减少维护费用。

本发明含多层薄片中颗粒层的使用还提供另外的一些好处，如(a)在任选地的着色层中能使用较少的颜料，因而获得更高的透射率和更低的成本来获得相同的遮盖力，(b)允许减少薄片的厚度来获得相同的遮盖力，而厚度减少就降低重量和成本，且透光率高，(c)达到更高的透光率，因而能以较低的能量消耗获得更光亮或者有相同亮度的标志。这些优点不仅当薄片使用 LED 光源时提供，而且当薄片使用更加传统的光源时也有。

通过共挤压工艺可以生产共挤压产品，所述工艺使用两台或更多台挤压机将塑料树脂材料转化成熔融塑料。通常，最低限度有初级挤压机和次级挤压机，但是也可以还有另外的挤压机，如三级挤压机等。初级挤压机相比其它的挤压机来说，通常是最大的挤压机且具有最高的生产率。因此，例如在含两层的薄

片结构中，当使用由两个挤压机组成的共挤压装置时，用于构成基底层的树脂通常装到初级挤压机中，而构成颗粒层中的颗粒层树脂通常装到次级挤压机中。各挤压机分别将装入其中的树脂转化成熔融聚合物。然后通常在进料套管系统或歧管模头装置中混合这些熔融流。在进料套管系统中，安装了一个栓塞来确定这两种熔融塑料如何铺层成为最终薄片。因此，这些聚合物熔融流分别进入进料套管，并选择性地混合在进料套管中。对含两层的薄片结构来说，颗粒层可以位于基底层的上表面上或底表面上。对于含三层结构来说，颗粒层可以位于除外表面以外的任何位置(即，作为中间层或面向光源的表面)。一旦所述塑料熔融流体在进料套管中选择性地铺层并共并合后，混合熔融流就离开进料套管进入模头，由此混合熔融流沿模头的宽度散布。然后将熔融塑料挤出物在高抛光镀铬的温度控制辊之间进行抛光。这些辊子抛光并冷却薄片达到所需的总厚度。注意到歧管模头也可以代替进料套管系统用来获得多层的薄片，各聚合物熔融流分别进入歧管模头并选择性地混合并沿着歧管模头中的冲头宽度散布。

以下列出使用初级和次级挤压机及进料套管/模头装置共挤压含 2 层或 3 层的薄片的典型工艺条件：

初级挤压机	条件
筒体区：	199-275℃
螺杆速度：	30-85RPM(每分钟转数)

次级挤压机	条件
筒体区：	221-280℃
螺杆速度：	5-50RPM(每分钟转数)

进料套管	温度
区	220-260℃

冲模	温度
区	220-290℃

抛光辊	温度
全部	80-120℃

本发明薄片总厚度宜为 0.002-1.0 英寸，更好是 0.04-0.5 英寸。

当无色时，本发明多层塑料薄片具有以下特征：

(a) 当使用分光光度计(如 Macbeth® Color-Eye® 7000 分光光度计-Division of Kollmorgen Instruments Corporation.光源 C，且 2° 观察器)测量光谱透射数据时，透光率大于 70%，宜大于 80%，更好是大于 90%，且按照 ASTM E 308 计算 CIE 三色 Y 值，它是测量光透过薄片的量的衡量；

(b) 按照 ASTM D 1003 测量时，朦胧度大于 30%，它是测量光的散射或光学透明度的；

(c) 当使用例如由 BYK-Gardner GmbH 制造的微-TRI-光泽度计，按照 ASTM D523，使用黑色毛毡背衬测量时，在厚度为 0.002-1.0 英寸，宜为厚度为 0.118 英寸和厚度为 0.236 英寸的两个不同薄片厚度的样品的颗粒层表面，测出的 85° 光泽度值相互之间的差为 15 单位以内，宜为 10 单位以内，更好为 5 单位以内，这些光泽度是各厚度情况下镜面反射率即光学性能一致性的衡量。

这些组合物可以用于需要良好光学性能的 LED 光照标志面的用途，标志(尤其是背后照亮的标志)保护膜、光覆盖物等。另外，由于在热弯曲之后这些共挤压组合物能比已有技术的材料能更好保持其无光饰面表面特性，这些组合物的用途可以推广到热弯曲和热成形的用途。

在本发明概念中，若背离 LED 的半透明薄片的表面光泽度不是关键，但只要薄片具有本发明薄片的其它性能即光泽度一致性、颜色等，就可以获得含 2 层或多层的共挤压薄片(即颗粒层在基底层的外表面上或者在基底层的两个表面上)而达到目标。

现在，将结合以下非限制性实施例详细说明本发明。

实施例 1

含两层的薄片

制备颗粒层(组合物 x)

将含有 96%甲基丙烯酸甲酯/4%丙烯酸乙酯共聚物和用作交联剂的甲基丙烯酸烯丙酯的已交联颗粒以 40 重量%熔融混合在模塑丙烯酸树脂(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯＝96/4)中，所述颗粒基本上呈球形，平均粒径约为 10-32 微米，其中 90 重量%的颗粒其直径小于 40 微米，折射指数(n_D)为 1.4907。所用

的模塑丙烯酸树脂的折射指数(n_D)为 1.4935,按照 ASTM D 542 测得。因此，相比丙烯酸树脂基体，颗粒的折射指数相差 0.002 单位。

制备颗粒层(组合物 y)

将含有 74.3%甲基丙烯酸甲酯、24.8%苯乙烯和用作交联剂的 0.9%甲基丙烯酸烯丙酯的已交联颗粒以 40 重量%熔融混合在模塑丙烯酸树脂(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯＝96/4)中，所述颗粒基本上呈球形，平均粒径约为 50-60 微米，粒径分布在 1-110 微米之间，且折射指数(n_D)为 1.5217。上所用的模塑丙烯酸树脂的折射指数(n_D)为 1.4935,按照 ASTM D 542 测得。因此，相比丙烯酸树脂基体，颗粒的折射指数相差 0.02 单位。

制造透明基底层和共挤压的薄片

将上述颗粒层树脂加入次级挤压机中。将用作颗粒层树脂(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯＝96/4)的基体相同的无色丙烯酸树脂，也另行加入初级挤压机中，制成无色薄片样品。如上所述使用相同无色颗粒层树脂制造红色样品。但是，将红色颜料和上述丙烯酸树脂组合物一起引入初级挤压机中可以获得所需颜色。

使用一共挤压装置，将来自这两个挤压机的熔体流加入进料套管/模头组合装置中，将这两个熔体铺成层并沿模头宽度散布。所述铺层挤出物随后在一系列抛光辊中进行抛光，制出 0.118 英寸厚的薄片，在其一面上为光滑且光泽的饰面，另一面为无光饰面。厚度为 0.002-0.030 英寸的颗粒层看来能产生最佳的综合性能。

性能测量

使用具有反射和 UV 组件的 Macbeth® Color-Eye® 7000 分光光度计(Division of Kollmorgen Instruments Corporation)测量透光率和反射光谱，所述反射和 UV 组件包括在大面积观察(LAV)位置中的变焦透镜并安装有 LAV 光圈。所述设备使用硫酸钡标准以透射模式进行了校准，并使用白色瓷砖以反射模式进行了校准。使用光源 C 和 2° 观察器获得光谱。按照 ASTM D308 计算 CIE 三色 X 、Y、Z，L^*、 a^*、 b^*的值。CIE 三色 Y 值作为光透射率的衡量。按照 ASTM D 1003 测量朦胧度性能。使用由 BYK-Gardner GmbH 制造的微-TRI-光泽度计按照 ASTM D523，使用黑色毛毡背衬测量 20° 、60° 和 85° 的反射光泽性能。所述光泽测量计使用黑色玻璃标准进行了校准，分别获得在 20° 、60° 和 85° 的角度的读数值 92.6、95.5 和 99.5。

在表 I 的顶部列出了通过上述方法制得的各种样品的一系列光学性能。

表 I 中所列的市售材料是 ATOGLAS division of ATOFINA Chemicals, Inc. 销售的 Plexglas® MC(高抛光)和具有与已有技术相同 MMA/EA 组成的 Plexglas® MC 无光饰面(有压花)丙烯酸酯薄片。主要的差异是 Plexglas MC 具有很光滑光泽性好的表面，而 Plexglas 无光饰面薄片具有一个光滑光泽性好的表面和一个压花的光泽度低的表面。

本发明的一个特征是在各种厚度下可以获得更加一致的光学性能。例如，Plexglas® MC 无光饰面的 85° 光泽度，对 0.118 英寸厚的薄片来说为 5.3，对 0.236 英寸厚的薄片来说为 35.3，然而当对颗粒层或者这情况是顶层(cap layer)中具有 40%颗粒的样品来说，0.118 英寸厚的薄片的 85° 光泽度为 2.9，0.236 英寸厚的薄片为 2.7。这种特征也可以通过肉眼观察得到证实。在实施例 1a-e 中，颗粒层为组合物 y 的 0.007 英寸厚的层，基底层如上所述制备，这些实施例在薄片总厚度方面不同。

表 I：无色薄片的光学性能*

薄片材料	厚度(英寸)	透光率(%)	朦胧度(%)	光泽度		
				20°	60°	85°
实施例 1a	0.118	91.3	>30	1.2	11.5	2.9
实施例 1b	0.177	92.1	>30	0.7	11.1	2.5
实施例 1c	0.236	91.5	>30	0.7	14.7	2.7
实施例 1d	0.354	89.4	>30	0.8	16.7	4.4
实施例 1e	0.472	87.5	>30	0.9	19.8	5.3
Plexiglas®MC	0.118	92.1	0.8	134.3	127.1	106.9
Plexiglas®无光饰面	0.118	91.4	>30	0.6	6.3	5.3
Plexiglas®无光饰面	0.177		>30	1.4	7.9	12.4
Plexiglas®无光饰面	0.236		>30	4.2	14.8	35.3

*--在有纹理的表面测量光泽度值。

表 IIA 显示，标准红色丙烯酸酯样品和共挤压红色样品均具有相同的透光率和透射颜色值。此表也显示，共挤压样品的纹理表面比标准丙烯酸酯样品具有较低的光泽度和大致相同的反射颜色值。

实施例 2a 在基底层中含有颜料，并在厚度为 0.007 英寸的组合物 y 的颗粒层中含有 40%的颗粒加入量。

表 IIA：红色薄片的透光率*

薄片材料	厚度（英寸）	透光率（%）	透射颜色		
			L*	a*	b*
实施例 2a	0.118	4.2	24.3	51.3	37.1
Plexiglas®MC3153 红色	0.118	4.4	24.9	51.9	37.9

表 IIB：红色薄片的反射性能*

薄片材料	厚度（英寸）	光泽度			反射颜色		
		20°	60°	85°	L*	a*	b*
实施例 2a	0.118	0.2	1.2	0.8	42.1	44.5	27.4
Plexiglas®MC3153 红色	0.118	78.9	88.6	96.6	41.9	44.4	26.9

*--在有纹理的表面测量光泽度和反射颜色值。

表 IIIA 显示，标准红色丙烯酸酯样品和共挤压红色样品均具有相同的透光率和透射颜色值。表 IIIB 显示，共挤压样品的光滑表面比标准丙烯酸酯样品具有相同的光泽度和反射颜色值。

表 IIIA：红色薄片的透光率**

薄片材料	厚度（英寸）	透光率（%）	透射颜色		
			L*	a*	b*
实施例 2a	0.118	4.2	24.3	51.6	37.4
Plexiglas®MC3153 红色	0.118	4.4	24.9	51.9	37.8

表 IIIB：红色薄片的反射性能**

薄片材料	厚度（英寸）	光泽度			反射颜色		
		20°	60°	85°	L*	a*	b*
实施例 2a	0.118	79.4	85.7	97.1	41.7	44.7	27.0
Plexiglas®MC3153 红色	0.118	79.2	87.4	96.2	41.9	44.5	27.0

**--在光滑表面上测量光泽度和反射颜色值。

根据 LED 可见度，在表 IV 中显示了 Plexglas® MC 3153 红色样品和共挤

压样品之间的比较。对于这种测试，使用在 12 伏和 50 毫安下操作的红色 AlInGaP(磷化铝铟镓)LED。述测试样品距离 LED 光源 4 英寸。对于所述共挤压样品，其有纹理的表面朝向所述 LED。然后观察所述背离 LED 光源的样品表面，观察透过样品的 LED。当观察我们的标准 MC 红色样品时，可以看见 LED 的“光晕”效果。这很类似于观察更老的点光源时的灯丝遮盖力或者图像模糊情况。但是，共挤压样品则完全模糊了 LED 的这种“光晕”图像。

表 IV：红色薄片的 LED 可见度***

薄片材料	厚度(英寸)	透光率(%)	是否可见 LED?
实施例 2a	0.118	4.2	否
Plexiglas®MC3153 红色	0.118	4.4	是

***--用朝向光源的纹理表面进行透光率和 LED 可见度测试。

实施例 2

含多层的薄片产品

以下是使用三层共挤压技术制造的材料的实施例。使用两个挤压机(A＝初级挤压机，B＝次级挤压机)。初级挤压机挤出的树脂用作 A 层，次级挤压机挤出的树脂用作 B 层。按“ABA”层结构制造薄片样品。在实施例 3a 中，通过这两个挤压机加入标准红色丙烯酸酯树脂来制造这些实验的参照薄片。

表 V-A 显示，标准红色丙烯酸酯样品(实施例 3a)和共挤压红色样品(实施例 3b-f)具有大致相同的透光率和透射颜色值。表 V-B 显示，共挤压样品的上表面具有和标准丙烯酸酯样品上表面大致相同的光泽度和反射颜色值。

实施例 3a-f 在基底层中含有颜料，并且在厚度各不相同的颗粒中间层中含有 40%组合物 y 的颗粒含量。

表 V-A：红色薄片的透光性能*

薄片材料	中间层厚度（英寸）	透光率（%）	透射颜色		
			L*	a*	b*
实施例 3a	0.000	4.6	25.6	51.3	37.2
实施例 3b	0.003	4.9	26.6	50.8	36.7
实施例 3c	0.004	5.0	26.8	50.6	36.4
实施例 3d	0.006	5.2	27.2	50.3	35.9
实施例 3e	0.008	5.4	27.8	50.2	35.7
实施例 3f	0.011	5.3	27.5	50.2	35.9

表 V-B：红色薄片的反射性能*

薄片材料	中间层厚度（英寸）	光泽度			反射颜色		
		20°	60°	85°	L*	a*	b*
实施例 3a	0.000	79.2	87.0	91.0	41.9	44.5	26.9
实施例 3b	0.003	79.0	87.0	91.7	41.7	44.0	26.5
实施例 3c	0.004	79.1	87.5	91.6	41.7	43.8	26.4
实施例 3d	0.006	78.0	86.8	92.1	41.6	43.6	26.4
实施例 3e	0.008	79.4	87.8	92.4	41.5	43.5	26.3
实施例 3f	0.011	77.9	86.9	91.7	41.6	43.4	26.2

*--上表面面向光源时测量的透光率和透射颜色值。在上表面上测量光泽度和反射颜色值。所有的样品厚度为 0.118。

表 VI-A 显示，标准红色丙烯酸酯样品(实施例 3a)和共挤压红色样品(实施例 3b-f)具有大致相同的透光率和透射颜色值。表 VI-B 显示，共挤压样品(实施例 3b-f)的底表面具有和标准丙烯酸酯样品(实施例 3a)底表面大致相同的光泽度和反射颜色值。

表 VI-A：红色薄片的透光性能**

薄片材料	中间层厚度 (英寸)	透光率 (%)	透射颜色		
			L*	a*	b*
实施例 3a	0.000	4.5	25.4	51.0	37.0
实施例 3b	0.003	4.9	26.5	50.7	36.7
实施例 3c	0.004	5.0	26.8	50.6	36.4
实施例 3d	0.006	5.3	27.5	50.4	36.0
实施例 3e	0.008	5.3	27.7	50.3	35.8
实施例 3f	0.011	5.3	27.4	50.2	35.9

表 VI-B：红色薄片的反射性能**

薄片材料	中间层厚度 (英寸)	光泽度			反射颜色		
		20°	60°	85°	L*	a*	b*
实施例 3a	0.000	78.7	85.8	99.3	41.8	44.4	26.7
实施例 3b	0.003	78.3	85.7	98.3	41.7	43.9	26.4
实施例 3c	0.004	79.5	86.4	98.5	41.6	43.8	26.4
实施例 3d	0.006	78.9	86.0	98.1	41.5	43.6	26.3
实施例 3e	0.008	78.3	85.9	98.6	41.5	43.4	26.2
实施例 3f	0.011	78.7	85.6	98.1	41.5	43.4	26.2

**--底表面面向光源时测量透光率和透射颜色值。在底表面上测量光泽度和反射颜色值。所有的样品厚度为 0.118。

根据 LED 可见度，在表 VII 中显示了标准红色丙烯酸酯样品(实施例 3a)和共挤压样品(实施例 3a-f)之间的比较。测试时，使用在 12 伏和 50 毫安下操作的红色 AlInGaP(磷化铝铟镓)LED。测试样品距离 LED 光源 4 英寸。对于共挤压样品，有纹理的表面朝向所述 LED。然后观察背离 LED 光源的样品表面，观察透过样品的 LED。当观察我们的标准 MC 红色样品时，可以看见 LED 的“光晕”效果。这很类似于观察更老的点光源时的灯丝遮盖力或者图像模糊的情况。但是，所述共挤压样品则完全模糊了 LED 这种的“光晕”图像。

表 VII：红色薄片 LED 可见度***

薄片材料	中间层厚度 (英寸)	透光率 (%)	是否可见 LED?
实施例 3a	0.000	4.5	是
实施例 3b	0.003	4.9	否
实施例 3c	0.004	5.0	否
实施例 3d	0.006	5.3	否
实施例 3e	0.008	5.3	否
实施例 3f	0.011	5.3	否

***--底表面面向光源时进行透光率和 LED 可见度的测量。所有的样品厚度为 0.118。

在不背离本发明精神或基本特征的条件下，本发明可以以其它具体形式来实现。