



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114582

C08K 9/06 (2006.01)

※申請日期：92.5.27

※IPC 分類：

C08L 101/00 (2006.01)

B9/00 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

11/77 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

磷光聚碳酸酯、濃縮物及模製物件

PHOSPHORESCENT POLYCARBONATE, CONCENTRATE AND  
MOLDED ARTICLES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商奇異電器公司

GENERAL ELECTRIC COMPANY

代表人：(中文/英文)

史考特 R. 海登

SCOTT R. HAYDEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州司安納他地市河道1號

ONE RIVER ROAD SCHENECTADY, NEW YORK 12345, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 麥克 W. 布朗  
MICHAEL W. BROWN
2. 大衛 羅森戴爾  
DAVID ROSENDALE
3. 菲利匹 史考特藍  
PHILIPPE SCHOTTLAND

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國印第安那州微寧山市羊齒木大道3216號  
3216 FERNWOOD DRIVE, MT. VERNON, INDIANA 47620,  
U.S.A.
2. 美國印第安那州微寧山市羊齒木大道3106號  
3106 FERNWOOD DRIVE, MT. VERNON, INDIANA 47620,  
U.S.A.
3. 美國印第安那州伊凡斯維爾市科拉斯潘司5530號  
5530 CALLE LAS PALMAS, EVANSVILLE, INDIANA 47712,  
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 法國 FRANCE

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年05月31日；10/160,762

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年05月31日；10/160,762

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熱塑性組合物，其含有一熱塑性樹脂及一具有鋁酸鹽基質的磷光顏料，該基質表示為M-Al，其中M係至少一種選自鈣、鋇及鋇之金屬元素，Al代表一鋁酸根基團。

### 【先前技術】

該熱塑性組合物可含有一熱塑性樹脂摻合物。本發明之組合物尤其適於注射模製方法及膜/片擠出方法。本發明亦係關於適用於製備本發明之組合物的濃縮物以及藉由本發明之組合物注射模製或擠出方式製得之物件。

具有鋁酸鹽基質之磷光化合物已為吾人所熟知。美國專利第5,424,006號闡釋了此類磷光顏料，並指出了將其混入塑性材料之可能性。

美國專利第5,607,621號闡釋了含有以重量計約5%至約20%之相似鋁酸鹽基磷光顏料及一合成樹脂的磷光合成樹脂材料。例示提及多種合成樹脂。

美國專利第5,976,411號闡釋了藉由一塑性組合物經模製、擠出或成型方法製得之一磷光塑性物件，該塑性組合物含有一熱塑性或熱固性樹脂、以重量計約1%至約50%之磷光顏料以及以重量計約0.001%至約20%之雷射能量吸收添加劑。

US-B1-6,375,864闡釋了組合物及由其模製、擠出或成型方法所得之磷光塑性物件，其包含磷光螢光顏料，其較佳

與可溶於聚合物之日光型螢光染料組合。

JP-A-12-034 414闡釋了半透明儲光型樹脂，其含有以重量計共1-4%之儲光型磷光顏料。鋁之鋁酸鹽用於該日本專利申請案之實例中。根據JP-A-12-034 414，通常使用具有極寬幅粒徑範圍之磷光顏料，該粒徑範圍可介於幾十微米至幾百微米之間，平均粒徑約為10-20微米。JP-A-12-034 414通過使用特定粒徑之磷光顏料以改良已知組合物之相對殘光密度與透光度之平衡。

適用於本發明之組合物之鋁酸鹽顆粒非常硬且可能造成注模機及擠出機中螺桿之磨損。通常，鋁酸鹽顆粒所造成之磨損足以磨除螺桿上之碳層，如此會導致經螺桿處理之組合物變成灰色。

吾人期望發現具有下述性能之磷光顏料：其可造成較輕之變灰程度，且使用較少用量即可達成先前使用較大用量才能達到之相同光學效果。

於2001年8月6日申請之美國專利申請案第09/922,624號闡釋了含有一熱塑性聚碳酸酯樹脂及一磷光顏料(螢光材料)的透明或半透明熱塑性組合物。該螢光材料之用量以重量計介於0.01%至2.0%之間。該螢光材料應具有小於10微米之平均粒徑。該專利申請案闡述了可藉由選擇該粒徑使組合物變灰程度最小化。

#### 【發明內容】

頃發現，藉由在熱塑性樹脂中加入藉聚矽酮油塗覆之磷光顏料可減輕本發明之組合物在使用注模機螺桿處理時之

變灰程度。

本發明涉及含有一熱塑性樹脂及一具有鋁酸鹽基質之磷光顏料之熱塑性組合物，該基質表示為M-Al，其中M係至少一種選自鈣、鋇及鋇之金屬元素，Al代表一鋁酸根基團，其中磷光顏料藉一聚矽酮油塗覆。

本發明之熱塑性組合物以透明或半透明較佳，如此可獲得最佳之光學效果。

可使用摻雜鎊之鋁酸鹽磷光顏料。

亦可使用摻雜鎊及至少一種共摻雜劑(例如鎊)之鋁酸鹽磷光顏料。

藉由本發明組合物中任一熱塑性組合物進行注射模製或擠出所製得之物件亦形成本發明之一部分。

#### 【實施方式】

處理聚碳酸酯中之長餘輝磷光顏料通常係一項非常複雜之任務。由於此等顏料通常硬度極高，故，擠出機螺桿在混合或甚至注射模製過程中會受到「刮擦」。如此將導致樹脂及/或最終物件變成灰色。該問題之解決方法之一係於擠出過程之下游加入顏料。遺憾的是，儘管該方法可降低變灰狀況，但其無法消除該問題。另一解決方法係使用極細之顏料(最大粒徑低於約10微米)。吾人已證明該技術對於進一步降低變灰狀況十分有效。於下游加入顏料係較佳之磷光顏料加入方法(以粉末形式加入或分散於母料中)。當使用極細顏料時甚至不需使用下游加入顏料之方法，且即使一單螺桿擠出機亦可混合全部樹脂調配物。然而，熟諳此項

技藝者均瞭解，大顆粒磷光顏料在混合入熱塑性樹脂之前可呈現最亮及最持久之輝光。但該等大顆粒即使於擠出過程下游加入亦可產生最明顯之灰色狀況，此亦為一確立之事實。

項發現，使用根據本發明之組合物可使變灰程度最小化。

A. 一種或多種熱塑性樹脂及

B. 一種具有鋁酸鹽基質之磷光顏料，該基質表示為M-Al，其中M係至少一種選自鈣、鋁及鋇之金屬元素，Al代表一鋁酸根基團，其中磷光顏料藉一聚矽酮油塗覆。

使用根據本發明之塗覆顏料可提供以下優點：顏料對濕汽之敏感度降低，且聚合物基質不易與顏料反應，該等反應有時會影響熱塑性樹脂之性質。

本發明亦申請熱塑性組合物，其中，磷光顏料經塗覆後，隨後施以兩種不同之聚矽酮油。該磷光顏料可具有包含氫-烷基矽氧烷油之第一塗層及包含聚二烷基矽氧烷油之第二塗層。該塗層順序亦可顛倒，塗覆步驟在混合之前實施。

該塗層之存在數量通常為磷光顏料重量之約0.05%至20%，較佳為0.1%至10%或最佳為約0.5%至5%。

根據本發明之熱塑性組合物可含有著色劑，用以提供日光色。

在本發明之熱塑性組合物中，每100重量份數熱塑性樹脂或多種樹脂可含有0.1至40重量份數，較佳為含有0.1至30份，最佳為含有0.1至10份之磷光顏料。

本發明亦係關於適於製造本發明之熱塑性組合物的濃縮

物。在該濃縮物中，每100重量份數熱塑性樹脂或多種樹脂中含有5至50重量份數磷光顏料。

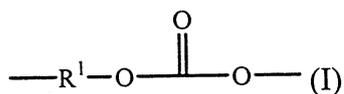
本發明之樹脂組合物可呈現透明、半透明或不透明狀，如熟諳此項技藝者所熟知，樹脂組合物之外觀端視本發明之組合物組分之性質及用量而定。

本發明之熱塑性組合物較佳以注射模製方法製備物件。本專利亦申請藉由本發明之熱塑性組合物以注射模製方法製備物件。本發明之熱塑性組合物亦可用於製備擠出產品，例如片或膜。

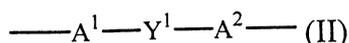
本發明之組合物之適用熱塑性樹脂為，例如，聚碳酸酯或其他熱塑性聚合物與聚碳酸酯之摻合物。

#### 聚碳酸酯

本文所用術語「聚碳酸酯」包括具有下式(I)之結構單元之聚合物：



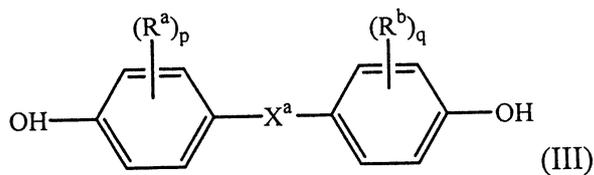
其中R<sup>1</sup>基團總數量之至少約60%為芳香族有機基團，其餘部分為脂肪族、環脂族或芳香族基團。較佳地，R<sup>1</sup>係一芳香族有機基團，更佳地，其係下式(II)之基團：



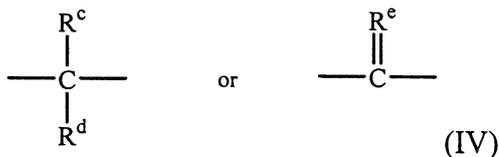
其中，A<sup>1</sup>及A<sup>2</sup>二者任何之一均係一單環二價芳基基團，且Y<sup>1</sup>為一橋聯基團，其不含或含有一或兩個分隔A<sup>1</sup>與A<sup>2</sup>之原子。在一實例性實施例中，A<sup>1</sup>與A<sup>2</sup>藉由一個原子分隔。該類基團之非限制性實例包括：-O-、-S-、-S(O)-、-S(O<sub>2</sub>)-、

-C(O)-、亞甲基、環己基亞甲基、2-[2,2,1]-雙環亞庚基、亞乙基、亞異丙基、亞新戊基、亞環己基、亞環十五基、亞環十二烷基、亞金剛烷基及類似基團。在另一實施例中， $A^1$ 與 $A^2$ 之間無分隔原子，舉例而言，聯苯酚(OH-苯-苯-OH)。橋聯基團 $Y^1$ 可為一烴基或一飽和烴基(例如，亞甲基、亞環己基或亞異丙基)。

聚碳酸酯可由二羥基化合物(其中 $A^1$ 與 $A^2$ 之間只有一個原子分隔)之反應生成。本文所用術語「二羥基化合物」包括，例如，具有下述通式(III)之雙酚基化合物：



其中， $R^a$ 及 $R^b$ 各自獨立代表氫、一鹵素原子或單價烴基； $p$ 及 $q$ 各自獨立代表從0至4之整數； $X^a$ 代表式(IV)之一種基團：



其中， $R^c$ 及 $R^d$ 各自獨立代表一氫原子或單價線型或環狀烴基，且 $R^e$ 為二價烴基。

適當二羥基化合物之某些非限制性實例包括：二元酚及二羥基取代之芳香烴，例如，美國專利第4,217,438號中以名稱或化學式(通用或特定)所揭示之彼等化合物。此類可由式(III)表示之雙酚基化合物之具體實例之非專有列表包括：1,1-雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、2,2-

雙(4-羥基苯基)丙烷(此後稱為「雙酚A」或「BPA」)、2,2-雙(4-羥基苯基)丁烷、2,2-雙(4-羥基苯基)辛烷、1,1-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)正丁烷、雙(4-羥基苯基)苯甲烷、2,2-雙(4-羥基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基-第三丁基苯基)丙烷、雙(羥基芳基)烷(例如，2,2-雙(4-羥基-3-溴苯基)丙烷)、1,1-雙(4-羥基苯基)環戊烷、4,4'-雙酚及雙(羥基芳基)環烷烴(例如，1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷)及類似化合物以及包含至少上述一種雙酚化合物之組合。

若期望使用一碳酸酯共聚物而非一碳酸酯均聚物，則亦可使用藉由兩種或兩種以上不同之二元酚之聚合反應生成之聚碳酸酯，或使用藉由二元酚與乙二醇、或與羥基聚酯或末端含酸性基團之聚酯、或與二元酸、或與羥基酸、或與脂肪族二酸生成之共聚物。通常，有用之脂肪族二酸含有約2至約40個碳原子，較佳脂肪族二酸係十二烷二酸。

可加入本發明之組合物中且含有聚碳酸酯樹脂之適當聚合物為，例如，矽氧烷聚碳酸酯嵌段共聚物及環脂族聚酯樹脂。

適當聚矽酮聚碳酸酯嵌段共聚物含有約0.5%至約80%(以重量計)之化學組合之聚二有機矽氧烷單元，其平均嵌段長度為約10至約100個化學組合之二有機矽氧烷單元。該等共聚物可由例如US-A-5,530,083所述之方法製備。

適當環脂族聚酯樹脂係指彼等樹脂，其含有一C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>脂肪族二醇或其化學等效物與一C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>脂肪族二酸或其化學等效物之反應產物，且該環脂族聚酯樹脂含有以重量計至少

約80%之環脂族二羧酸或其化學等效物及/或環脂族二醇或其化學等效物。

較佳聚酯分子係衍生自環脂族二醇與環脂族二酸化合物，具體而言，係指聚環己基二羧酸環己烷二甲酯。亦可使用僅含有一環狀單元之聚酯。最佳之聚酯含有環脂族二酸及環脂族二醇兩種組分，例如，聚環己基二羧酸環己烷二甲酯。

含有一鋁酸鹽基質之磷光顏料及由該顏料獲得之美觀效果

藉由本發明之組合物模製所得之物件能夠發出磷光。在分子水平上螢光與磷光係非常相似之現象。其發生於當一種物質吸收一特定波長之輻射並重新發射出不同波長之光子時。通常，磷光發射發生於超過 $10^{-4}$ 秒之期間(且可持續數分鐘或數小時)，而螢光係一極短暫之現象，其只能持續 $10^{-4}$ 至 $10^{-9}$ 秒。當一磷光分子或螢光分子吸收光時，電子被激發至一較高振動能態。之後該分子藉由碰撞及內部能量轉化失去其多餘振動能量並降至第一激發態之最低振動能級。在該能級，該分子可返回基態之任一振動能級，以螢光方式釋放能量。

長餘輝磷光顏料一般吸收200至450 nm之間的光。因此，以發出紫外線為主之照明體將最有效地激活該磷光調配物。照明體D65(6500K光源)係一優越之日光(包括紫外線範圍)重現物。將一藉由本發明之熱塑性樹脂組合物模製的色片置於一MacBeth光室中，經D65光源照射十分鐘後，色片呈現一強烈的初始輝光，其亮度於幾小時內呈指數下降。

值得一提的是，利用本發明之透明或半透明樹脂組合物製得之色片邊緣可發出更強烈的光，乃因聚碳酸酯扮演波導之作用，如此可產生「邊輝」效應。該邊輝效應在設計上增加了一令人感興趣之潛在因素，乃因其允許，例如，突出模製物件之特徵。藉由加入一光散射劑可減弱「邊輝」效應之量，該散射劑一般為(但不限於)二氧化鈦、氧化鋅或特氟隆。光散射劑不僅可使物件之夜間發光更加均勻，且可增加物件之著色性。亮色(例如：藍色、黃色、綠色、紫色、淺紅及橙色)已可獲得，且縱使存在著色劑，其仍可呈現出與不含光散射劑之調配物相比相似或更佳之發光效果。

應注意，某些磷光顏料可藉由不含紫外線能量之光源有效激活，該等顏料確實可藉由室內光線(例如冷白螢光)迅速激活。當其與光散射劑(例如二氧化鈦)及其他著色劑組合使用時為較佳實施例。該等特殊顏料之另一重要應用係用於含有紫外線穩定劑之調配物中，乃因該穩定劑可遮蔽紫外線能量且因此不允許迅速有效地激活常用之磷光顏料。

具有一鋁酸鹽基質之適當磷光顏料之化學結構已闡釋於上述專利中，尤其指US 5,424,006中。較佳地，使用已摻雜鎔之磷光顏料，且更佳為摻雜鎔及至少一種共摻雜劑之狀況。

上述顏料可以不同粒徑購自Nemoto & Co及Honeywell公司。

本發明之熱塑性組合物使用之磷光顏料較佳具有小於10

微米之平均粒徑。平均粒徑有時表示為D50值，其可藉由吾人所共知之雷射衍射法，更確切而言其稱為小角光散射法(LALLS)，量測。該方法之一般性說明可參見例如ISO 13320，其係一種關於藉由雷射衍射分析粒徑的新國際標準。

#### 本發明組合物之其他組分

本發明之組合物可進一步包含其他添加劑，例如，抗氧化劑、脫模劑、阻燃劑或用於達成吾人所樂見之日光下美學效果之各種著色劑之任一組合以及紫外光穩定劑。亦可將光散射劑(例如二氧化鈦)加入本發明之組合物中。

#### 藉由本發明組合物製得之物件

藉由本發明之組合物製得之物件可用於，例如，商用設備、計算機及外圍設備、用戶電子設備、電信設備(例如蜂窩電話、個人數據助手、無線電裝置)、汽車工業(例如把手、儀錶盤及反射器)及頭盔等需要利用聚碳酸酯之物理性質及期望黑暗中發光之美學效果之應用。其另一應用係用於光學媒體上，具體而言指光碟例如DVD-5及DVD-9之非資訊側(讀取雷射不通過之光碟側)。

該物件亦包括藉由擠出或注射模製製得之各種標誌，例如「出口(EXIT)」指示牌或其他發光顯示牌。

#### 本發明組合物之製備方法

磷光顏料至少使用一種聚矽酮油塗覆，且在本發明之一最佳實施例中其使用兩種不同的聚矽酮油。聚矽酮油係聚矽氧烷聚合物，其帶有(但不僅限於)下列官能團，例如，烷

基、烷氧基、醇基、烯丙基、乙烷基或脂環基。最常用之聚矽酮油實例包括：聚甲基氫矽氧烷、聚二甲基矽氧烷及聚甲基乙基矽氧烷等。在一較佳實施例中，磷光顏料首先使用聚甲基氫矽氧烷(其可以商品名DF-1040購自GE Silicones公司)作為第一塗覆劑實施塗覆。聚甲基氫矽氧烷可藉由矽氫烷化反應有效結合於顏料表面，以提供有效之保護。然，未反應之矽-氫鍵之存在可增加團聚物形成之可能性。該等團聚物非吾人所樂見者，乃因其可在製造過程中產生給料問題，或僅造成顏料結塊而使材料不可用。為避免此等狀況，可塗覆第二層聚矽酮油。為使塗層具有防塵性質並使整體塗層更具不透水性，第二聚矽酮油層較佳為聚二甲基矽氧烷(可以商品名DF-581購自GE Silicones公司)，其沉積於第一塗層之上。

端視施以聚矽酮油層之方法，其施用順序可互不相同。例如，當使用一轉鼓/混合設備施以塗層時，其表明較佳順序係首先施以聚二甲基矽氧烷，繼而施以聚甲基氫矽氧烷。在此種狀況下，塗層之較佳有效性可藉由顏料在水中之漂浮性來體現，其用於表明所述顏料受到更佳之保護，如此可形成一種在混合過程中不易與樹脂反應之材料。

用於塗層之聚矽酮油量端視聚矽酮油塗施方法之有效性而定。吾人已證明傳統濕混合方法之有效性很低且在最終塗層中產生不均勻性。換言之，某些顏料施用過多，而另外一些根本沒有施用。較佳應用方法係聚矽酮油噴塗法，且在最佳實施例中係於一流化床反應器中進行聚矽酮油噴

塗。為達到顏料之最佳性能，聚矽酮油之總量應介於0.05及20重量百分比之間，較佳為介於0.1%至10%之間，甚至更佳為介於0.5%至5%之間。當使用兩種聚矽酮油時(例如聚甲基氫矽氧烷及聚二甲基矽氧烷)，其使用總量仍應介於0.05及20重量百分比之間，較佳為介於0.1%至10%之間，甚至更佳為介於0.5%至5%之間。然而，兩種聚矽酮油之分配比率端視期望之保護類型可介於1:99至99:1之間。在一最佳實施例中，第一塗層至少約占聚矽酮油總含量之50%。

最終塗覆之顏料可隨後用於聚碳酸酯或任一其他熱塑性樹脂調配物中。在擠出過程中，所塗覆之顏料可使用側給料器於上游或下游加入。該顏料可單獨加入熔體或與樹脂粉末混合以使其更易於添加。儘管將所塗覆之顏料直接加入一摻合機中並與樹脂粉末混合並非最佳之方法，但其亦可受到使用。熟諳此項技藝者均熟知，後一項技術並非最適於在整個擠出過程中獲得較佳顏色一致性之方法，然而，在此種狀況下，所塗覆之顏料之優點係可減少磨蝕性顏料與容器壁或混合元件間之接觸，藉以減少最終產品中變灰之狀況，如此可獲得更亮之磷光。

經擠出並製粒後，樹脂可模製為物件且與未塗覆相同粒徑顏料之狀況相比，其呈現出明顯的更光潔之外觀及更明亮之光輝。更加光潔之外觀可藉由色標(CIELAB系統)量測，更具體而言係指L\*值之量測，其與淺度及深度有關。所製得之磷光塑性物件(例如色片)之發光性能可藉由一發光度儀量測，其安裝於一固定裝置中，該固定裝置用於使

樣品與周圍環境之光線隔離。如下文實施例 I 所示，一含有以重量計約 5% 之聚矽酮油塗施磷光顏料之調配物可製成一塑性物件，當使用光譜儀量測反射度時，該物件較未塗施聚矽酮油之顏料之調配物製成之物件相比，其淺度高出 6  $\square$ L\*單位(即更淺)。就發光而言，以實例 I 所述之聚矽酮油塗施顏料模製所得之色片(5.08公分 $\times$ 7.62公分,厚度為2.54公釐)與以未塗施聚矽酮油之顏料製得之調配物相比，前者經 200 秒後將呈現約高出 30% 之輝光。

總之，當一稀土鋁酸鹽磷光顏料依據本發明塗覆時，可顯著改良模製物件之外觀及輝光效能。由於磷光衰減之指數特性，更亮之輝光可使人眼在一較長時間內看到該塑性物件。此性能在安全應用方面(例如，發光的主幹道路通行桿及出口指示牌)之重要性係顯而易見的。本發明之組合物可藉由傳統之模製方法製成物件，較佳之模製方法係注射模製、吹塑模製及膜/片擠出方式，最佳之模製方法為注射模製。

### 實施例

用於以下實施例之 Luminova 磷光顏料均含有一表示為  $MAI_2O_4$  之鋁酸鹽基質，其中，M 為至少一種選自鈣、鋇及鋇之金屬元素。

### 實施例 1

在下述調配物(調配物 1B)中使用一具有較大粒徑之市售長餘輝磷光顏料，即 Luminova G300M，其粒徑較大(粒徑平均值為約 20 微米)。該磷光顏料已根據本發明藉聚甲基氫矽

氧烷及聚二甲基矽氧烷(分別係GE Silicones公司之產品DF-1040及DF-581)雙塗層實施塗覆。每種聚矽酮油按顏料重量之5%加入顏料中，並用一高速摻合機分散。經塗覆之顏料已與聚(雙酚A碳酸酯)樹脂粉末(其平均分子量(Mw)為29,900)以1:1之比例混合。然後該樹脂/顏料摻合物使用一下游給料器(側給料器)加入擠出機，藉以限制顏料與螺桿/筒體之間的接觸。同時，藉由擠出機給料口以10:1之比例加入高流量之聚碳酸酯樹脂，以使擠出產品中含有重量百分比為5%之顏料。擠出過程在熔體溫度為290°C時實施，且樹脂條在水浴中冷卻後實施製粒。

在調配物1A中使用與調配物1B相同之顏料但並未依據本發明進行塗覆。擠出條件保持相同，以使製粒材料中含5%之顏料。每一種調配物均模製成色片(5.08公分×7.62公分，厚度為2.54公釐)。使用MacBeth 7000A光譜儀於D65光源及一10度之觀察裝置下以反射模式(白瓷磚底板)量測色片之色值(CIE Lab色標)。使用一Minolta LS-100發光度計量測兩種調配物之發光效能，該光度計已安裝於一定製暗箱中，藉以防止外部光線干擾量測。將色片(5.08公分×7.62公分，厚度為2.54公釐)預先置於黑暗中24小時，以充分釋放磷光顏料。繼而將色片置於一MacBeth Spectralight III光室中並使其暴露於模擬日光中(D65，在1000勒克斯照度下)15分鐘，以Minolta發光度計在定製裝置中量測色片之磷光衰減。

一聚碳酸酯樹脂組合物(1A)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為21,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

5份Luminova G300M，按自供應商接收之狀態使用

一聚碳酸酯樹脂組合物(1B)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為21,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

5份Luminova G300M，其已根據本發明預先塗以5%之GE Silicones公司之產品DF-1040(聚甲基氫矽氧烷)及5%之GE Silicones公司之產品DF-581(聚二甲基矽氧烷)。

表1總結了色標值及發光效能。經本發明所述之塗覆過程後，物件於日光下具有一更大之L\*值(顏色之淺度)且於黑暗中之亮度幾乎增加50%。換言之，當使用本發明所述之塗覆過程時，物件不僅看上去更光潔，且亦呈現更亮之磷光。

表1：

性質	調配物1A	調配物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秒後之亮度(mCd/m <sup>2</sup> )	130	193
200秒後之亮度(mCd/m <sup>2</sup> )	75	110

### 實施例2

在下述調配物中使用一具有相對較小粒徑之市售長餘輝

磷光顏料，即Luminova GLL300FFS(其粒徑平均值約為2微米，最大粒徑約為6微米)。在調配物2B及2C中，磷光顏料已根據本發明塗以聚甲基氫矽氧烷及聚二甲基矽氧烷(分別係GE Silicones公司之產品DF-1040及DF-581)雙塗層，且首先施以聚二甲基矽氧烷。每種聚矽酮油按顏料重量之1%(調配物2B)或2%(調配物2C)加入顏料中，並用一機械摻合機分散。在調配物2A中，顏料以取得之狀態下使用。然後將顏料與聚(雙酚A碳酸酯)樹脂粉末(平均分子量(Mw)為29,900)、一亞磷酸鹽穩定劑及一脫模劑翻滾摻合。繼而藉由一單螺桿擠出機進料口加入樹脂組合物。擠出過程在熔體溫度為290°C時實施，且樹脂條於水浴中冷卻後實施製粒。

每種調配物均模製成色片(5.08公分×7.62公分，厚度為2.54公釐)及試件(切口懸臂梁式試條)。依據ASTM D1238，在300°C下於閉模時間分別為6分鐘(MVR 6)及18分鐘(MVR 18)時分析樹脂粒及模製色片(MVR部分)之熔體流動特徵(熔體體積流速)。

一聚碳酸酯樹脂組合物(2A)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為29,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

6份Luminova GLL-300FFS，其以自供應商取得之狀態下使用

一聚碳酸酯樹脂組合物(2B)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為29,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

6份Luminova GLL-300FFS，其已依據本發明預先先後施以1%之GE Silicones公司之產品DF-581(聚二甲基矽氧烷)及1%之GE Silicones公司之產品DF-1040(聚甲基氫矽氧烷)。

一聚碳酸酯樹脂組合物(2C)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為29,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

6份Luminova GLL-300FFS，其已依據本發明預先先後施以2%之GE Silicones公司之產品DF-581(聚二甲基矽氧烷)及2%之GE Silicones公司之產品DF-1040(聚甲基氫矽氧烷)。

表2總結了熔體流動特徵及切口懸臂梁式耐衝擊性。當使用本發明所述塗覆方法時，可明顯看到形成之樹脂組合物具有更佳之熔體穩定性(熔體體積速率變化低於5%)。值得一提的是，使用經塗施聚矽酮油之顏料後可明顯改良機械性能。顏料未塗以聚矽酮油時，模製物件於室溫下很脆，然而在顏料塗以聚矽酮油後，與無顏料之聚碳酸酯相比，物件將呈現出充分之延展性及切口懸臂梁式耐衝擊性。其可歸因於如下事實：使用未經塗覆之顏料與使用已塗覆之顏料相比，樹脂之標稱熔體體積速率由約7立方公分/10分鐘變為約70立方公分/10分鐘。該變化表明聚碳酸酯鏈發生降解，其可導致物理性質喪失。

表 2 :

性質	單位	方法	2A	2B	2C
切口懸臂梁式衝擊 (% 延展) , 0.125 英寸(3.2公釐) , 23°C	英尺-磅力/英寸 [焦耳/米]	ASTM D 256	2(0%) [106]	16(100%) [850]	16(100%) [850]
切口懸臂梁式衝擊 (% 延展) , 0.125 英寸(3.2公釐) , 0°C	英尺-磅力/英寸 [焦耳/米]	ASTM D 256	2(0%) [106]	15(100%) [795]	15(100%) [795]
熔體體積速率 , 300°C , 1.2 公斤力 , 2.54 公分 , 6 分鐘	立方公分/10分鐘	ASTM D 1238	66.63	6.96	6.48
熔體體積速率 , 300°C , 1.2 公斤力 , 2.54 公分 , 18 分鐘	立方公分/10分鐘	ASTM D 1238	73.85	7.03	6.58
熔體體積速率 , 300°C , 1.2 公斤力 , 2.54 公分 , 物件	立方公分/10分鐘	ASTM D 1238	68.99	7.43	6.75
6 分鐘與 18 分鐘 之間的熔體體積 速率變化(%)	%	-	10.8	1.0	1.5

實施例3

在下述調配物中使用一具有相對較小粒徑之市售長餘輝磷光顏料，即 Luminova GLL300FFS(其平均粒徑約為2微米，最大粒徑約為6微米)。在調配物3A及3B中，該磷光顏料已根據本發明塗覆聚甲基氫矽氧烷及聚二甲基矽氧烷(分別為 GE Silicones公司之產品 DF-1040及 DF-581)雙塗層，且首先施以聚二甲基矽氧烷。每種聚矽酮油按顏料重量之1%(調配物3A)或2%(調配物3B)加入顏料中，並使用一機械摻合機分散。然後將經塗覆之顏料與聚(雙酚A碳酸酯)樹脂粉末(其平均分子量(Mw)為29,900)、一亞磷酸鹽穩定劑及一脫模劑翻滾混合，繼而藉由一單螺桿擠出機給料口加入樹脂組合物。擠出過程在熔體溫度為290°C時實施，且樹脂條於水浴中冷卻後製粒。

依據 ASTM D1238，在300°C下於閉模時間分別為6分鐘(MVR 6)及18分鐘(MVR 18)時分析樹脂粒之熔體流動特徵(熔體體積速率)。

聚碳酸酯樹脂組合物(3A)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為29,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

30份 Luminova GLL-300FFS，其已依據本發明預先先後塗以1%之 GE Silicones公司之產品 DF-581(聚二甲基矽氧烷)及1%之 GE Silicones公司之產品 DF-1040(聚甲基氫矽氧烷)。

聚碳酸酯樹脂組合物(3B)藉由混合下列製備：

100份聚(雙酚A碳酸酯)，其平均分子量(Mw)為29,900

0.06份三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯

0.27份異戊四醇四硬脂酸酯

6份Luminova GLL-300FFS，其已依據本發明預先先後塗以2%之GE Silicones公司之產品DF-581(聚二甲基矽氧烷)及2%之GE Silicones公司之產品DF-1040(聚甲基氫矽氧烷)。

表3總結了熔體流動特徵(熔體體積速率)。由表3可明顯看出，當使用本發明所述之塗覆方法時，對於如此高之顏料含量(30%)所形成之樹脂組合物具有相對較佳之熔體穩定性。這表明磷光顏料依據本發明塗覆後，可製成非常穩定之顏料濃縮物(母料)，其可直接用於生產一物件(例如一擠出膜或片)或可稀釋以製備一磷光顏料含量較低之均勻樹脂組合物。

應注意：當顏料用量介於6%(實例2B及2C)與30%(實例3A及3B)之間時，標稱熔體體積速率變化相對較小(小於3個單位)。當僅使用6%之未經聚矽酮油塗覆之顏料時，其較使用30%之經聚矽酮油塗覆之顏料時相比，聚碳酸酯樹脂組合物之熔體體積速率約提高7倍。該結果清楚表明，必須使用經塗覆之顏料方可獲得能夠保持其物理性質之高含量樹脂調配物。

表 3 :

性質	單位	方法	3A	3B
熔體體積速率， 300°C，1.2公斤力， 2.54公分，6分鐘	立方公分/10分鐘	ASTM D 1238	8.22	7.28
熔體體積速率， 300°C，1.2公斤力， 2.54公分，18分鐘	立方公分/10分鐘	ASTM D 1238	9.87	8.40
6分鐘與18分鐘之間的 熔體體積速率變化(%)	%	-	20.0	15.4

### 伍、中文發明摘要：

本發明係關於一種熱塑性組合物，其含有一熱塑性樹脂及一具有鋁酸鹽基質的磷光顏料，該基質表示為M-Al，其中M係至少一種選自鈣、鋇及鋇之金屬元素，Al代表一鋁酸根基團，其中該顏料藉一聚矽酮油塗覆。

本發明亦係關於該熱塑性樹脂組合物之注射模製物件。本發明之組合物顯示了較佳之熔體流動穩定性，且在擠出機中混合此等組合物時所遭受之變灰程度較低。

### 陸、英文發明摘要：

Thermoplastic composition comprising a thermoplastic resin and a phosphorescent pigment with a aluminate matrix expressed by M-Al in which M is at least one metal element selected from calcium, strontium and barium and Al represents an aluminate group, wherein the pigment has been coated with a silicone oil.

Objects formed by injection molding of the thermoplastic resin compositions. The compositions of the invention exhibit improved melt flow stability and suffer less from graying upon compounding them in an extruder.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

**拾、申請專利範圍：**

1. 一種熱塑性組合物，其包含至少一熱塑性樹脂及一具有鋁酸鹽基質的磷光顏料，該基質係表示為M-Al，其中M係至少一種選自由鈣、鋇及鋇組成之群之金屬元素，Al係代表一鋁酸根基團，其中該磷光顏料塗覆有聚矽酮油。
2. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其中該磷光顏料係藉著先塗以第一聚矽酮油且隨後塗以不同之第二聚矽酮油而製備。
3. 如申請專利範圍第2項之熱塑性組合物，其中該磷光顏料具有一包含氫-烷基矽氧烷油之第一塗層及一包含聚二烷基矽氧烷油之第二塗層。
4. 如申請專利範圍第2項之熱塑性組合物，其中該磷光顏料具有一包含聚二烷基矽氧烷油之第一塗層及一包含氫-烷基矽氧烷油之第二塗層。
5. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其中該磷光顏料之塗層含量係為磷光顏料之約0.05至20重量%。
6. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其包含一聚碳酸酯樹脂或一聚碳酸酯樹脂與一種或多種其他不同熱塑性樹脂之摻合物。
7. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其中該鋁酸鹽中已摻雜鎔。
8. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其中該鋁酸鹽中已摻雜鎔及至少一種共摻雜劑。
9. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其中添加著色劑

以提供日光色。

10. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其中每100重量份數熱塑性樹脂或樹脂等可含有0.1至40重量份數之磷光顏料。
11. 一種適於製造如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物的濃縮物，該濃縮物每100重量份數熱塑性樹脂或樹脂等係包含5至50重量份數如申請專利範圍第1項所定義之磷光顏料。
12. 如申請專利範圍第11項之濃縮物，其中該濃縮物每100重量份數熱塑性樹脂或樹脂等係包含15至35重量份數之磷光顏料。
13. 如申請專利範圍第1項之熱塑性組合物，其用於藉注射模製或擠出成形以形成物件之方法中。
14. 如申請專利範圍第13項之熱塑性組合物，其中該物件為膜或片。
15. 如申請專利範圍第13項之熱塑性組合物，其中該物件為聚碳酸酯膜或片。