

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812556.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/08 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400619C

[22] 申请日 2003.5.14 [21] 申请号 03812556.0

[30] 优先权

[32] 2002.5.31 [33] US [31] 10/160,762

[86] 国际申请 PCT/US2003/015135 2003.5.14

[87] 国际公布 WO2003/102111 英 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.30

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 迈克尔·W·布朗 戴维·罗森代尔  
菲利普·肖特兰德

[56] 参考文献

CN1333807A 2002.1.30

CN1134353A 1996.10.30

US5976411A 1999.11.2

US5424006A 1995.6.13

US5607621A 1997.3.4

审查员 刘瑞华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

磷光热塑性浓缩物和模制品

[57] 摘要

包含热塑性树脂和带由 M - Al 表示的铝酸盐基体的磷光颜料的热塑性组合物，其中 M 是至少一种选自钙、锶、钡的金属元素，Al 代表铝酸根基团，其中所述磷光颜料用硅油涂敷。通过该热塑性树脂组合物的注塑而形成的制品。本发明的组合物熔体流动稳定性得到改善，并且在挤压机中混合时较少变灰。

1. 一种热塑性组合物，包含至少一种热塑性树脂和带由 M-Al 表示的铝酸盐基体的磷光颜料，其中 M 是至少一种选自钙、锶、钡的金属元素，Al 代表铝酸根基团，其中所述磷光颜料用硅油涂敷。
2. 权利要求 1 所述的热塑性组合物，其中所述磷光颜料通过首先用第一种硅油涂敷然后再用第二种不同的硅油涂敷而制备。
3. 权利要求 2 所述的热塑性组合物，其中所述磷光颜料具有包含氢-烷基硅氧烷油的第一涂层和包含聚二烷基硅氧烷油的第二涂层。
4. 权利要求 2 所述的热塑性组合物，其中所述磷光颜料具有包含聚二烷基硅氧烷油的第一涂层和包含氢-烷基硅氧烷油的第二涂层。
5. 权利要求 1 所述的热塑性组合物，其中硅油的涂覆量占磷光颜料的 0.05-20%重量。
6. 权利要求 1 所述的热塑性组合物，包含聚碳酸酯树脂或聚碳酸酯树脂与一种或多种其它不同的热塑性树脂的共混物。
7. 根据权利要求 1 所述的热塑性组合物，其中所述铝酸盐已掺杂了钨。
8. 根据权利要求 1 所述的热塑性组合物，其中所述铝酸盐已掺杂了钨和至少一种共掺杂剂。
9. 根据权利要求 1 所述的热塑性组合物，其中加入着色剂以得到昼光色彩。
10. 权利要求 1 所述的热塑性组合物，包含每 100 重量份的一种或多种热塑性树脂，0.1 至 40 重量份的磷光颜料。
11. 一种适于制造权利要求 1 所述的热塑性组合物的浓缩物，所述浓缩物包含每 100 重量份的一种或多种热塑性树脂，5 至 50 重量份的磷光颜料。
12. 权利要求 11 所述的浓缩物，其中所述浓缩物包含每 100 重量份的一种或多种热塑性树脂，15 至 35 重量份的磷光颜料。
13. 一种用于通过注塑从权利要求 1 所述的热塑性组合物形成制品的方法。
14. 制品，其通过将权利要求 1 所述的热塑性组合物注塑或将权利要求 1 所述的热塑性组合物挤出而形成。

15. 根据权利要求 14 的制品, 其中所述制品是膜或片。
16. 根据权利要求 14 的制品, 其中所述制品是聚碳酸酯膜或片。

## 磷光热塑性浓缩物和模制品

### 背景技术

本发明涉及包含热塑性树脂和带由 M-Al 表示的铝酸盐基体(aluminate matrix)的磷光颜料的热塑性组合物, 其中 M 是至少一种选自钙、锶、钡的金属元素, Al 代表铝酸根基团。

热塑性组合物可包含热塑性树脂的共混物。本发明的组合物特别适合于用于注塑过程和膜/片挤出。本发明也涉及适合制造本发明的组合物的浓缩物(concentration), 以及通过注塑或挤出本发明的组合物而得到的制品。

带铝酸盐基体的磷光化合物广为人知。US 5,424, 006 描述了此类磷光颜料并提到将它们混合入塑料材料中的可能性。

US 5,607, 621 描述了包含大约 5-20 % 重量的类似的铝酸盐基磷光颜料和合成树脂的磷光合成树脂材料。以实例的方式提到了许多合成树脂。

US 5,976, 411 描述了由包含热塑性或热固性树脂, 大约 1-50 %重量的磷光颜料和大约 0.001-20%重量的激光能吸收添加剂(laser energy absorbing additive)的塑料组合物制成的模制、挤压或成型的磷光塑料制品。

US-B1-6,375,864 描述了包含优选和聚合物可溶昼光荧光染料(daylight fluorescent dyes)结合的磷光磷光体(phosphorescent phosphor)颜料的组合物及用其得到的模制、挤压或成型的磷光塑料制品。

JP-A-12-034414 描述了总共含有 1-4%重量的储光(light-storing)磷光颜料的半透明储光树脂。在该日本专利申请的实施例中采用了铝酸锶。根据 JP-A-12-034414, 一般采用粒度为几十微米至几百微米且平均粒度为 10-20 微米的粒度范围很宽的磷光颜料。JP-A-12-034414 通过采用有特定粒度的磷光颜料来探索改善已知组合物的光透射和残留发光相对密度的平衡。

适用于本发明的组合物的铝酸盐颗粒非常硬, 并可能造成注塑和挤出机械中螺杆的磨损。通常, 铝酸盐颗粒引起的磨损足以将聚集在螺杆上的碳除去, 从而导致用螺杆加工的组合物变灰(graying)。

希望能找到一些磷光颜料, 其能引起较少的变灰并且用较少的量能得到用较大量先前使用的颜料所获得的相同的光学效果。

2001 年 8 月 6 日提交的序列号为 09/922,624 的美国专利申请描述了包

含热塑性聚碳酸酯树脂和磷光颜料(磷光体)的透明或半透明热塑性组合物。磷光体所占的量为 0.01-2.0 重量 %。该磷光体应具有小于 10 微米的中等粒度。该申请指出组合物的变灰能通过选择该粒度而减至最小。

### 发明内容

现已发现通过在热塑性树脂中结合涂有硅油的磷光颜料, 在用注塑机的螺杆进行加工时可以使本发明的组合物较少变灰。

本发明涉及热塑性树脂组合物, 其包含热塑性树脂和带由 M-Al 表示的铝酸盐基体的磷光颜料, 其中 M 是至少一种选自钙、锶、钡的金属元素, Al 代表铝酸根基团, 其中磷光颜料用硅油进行了涂敷。

本发明的热塑性组合物优选为透明的或半透明的以获得最佳光学效果。

可使用掺杂有铕的铝酸盐磷光颜料。

也可使用掺杂有铕和至少一种共掺杂剂(co-dopant)(如镱)的铝酸盐磷光颜料。

由本发明的任何组合物注塑或挤出而形成的制品也是本发明的一部分。

### 具体实施方式

长余辉(long afterglow)磷光颜料在聚碳酸酯中的加工通常是很复杂的任务。由于这些颜料的硬度一般很高, 因此在混合期间或者甚至在注塑期间挤出机螺杆是“被刮擦的(scrubbed)”。这导致树脂和/或最终部件变灰。该问题的一个解决方法是在挤出期间使颜料以下流方式(downstream)输入。不幸的是, 尽管这能减少变灰问题, 但还是不能消除该问题。一种可替代的解决方法是使用极细的颜料(最大粒度在 10 微米以下)。已经证实该方法对进一步减少变灰问题是有用的。以下流方式输入颜料是加入磷光颜料(粉末形式或在母料(masterbatch)中分散)的优选方法。在使用极细颜料时甚至不需要以下流方式输入, 甚至单螺杆挤出机就能将复杂的树脂配制物进行混合。然而, 迄今本领域的技术人员众所周知, 大的磷光颜料颗粒在混合在热塑性树脂中之前表现出最亮和最持久的辉光。但是即使在挤出过程中以下流引入时, 大颗粒也会产生最明显的变灰问题也是既定事实。

现已发现通过采用本发明的组合物可以将变灰问题减至最小。

A. 一种和多种热塑性树脂和

B. 带由 M-Al 表示的铝酸盐基体的磷光颜料, 其中 M 是至少一种选自钙、锶、钡的金属元素, Al 代表铝酸根基团, 其中磷光颜料已用硅油进行了涂敷。

使用本发明涂敷了的颜料还有其它好处: 颜料的湿度敏感性降低, 聚合物基质较不易与颜料反应, 该反应有时会影响热塑性树脂的性质。

本发明还要求热塑性组合物, 其中磷光颜料已用两种不同的相继应用的硅油所涂敷。该磷光颜料可以具有包含氢-烷基硅氧烷油(hydrogen-alkyl siloxane oil)的第一涂层和包含聚二烷基硅氧烷油(poly dialkyl siloxane oil)的第二涂层。涂层的顺序也可以相反。在混合前进行这些涂敷步骤。

涂层存在的量通常占磷光颜料的大约 0.05-20%重量, 更优选为 0.1-10%重量, 最优选为约 0.5-5%重量。

本发明的热塑性组合物可包含着色剂, 加入其以提供昼光色彩(daylight color)。

本发明的热塑性组合物可包含每 100 重量份热塑性一种或多种树脂, 0.1 至 40 重量份、优选 0.1 至 30 重量份、更优选 0.1 至 10 重量份的磷光颜料。

本发明也涉及适合本发明热塑性组合物的制造的浓缩物。该浓缩物可包含每 100 重量份热塑性一种或多种树脂, 5 至 50 重量份的磷光颜料。所述浓缩物包含每 100 重量份的一种或多种热塑性树脂, 15 至 35 重量份的磷光颜料。

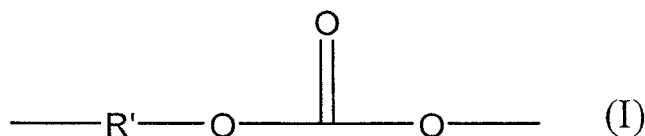
本发明的树脂组合物可以为透明、半透明或不透明。正如本领域的技术人员所知的, 外观取决于本发明的组合物组分的确切的(exact)本性和所用的量。

本发明的热塑性组合物优选用于通过注塑形成制品。本专利也要求通过注塑本发明的热塑性组合物而形成的制品(objects)。本发明的热塑性组合物也可以用于挤压产物如片或膜。

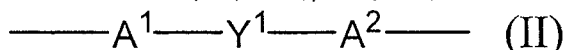
用于本发明的组合物的合适的热塑性树脂是例如聚碳酸酯或聚碳酸酯与其它热塑性聚合物的共混物。

#### 聚碳酸酯

如此处所用的术语“聚碳酸酯”包括具有式(I)的结构单元的聚合物:

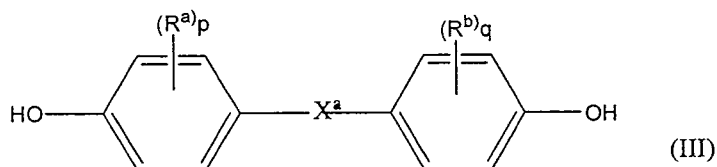


其中 R<sup>1</sup> 基团总量的至少约 60% 是芳香族有机基团, 且余下的是脂肪族、脂环族或芳香族基团。优选 R<sup>1</sup> 是芳香族有机基团, 更优选为式(II)的基团:

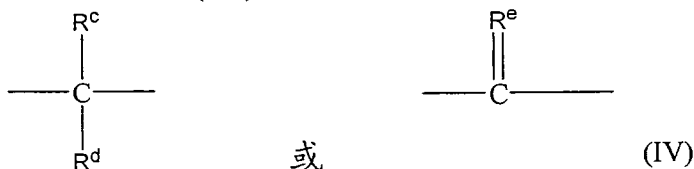


其中 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 各自为单环二价芳基基团, Y<sup>1</sup> 是具有 0、1 或 2 个原子的桥连基团, 其将 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 分开。在示范实施方式中一个原子将 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 分开。这种类型的基团的说明性而非限制的例子是 -O-、-S-、-S(O)-、-S(O)<sub>2</sub>-、-C(O)-、亚甲基、环己基亚甲基(cyclohexyl-methylene)、2-[2,2,1]-亚双环庚基(bicycloheptylidene)、亚乙基、亚异丙基、亚新戊基(neopentylidene)、亚环己基(cyclohexylidene)、亚环十五基(cyclopentadecylidene)、亚环十二烷基、亚金刚烷基, 等。在另外的实施方式中, 零个原子将 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 分开, 其说明性的例子是双酚(OH-苯-苯-OH)。桥连基团 Y<sup>1</sup> 可以是烃基或饱和烃基如亚甲基、亚环己基或亚异丙基。

可以通过二羟基化合物(其中只有一个原子将 A<sup>1</sup> 和 A<sup>2</sup> 分开)的反应制备聚碳酸酯。此处使用的术语“二羟基化合物”包括, 如具有下列通式(III)的双酚化合物:



其中 R<sup>a</sup> 和 R<sup>b</sup> 各自独立地代表氢、卤原子或一价烃基; p 和 q 分别独立地为 0 至 4 的整数; X<sup>a</sup> 代表式(IV)的基团之一:



其中 R<sup>c</sup> 和 R<sup>d</sup> 各自独立地代表氢原子或一价的直链或环状烃基, R<sup>e</sup> 是双价烃基。

合适的二羟基化合物的一些说明性而非限制的例子包括二羟酚和二羟基取代的芳香烃如在美国专利 4,217,438 中那些以命名或分子式(通用的或具体的)公开的化合物。由式(III)表示的双酚化合物类型的具体例子的非排他名单包括如下化合物: 1,1-二(4-羟苯基)甲烷、1,1-二(4-羟苯基)乙烷、2,2-

二(4-羟苯基)丙烷(以下为“双酚 A”或“BPA”)、2,2-二(4-羟苯基)丁烷、2,2-二(4-羟苯基)辛烷、1,1-二(4-羟苯基)丙烷、1,1-二(4-羟苯基)正丁烷、二(4-羟苯基)苯甲烷、2,2-二(4-羟基-1-甲苯基)丙烷、1,1-二(4-羟基叔丁基苯基)丙烷、双(羟基芳基)烷烃如 2,2-二(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、1,1-二(4-羟苯基)环戊烷、4,4'-双酚和二(羟基芳基)环烷如 1,1-二(4-羟苯基)环己烷等,也可以是包含至少一种前述双酚化合物的结合。

采用从两种或多种不同的双羟酚中得到的聚碳酸酯也是可行的,或者在需要使用碳酸酯共聚物而非均聚物的情况下,采用双羟酚与二醇或羟基或酸封端的聚酯或二元酸或羟基酸或脂肪二酸的共聚物。通常,有用的脂肪二酸具有约 2 至 40 个碳原子。优选的脂肪二酸是十二烷二酸。

可以引入本发明的包含聚碳酸酯树脂的组合物的合适的聚合物是:例如硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物和脂环族聚酯树脂。

合适的硅氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物具有 0.5-80%重量的化学结合的聚二有机基硅氧烷单元,具有大约 10 至 100 个化学结合的二有机基硅氧基单元的平均嵌段长度。其制备如 US-A-5,530,083 的实施例中所描述。

合适的脂环族聚酯树脂是包含脂肪族  $C_2-C_{12}$  二醇或化学等价物和  $C_6-C_{12}$  脂肪族二酸或化学等价物的反应产物的树脂,所述脂环族聚酯树脂含有至少约 80%重量的脂环族二羧酸,或化学等价物,和/或脂环族二醇或化学等价物。

优选的聚酯分子来自脂环族二醇和脂环族二酸化合物,尤其优选聚环己烷二甲醇环己基二羧酸酯。也可以使用仅具有一个环单元的聚酯。最优选的聚酯具有脂环族二酸和脂环族二醇成分,如聚环己烷二甲醇环己基二羧酸酯。

#### 带铝酸盐基体的磷光颜料和通过该颜料获得的美学效果

由本发明的组合物模制得到的制品是发磷光的。荧光和磷光在分子水平上是非常相似的现象。当物质吸收一定波长的辐射并发射不同波长的光子时产生荧光和磷光。通常磷光发射发生在大于  $10^{-4}$  秒内(可持续数分钟或数小时),而荧光是持续时间为  $10^{-4}$  至  $10^{-9}$  秒的极短暂的现象。当磷光或荧光物质的分子吸收光时,电子被激发到较高的振动能态。然后该分子通过碰撞和内部能量转换失去其多余的振动能,并回到第一激发态的最低振动能级。分子从该能级返回基态的任一振动能级,并以荧光的形式放出能量。

长余辉的磷光颜料通常吸收 200 至 450 nm 的光。因此，能提供最大量的 UV 光的光源将对激发磷光配制物(formulations)最有效。施照体 D65(6500K 光源)是包括 UV 波段的昼光的极好再现。在 MacBeth 光箱中(light booth)用 D65 照射十分钟后，用本发明的热塑性树脂组合物模制得到的色片(color chip)发出很强的初始辉光，此辉光在数小时内呈指数下降。值得注意的是，本发明完全透明(wit transpaent)或半透明的树脂组合物，在色片边缘的发光明显较强，这是因为聚碳酸酯起波导的作用，从而产生了“边缘辉光(edge glow)”效应。边缘辉光效应增加了设计方面的有趣性，因为它使得例如模制部件中的重要性质得以实现。通过加入光散射剂可以减少边缘辉光效应的量，所述光散射剂通常但不限定为二氧化钛、氧化锌或聚四氟乙烯。光散射剂不仅使得该部件的辉光在晚上更均一，而且也使得可着色性(colorability)更可能得到。本发明已经获得了明亮的色彩(如蓝、黄、绿、紫、浅红和橙色)，尽管有着色剂，但仍呈现出与不含散射剂的配制物相似或更好的发光性能。

需要注意，一些磷光颜料可以用不含 UV 能量的光源进行有效激发。这些颜料确实能被室内光,如冷的白色荧光快速激发。在与光散射剂如二氧化钛和其它着色剂一起使用时它们是优选的实施方式。这些特定颜料的另一个重要运用是在含有 UV 稳定剂的配制物中,由于 UV 稳定剂屏蔽 UV 能,因此使得一般的磷光颜料不会被快速并有效激发。

在上述专利，特别是 US 5,424, 006 中已经描述了合适的带铝酸盐基体的磷光颜料的化学结构。优选使用已用铕掺杂的磷光颜料，更优选使用已用铕和至少一种共掺杂剂掺杂的磷光颜料。

具有不同粒度的这些磷光颜料可以从 Nemoto & Co 和 Honeywell 购得。

用于本发明热塑性组合物中的优选的磷光颜料应该具有小于 10 微米的中等粒度。有时中等粒度用 D50 值表示。它采用通常所知的激光衍射法(更精确地称为小角光散射法(low angle light scattering (LALLS)))进行测量。对该方法的一般性描述可以在如 ISO 13320(一种关于用激光衍射进行粒度分析的新的国际标准)中找到。

#### 本发明的组合物的其它成分

本发明的组合物还可以包含添加剂如抗氧化剂、脱模剂、阻燃剂(flame retarding agents), 或着色剂的任意结合以获得所需的在昼光下美的外观, 以及 UV 稳定剂。在本发明的组合物中也可以结合如二氧化钛的散射剂。

### 本发明的组合物制成的制品

可以将本发明的组合物制成的制品用于例如: 如营业设备、计算机及外围设备、消费用电子设备(consumers electronics)、电信设备(蜂窝电话(cell phones)、个人信息助手、无线装置)的应用中, 汽车工业中(按钮(knobs)、仪表盘和反光镜), 和其中为了审美目的而对聚碳酸酯的物理性质和在黑暗中发光效应有要求的头盔。另外是在光介质特别是光盘如 DVD-5 和 DVD-9 的非信息面(读出光不能穿过的另一半光盘)上的应用。

制品也包括由挤出或注塑形成的标志, 如出口标志或其它发光显示物。

### 制备本发明的组合物的方法

采用至少一种类型的硅油来涂敷磷光颜料, 在本发明的最优选实施方式中为两种不同的硅油。所述硅油是可带有功能团如例如, 但不限于烷基、烷氧基、醇、烯丙基、乙烯基或脂环基(alcoyl)的聚硅氧烷聚合物。硅油的最普通的例子是聚甲基氢硅氧烷和聚二甲基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷等。在优选实施方式中, 还可以采用聚甲基氢硅氧烷(由 GE Silicones 出售的 DF-1040)作为第一表面包膜剂(coating agent)对磷光颜料进行涂敷。聚甲基氢硅氧烷可以通过氢化硅烷化与颜料表面有效结合并给予其有效保护。然而, 存在的未反应的 Si-H 键增加了形成浓缩物的几率。这些浓缩物是不希望的, 因为它们会在制造中产生一些喂料问题或简单地引起颜料的结块, 从而使得原料利用非常不实用。涂敷第二硅氧烷涂层以防止发生这些问题。为了具有防尘性能并使得整个涂层更加不透水, 优选聚二甲基硅氧烷(由 GE Silicones 出售的 DF-581)作为第二硅氧烷涂层, 其沉积在第一涂层的上面。

涂敷硅氧烷涂层的次序可以根据涂敷硅氧烷涂层的方法而变化。例如, 已显示当使用设备的辊筒/共混件(tumble/blending piece)来涂敷涂层时, 优选首先涂敷聚二甲基硅氧烷然后再涂敷聚甲基氢硅氧烷。在这种情况下, 颜料在水中的浮动性表明了涂敷效率较高, 这说明该颜料得到了更好的保护, 从而形成的材料在混合期间与树脂反应的可能性较小。

用于涂敷的硅油的量与涂敷过程的效率有关。已经证实传统的湿混合法效率非常低并在最终涂敷中会引起可变性(variability)。换句话说,一些颜料会被过涂(over-coated)而另一些根本未被涂敷。优选的涂敷方法是喷涂硅油,且在最优选的实施方式中,在流化床反应器中喷涂硅油。为了获得颜料的最佳性能,硅油的总量应该为 0.05 至 20 重量百分比,优选为 0.1-10%,更优选为 0.5-5%。当采用两种硅氧烷涂层如聚甲基氢硅氧烷和聚二甲基硅氧烷时,总量应该为 0.05 至 20 重量百分比,优选 0.1-10%,更优选 0.5-5%。然而,两种硅油的比例(split ratio)根据所要保护的类型可以为 1:99 至 99:1。在最优选的实施方式中,第一涂层占总的硅氧烷含量的至少约 50%。

然后最终涂敷的颜料可以用在聚碳酸酯或任何其它热塑性树脂配制物中。在挤出过程中,涂敷的颜料可以采用侧进料器以向上流或向下流方式加入。颜料可以单独加入熔体中或为了更易于加入而与树脂粉末混合。尽管不是最优选的方法,但涂敷的颜料也可以直接加入到混合器中并与树脂粉末混合。对本领域的技术人员是众所周知的,在整个挤出过程要得到良好的色彩均一后一技术不是最适合的。然而,在这种情况下,涂敷颜料的优点在于减少了磨蚀颜料和器壁或混合元件的接触,这减少了最终产物的变灰问题,从而得到更亮的磷光。

在挤出和制粒之后,可以将树脂模制成部件,该树脂呈现出比相同尺寸的未涂敷颜料明显更透明的外观和更亮的辉光。该更透明的外观可以用色坐标(color coordinates)(CIELAB 系统)及更具体地用与亮度和暗度有关的  $L^*$  来测量。所获得的磷光塑料部件(如色片)的发光性能(glow performance)可以采用与固定器(fixture)连接的亮度计来测量,该固定器将样品和周围的光隔开。如下面的实施例 I 所示,当用分光分度计以反射测量时,包含约 5%的硅氧烷涂敷磷光颜料的配制物生产出大于  $6 \square L^*$  单位较亮(即暗度较小)的塑料部件。在发光方面,用实施例 I 中描述的用涂敷颜料模制的  $5.08 \text{ cm} \times 7.62 \text{ cm}$ 、厚度为 2.54mm 的色片 20 秒钟后会展现出比未涂敷颜料制成的配制物大约亮 30%的辉光。

总之,根据本发明将稀土铝酸盐磷光颜料被涂敷时,获得了模制部件视觉外观和发光性能方面的重大改进。由于磷光呈指数衰减的本性,因此较亮的辉光的结果是人眼可在更长的时间内观察到塑料部件。这对诸如发光杆释放把手(luminescent trunk release handles)或出口标志的安全应用显然

是至关重要的。本发明的组合物可以用常规模制方法模制成制品。优选模制方法为通过注塑、通过吹塑或通过膜/片挤出。最优选的方法是通过注塑来进行成型。

### 实施例

用于下面的实施例中的所有的 Luminova 磷光颜料具有由  $MA_2O_4$  表示的铝酸盐基体，其中 M 是至少一种选自钙、锶和钡的金属元素。

#### 实施例 1

在下述配制物(配制物 1B)中，采用购买的具有大粒度的长余辉磷光颜料，即 Luminova G300M(大约 20  $\mu\text{m}$  的中等粒度)。根据本发明，该磷光颜料涂敷了聚甲基氢硅氧烷和聚二甲基硅氧烷(分别为 GE Silicones DF-1040 和 DF-581)的双涂层。每种硅油加入到颜料中的量为颜料重量的 5%并用高速搅拌器分散。将涂敷的颜料和平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)树脂粉末以 1:1 的比例混合。然后用下流式进料器(“侧装料器”)将树脂/颜料共混物喂入挤压机以限制颜料和螺杆/筒体的接触。为了获得在挤出产物中颜料的加入量(loading)占 5 重量%，同时以 10:1 的比例将高流动的聚碳酸酯树脂经过挤压机的进料喉部输入。在 290 $^{\circ}\text{C}$  熔融温度下进行挤出，树脂线料在水浴中冷却后制成颗粒。

在配制物 1A 中，采用本发明相同的颜料但未进行涂敷。为了获得在粒状材料中颜料的加入量占 5 重量%，保持相同的挤出条件。将每种配制物模制成色片(5.08 cm  $\times$  7.62 cm，厚度：2.54 mm)。采用 MacBeth 7000A 分光光度计在 D65 施照体和 10 度观察下以反射方式(白磁片背衬)测量色值(CIE Lab 色空间)。用 Minolta LS-100 亮度计测量两种配制物的发光性能，该亮度计连结了一个定做的暗箱来防止外面的光干扰测量。先预先将色片(5.08 cm  $\times$  7.62 cm，厚度：2.54 mm)在黑暗中放置 24 小时以使磷光颜料完全释放(discharge)。随后在 MacBeth Spectralight III 光箱中将其曝光在模拟昼光下(D65, 1000 勒克斯强度下)15 分钟，并在定做的固定器中用 Minolta 亮度计测量磷光衰减。

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(1A):

100 份平均分子量(Mw)为 21,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

5 份从厂商得到的 Luminova G300M

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(1B):

100 份平均分子量(Mw)为 21,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)树脂

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

5 份从厂商得到的 Luminova G300M, 根据本发明事先涂敷了 5%的 GE Silicones DF-1040(聚甲基氢硅氧烷)和 5%的 GE Silicones DF-581 (聚二甲基硅氧烷)。

色坐标和发光性能归纳在表 1 中。结果, 本发明描述的涂敷方法所得到的部件具有在昼光下较大的 L\*值(色彩的明度(lightness))和在黑暗处约大 50%的亮度。换句话说, 当采用本发明描述的涂敷方法时, 得到的部件看起来不仅更透明而且发出更亮的磷光。

表 1

性质	配制物 1A	配制物 1B
CIELAB (反射/D65/10°) L*	69.70	76.22
CIELAB (反射/D65/10°) a*	-1.25	-4.14
CIELAB (反射/D65/10°) b*	11.81	12.84
100 秒后的亮度(mCd/m <sup>2</sup> )	130	193
200 秒后的亮度(mCd/m <sup>2</sup> )	75	110

## 实施例 2

在下面描述的配制物中, 使用购买的较小粒度的长余辉磷光颜料, 即 Luminova GLL300FFS(大约 2 微米的中等粒度, 最大粒度为约 6 微米)。在配制物 2B 和 2C 的情况中, 根据本发明, 磷光颜料涂敷了聚甲基氢硅氧烷和聚二甲基硅氧烷 (分别为 GE Silicones DF-1040 和 DF-581)的双涂层且首先涂敷聚二甲基硅氧烷。加入到颜料中的每种油的量为颜料重量的 1% (配制物 2B)或 2% (配制物 2C), 并用机械搅拌器分散。在配制物 2A 的情况中, 使用此制备的颜料。然后将颜料与平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)树脂粉末、亚磷酸酯稳定剂和脱模剂桶混(tumble blended)。接着将树脂组合物经单螺杆挤出机的进料喉部输入。在 290℃熔融温度下进行挤

出，树脂线料在水浴中冷却后制成颗粒。

将各配制物模制成色片(5.08 cm×7.62 cm，厚度：2.54 mm)和测试部件(缺口伊佐德杆(Notched Izod bars))。根据 ASTM D1238 分析在 300℃、经停留时间 6 分钟(MVR 6)和 18 分钟(MVR 18)后树脂颗粒和模制色片(MVR 部件)的熔体流动特性(熔体体积速率)。

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(2A):

100 份平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

6 份从厂商得到的 Luminova GLL-300FFS

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(2B):

100 份平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

6 份 Luminova GLL-300FFS，根据本发明事先依次涂敷了 1%的 GE Silicones DF-581 (聚二甲基硅氧烷)和 1%的 GE Silicones DF-1040(聚甲基氢硅氧烷)。

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(2C):

100 份平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

6 份 Luminova GLL-300FFS，根据本发明事先依次涂敷了 2%的 GE Silicones DF-581 (聚二甲基硅氧烷)和 2%的 GE Silicones DF-1040(聚甲基氢硅氧烷)。

熔体流动性质和缺口伊佐德耐冲击性(Notched Izod impact resistance)归纳在表 2 中。当采用本发明描述的涂敷方法，显然看到形成的树脂组合物具有好得多的熔体稳定性(熔体流动变化在 5%以下)。同样值得注意的是使用涂敷颜料机械性质显著改善。颜料上没有涂层的模制品在室温下会十分易碎，然而当使用硅氧烷涂敷工艺时，与未颜料化(non-pigmented)的聚碳酸酯相比，这些模制品表现出充分的延展性和缺口伊佐德耐冲击性。这归因于一个事实，即未涂敷的颜料使得额定熔体体积速率(nominal melt volume

rate)从约 7 cm<sup>3</sup>/10 分钟变化为约 70 cm<sup>3</sup>/10 分钟。该变化通常暗示聚碳酸酯链的降解，此降解导致一些物理性质丧失。

表 2

性质	单位	方法	2A	2B	2C
缺口伊佐德耐冲击性(%延展性), 0.125" (3.2mm), 0°C	ft-lb/in [J/m]	ASTM D 256	2(0%) [106]	16(100%) [850]	16(100%) [850]
缺口伊佐德耐冲击性(%延展性), 0.125" (3.2mm), 0°C	ft-lb/in [J/m]	ASTM D 256	2(0%) [106]	15(100%) [795]	15(100%) [795]
熔体体积速率, 300°C, 1.2Kgf, 2.54cm, 6min	cm <sup>3</sup> /10min	ASTM D 1238	66.63	6.96	6.48
熔体体积速率, 300°C, 1.2Kgf, 2.54cm, 18min	cm <sup>3</sup> /10min	ASTM D 1238	73.85	7.03	6.58
熔体体积速率, 300°C, 1.2Kgf, 2.54cm, 部件	cm <sup>3</sup> /10min	ASTM D 1238	68.99	7.43	6.75
18 分钟和 6 分钟之间的熔体体积速率的改变(%)	%	-	10.8	1.0	1.5

### 实施例 3

在下面描述的配制物中，使用购买的较小粒度的长余辉磷光颜料，即 Luminova GLL300FFS(大约 2 微米的中等粒度，最大粒度为 6 微米)。在配制物 3A 和 3B 的情况中，根据本发明，磷光颜料涂敷了聚甲基氢硅氧烷和聚二甲基硅氧烷(分别为 GE Silicones DF-1040 和 DF-581)的双涂层且首先涂敷聚二甲基硅氧烷。加入到颜料中的每种油的量为颜料重量的 1%(配制物 3A)或 2%(配制物 3B)，并用机械搅拌器分散。然后将涂敷的颜料与平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)树脂粉末、亚磷酸酯稳定剂和脱模剂桶混。接着将树脂组合物经单螺杆挤压机的进料喉部输入。在 290°C 熔融温度下进行挤出，树脂线料在水浴中冷却后制成颗粒。

根据 ASTM D1238 分析在 300°C 经停留时间 6 分钟(MVR 6)和 18 分钟(MVR 18)后树脂颗粒的熔体流动特性(熔体体积速率)。

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(3A):

100 份平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

30 份 Luminova GLL-300FFS, 根据本发明事先依次涂敷了 1%的 GE Silicones DF-581 (聚二甲基硅氧烷)和 1%的 GE Silicones DF-1040(聚甲基氢硅氧烷)。

通过混合以下物质来制备聚碳酸酯树脂组合物(3B):

100 份平均分子量(Mw)为 29,900 的聚(双酚 A 碳酸酯)

0.06 份亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯

0.27 份季戊四醇四硬脂酸酯

6 份 Luminova GLL-300FFS, 根据本发明事先依次涂敷了 2%的 GE Silicones DF-581 (聚二甲基硅氧烷)和 2%的 GE Silicones DF-1040(聚甲基氢硅氧烷)。

熔体流动性质(熔体体积速率)归纳在表 3 中。当采用本发明描述的涂敷方法, 显然看到形成的树脂组合物对于极高的颜料加入量(3%)具有较好的熔体稳定性。这表明当磷光颜料根据本发明涂敷时, 有可能制得非常稳定的颜料浓缩物(色母), 该浓缩物可以直接形成制品(如挤出的膜或片)或者仅将其稀释(let down)形成含较低量磷光颜料的均一的树脂组合物。

必须注意的是额定熔体流量在 6%颜料加入量(实施例 2B 和 2C)至 30%加入量(实施例 3A 和 3B)之间经历了较小的变化(小于 3 个单位)。仅有 6%未涂敷颜料的聚碳酸酯树脂组合物比在使用 30%载量的涂敷颜料时的熔体体积速率大约 7 倍高。这清楚地表明要获得保持了物理性质的高加入量的树脂配制物必须使用涂敷了的颜料。

表 3

性质	单位	方法	3A	3B
熔体体积速率, 300°C, 1.2Kgf, 2.54cm, 6min	cm <sup>3</sup> /10min	ASTM D 1238	8.22	7.28
熔体体积速率, 300°C, 1.2Kgf, 2.54cm, 18min	cm <sup>3</sup> /10min	ASTM D 1238	9.87	8.40
18 分钟和 6 分钟之间的 熔体体积速率的改变(%)	%	-	20.0	15.4