



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0309587-8 B1



(22) Data do Depósito: 09/04/2003

(45) Data de Concessão: 08/10/2019

(54) Título: ARTIGO APRESENTANDO COLORAÇÃO FLUORESCENTE, PELO MENOS UM CORANTE FLUORESCENTE, UM FILME COLORIDO DE CAMADA INFERIOR, COM PELO MENOS UM PRIMEIRO CORANTE, UM FILME COLORIDO DE CAMADA DE REVESTIMENTO, COM PELO MENOS UM SEGUNDO CORANTE

(51) Int.Cl.: B32B 27/20.

(30) Prioridade Unionista: 30/01/2003 US 10/354,515; 30/04/2002 US 10/135,537.

(73) Titular(es): AVERY DENNISON CORPORATION.

(72) Inventor(es): GUANG-XUE WEI; DREW J. BUONI.

(86) Pedido PCT: PCT US2003010842 de 09/04/2003

(87) Publicação PCT: WO 2003/093007 de 13/11/2003

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/10/2004

(57) Resumo: "ARTIGOS FLUORESCENTES COM CAMADAS DE FILME MÚLTIPLAS". A invenção refere-se a artigos (21) com propriedades fluorescentes e que são apropriados para uso na fabricação de artigos retrorreflexivos, tal como sinalização de segurança e de informação. Os artigos (21) têm pelo menos duas camadas de filme (22, 23), cada camada de filme inclui um corante colorante. O material laminado de camadas de filme (21) múltiplas apresentam excelente resistência à ação atmosférica e durabilidade de cor geral, enquanto também apresentam propriedades de cromaticidade ditada por padrões da indústria para uma coloração específica. Também é indicado um método para preparar os artigos (21). Em uma aplicação específica, os artigos incorporam propriedades retrorreflexivas e são sinais amarelos fluorescentes.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**ARTIGO APRESENTANDO COLORAÇÃO FLUORESCENTE, PELO MENOS UM CORANTE FLUORESCENTE, UM FILME COLORIDO DE CAMADA INFERIOR, COM PELO MENOS UM PRIMEIRO CORANTE, UM FILME COLORIDO DE CAMADA DE REVESTIMENTO, COM PELO MENOS UM SEGUNDO CORANTE**".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

ÁREA DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se, em geral, a polímeros com corantes fluorescentes. Mais particularmente, a invenção refere-se a artigos com propriedades fluorescentes e que são compostos de camadas múltiplas, que, juntas, fornecem propriedades importantes. Essas propriedades oferecem o brilho desejado e cromaticidade, que apresenta excelente resistência à ação atmosférica e/ou durabilidade de cor total.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA ASSOCIADA

[002] Artigos que incorporam corantes fluorescentes em matrizes poliméricas são conhecidos amplamente na técnica para diversas aplicações, incluindo sinalização, marcações em veículos, marcações em rodovias e outras aplicações, em que alta visibilidade é desejada e vantajosa por várias razões, inclusive segurança, propagação de informações, visibilidade, sinalização visual e detecção rápida. A aparência extraordinariamente brilhante de materiais fluorescentes é o que produz essa visibilidade aumentada, que é especialmente pronunciada ao alvorecer e ao anoitecer. Em algumas aplicações, é importante satisfazer e manter determinados padrões de cor e/ou determinados padrões de durabilidade.

[003] Muitas vezes, esses sistemas poliméricos que contêm corantes fluorescentes são estruturados na forma de um material laminado, que apresenta propriedades fluorescentes. Aplicações particularmente apropriadas para esses tipos de filmes carregados com co-

rantes fluorescentes estão associados a usos nos quais a sinalização é uma função principal do artigo. Tipicamente, os mesmos assumem a forma de sinalização, que pode beneficiar-se ao apresentar uma ação fluorescente. A segurança do tráfego e sinais informativos são conhecidos por incorporar filmes com corantes fluorescentes, que aumentam a visibilidade dos sinais. Determinados tipos de sinalização necessitam ter uma durabilidade ao ar livre de longo prazo, o que é um grande obstáculo, pelo fato de que a maioria dos corantes fluorescentes têm uma estabilidade deficiente em luz ultravioleta. Alguns desses artigos incorporam características de retrorreflexão.

[004] Ao longo dos anos, a técnica desenvolveu-se dentro do setor de artigos retrorreflexivos. Em termos gerais, existem três tipos principais de materiais laminados retrorreflexivos no setor de tráfego, isto é, material laminado de lente embutida, material laminado de lente encapsulada e material laminado prismático. Palmquist, Patente U.S. N 2.407.680, ilustra os chamados artigos de material laminado retrorreflexivo de lente embutida. Disposições desse tipo também são conhecidos como produtos de qualidade de engenharia, qualidade de utilidade ou qualidade de super-engenharia, e os mesmos têm um coeficiente de retrorreflexão típico a um ângulo de entrada de -4° e a um ângulo de observação de $0,2^\circ$ entre 50 a 160 cd/lx/m^2 para material laminado branco, dependendo do produto específico.

[005] McKenzie, Patente U.S. N° 3,190,178, ilustra, em geral, os chamados artigos retrorreflexivos de lente encapsulada. Isso inclui laminados de contas encapsuladas no polímero, às vezes referidos como produtos de alta intensidade. Para material laminado branco, os mesmos têm um coeficiente de retrorreflexão típico de aproximadamente 300 cd/lx/m^2 .

[006] Uma terceira categoria geral de material laminado retrorreflexivo incorpora elementos ópticos microprismáticos, que fornecem

reflexividade excepcional, tipicamente, entre aproximadamente 400 e aproximadamente 1600 cd/lx/m², dependendo da construção e geometria do produto específico dos elementos de canto cúbico. Materiais laminados retrorreflexivos de cantos cúbicos estão descritos em Rowland, Patente U.S. N 3.684.348, Hoopman, Patente U.S. N° 4.588.258, Burns, Patente U.S. N° 5.605.761 e White, Patente U.S. N° 6.110.566. Publicações, tais como Rowland, Patente U.S. N° 3.810.804 e Pricone, Patentes U.S. Nos. 4.601.861 e 4.486.363, ilustram a produção de artigos desse tipo. Observa-se que a técnica inclui material laminado retrorreflexivo pelo qual materiais termoplásticos são estampados em material laminado prismático. A presente invenção encontra aplicação em produtos com esses tipos principais de construção retrorreflexiva.

[007] Existem também técnicas que ensinam como aumentar a durabilidade sob luz de UV de material laminado retrorreflexivo, que incorpora corantes fluorescentes. Algumas dessas técnicas ensinam o uso de uma camada filtrante de luz ultravioleta (UV) sobre ou à frente de uma camada fluorescente. Essa técnica inclui a Publicação de Patente Japonesa N° 2-16042 (Pedido N° 63-165914) de Koshiji, Publicação PCT de Phillips PCT N° WO 99/48961. A Publicação japonesa indica que aditivos de UV são úteis para proteger material laminado fluorescente. As publicações PCT referem-se a um filme de cloreto de polivinila (PVC) fluorescente com uma camada filtrante de luz de UV com aditivos de UV, que filtram 425 nanômetros (nm) e abaixo. Essa Patente U.S. N° 5.387.458 incorpora uma camada filtrante de UV para um filme de polímeros escolhidos, que contêm corantes fluorescentes escolhidos.

[008] A técnica também admite outros métodos para aumentar a durabilidade de cores fluorescentes pelo uso de estabilizadores do tipo de fotoestabilizador de amina retardada (tipo HALS). A técnica nessa

área inclui a Patente N° 5.605.761 de Burns e a Patente U.S. N° 6.110.566 de White. O primeiro propõe a combinação de corantes fluorescentes específicos e HALS em uma matriz de policarbonato. O último propõe HALS de baixo peso molecular e um corante de tioxante no dentro de uma resina de PVC sem solvente.

[009] Todas essas patentes, outras técnicas e publicações de patente e quaisquer outros identificados no presente, estão incorporados ao presente por referência.

[0010] Até um certo ponto, a técnica desse tipo reconhece que fazer sinais retrorreflexivos oferece visibilidade aumentada sob a maioria das condições de iluminação. A cor brilhante característica e/ou as características fluorescentes de materiais fluorescentes atraem os olhos para a sinalização fluorescente ou outros artigos. Por exemplo, artigos de sinalização ao ar livre, que são coloridos com corantes fluorescentes, aumentam o contraste visual, tornando os materiais mais conspícuos do que cores não-fluorescentes. Quanto essa sinalização é destinada a usos ao ar livre, são encontrados dois obstáculos importantes. Um, é a durabilidade sob condições ao ar livre e o outro, é a disponibilidade de cores específicas.

[0011] Infelizmente, a maioria dos corantes fluorescentes tem uma estabilidade deficiente sob luz UV. Quanto expostos à luz solar ou outras fontes de luz UV, os corantes fluorescentes podem descorar rapidamente. Isso cria problemas, especialmente, para aplicações de sinalização de tráfego e de rodovias, porque a descoloração rápida da cor fluorescente pode encurtar dramaticamente a vida do sinal. Embora alguns corantes fluorescentes tenham uma estabilidade melhor sob luz UV do que outros, mesmo os melhores corantes fluorescentes disponíveis no mercado não são apropriados para as exigências de durabilidade prolongada ao ar livre de uma aplicação de sinalização de tráfego, quando usados sozinhos em uma camada de matriz polimérica pa-

ra criar um filme fluorescente retrorreflexivo. Para prolongar a durabilidade desses filmes, medidas adicionais precisam ser tomadas para proteger os corantes fluorescentes.

[0012] Uma prática comum voltada para aumentar a durabilidade ao ar livre é usar uma camada filtrante de UV, tal como é ensinada pela técnica indicada acima, em uma tentativa para proteger a camada de base da matriz polimérica fluorescente. Tradicionalmente, essa camada filtrante de luz UV é feita dissolvendo compostos absorvedores de luz de UV em uma matriz polimérica transparente. A técnica descreve artigos fluorescentes, que consistem em uma camada filtrante de luz UV depositada à frente de uma camada de corante fluorescente. A camada filtrante de UV destina-se a absorver uma faixa definida de luz UV. Luz UV tem uma faixa de comprimento de onda de 290 nm a 380 nm. Determinadas técnicas também sugerem filtrar alguma parte de luz na faixa visível, tal como até aproximadamente 400 nm ou 410 nm. Muitas vezes, métodos como esses deixam de considerar e/ou visar uma interação potencial entre o absorvedor de UV na camada filtrante e o corante fluorescente dentro da camada colorida subjacente.

[0013] Embora a filtração de UV seja destinada a solucionar o problema de durabilidade ao ar livre, podem surgir diversas dificuldades. Uma preocupação é que os compostos absorvedores de luz UV dessas camadas filtrantes possam vaziar com o tempo ou difundir-se ou migrar para a camada fluorescente subjacente. Essa difusão pode, na verdade, acelerar a descoloração do corante fluorescente em determinados casos.

[0014] Técnicas, tal como da Patente U.S. N° 5,605,761 de Burns e Patente U.S. N° 6,110,566 de White, propõem artigos de material laminado fluorescente dessas patentes, que não incorporam, necessariamente, uma camada filtrante de UV separada. Tipicamente, as

mesmas ensinam combinações específicas de polímeros e corantes fluorescentes, freqüentemente junto com materiais de HALS, no mesmo filme. Particularmente, a primeira patente descreve artigos fluorescentes que compreendem corante fluorescente e HALS dentro de uma matriz de policarbonato. A última patente oferece o ensinamento de que a combinação de um corante de tioxanteno fluorescente e um material de HALS em uma matriz de PVC sem solvente aumenta a estabilidade à luz de cores fluorescentes no sistema de PVC.

[0015] Também é conhecido na técnica que determinadas matrizes poliméricas são mais apropriadas para alojar corantes fluorescentes, com relação à durabilidade sob luz UV do artigo resultante. Porém, polímeros acrílicos, tal como polimetilmetacrilato (PMMA), geralmente conhecidos na técnica como não sendo uma matriz polimérica apropriada para cores fluorescentes, quando é exigida durabilidade à luz ao ar livre. Por exemplo, a Patente U.S. N° 5,387,458 de Pavelka descreve artigos fluorescentes que compreendem corantes fluorescentes dispersos em diversas matrizes poliméricas. Isso ensina que a durabilidade fluorescente de corantes fluorescentes em PMMA é deficiente, mesmo com uma camada de revestimento filtrante de UV. A Patente U.S. N° 5,605,761 de Burns descreve artigos fluorescentes que compreendem corantes fluorescentes específicos e um composto de HALS tanto em policarbonato como em PMMA. Essa patente ensina que a incorporação do composto de HALS na matriz de policarbonato aumenta significativamente a durabilidade fluorescente dos artigos resultantes, mas não tem o mesmo efeito com PMMA. Referências da técnica como essas concluem que PMMA não é uma matriz polimérica apropriada para corantes fluorescentes, porque esses artigos baseados em acrílico não apresentam boa durabilidade de fluorescência quando expostos à ação atmosférica prolongada ao ar livre.

[0016] A conclusão de que acrílico não é um hospedeiro apropria-

do para cores fluorescentes é desvantajosa, porque polímeros acrílicos têm vantagens sobre polímeros tal como policarbonato. Comparados a outros polímeros, tal como policarbonato, esses acrílicos são de baixo custo, mais fáceis de processar devido a uma temperatura de transição de vidro relativamente baixa e, tipicamente, apresentam uma melhor estabilidade sob luz UV. Por exemplo, após uns poucos anos de exposição ao ar livre, o policarbonato pode apresentar embranquecimento e rachaduras e pode desenvolver uma aparência turva e/ou amarelada. Os polímeros acrílicos, no entanto, podem resistir a essa ação atmosférica ao ar livre por um tempo significativamente mais longo, antes de desenvolver esses defeitos. A principal desvantagem de utilizar polímeros acrílicos, porém, é que os mesmos tendem a ser mais quebradiços do que outros polímeros, tal como policarbonato.

[0017] No atual estado da técnica, embora artigos acrílicos fluorescentes pareçam ser promissores, questões referentes à estabilização de cor e/ou estabilização fluorescente contra radiação de luz ultravioleta e visível apresentam um problema de proporções consideráveis. Idealmente, se pudesse ser encontrada uma solução, o processamento e os benefícios de economia de custos na utilização de um polímero acrílico poderiam ser efetivados. Adicionalmente, como materiais acrílicos naturalmente têm um melhor desempenho do que outros polímeros, uma solução desse tipo é potencialmente tanto mais importante e valiosa pelo fato de que não seria necessária uma cobertura adicional protetora contra luz UV.

[0018] Voltando agora ao problema de obter artigos que atendam os padrões, exigências ou necessidades de coloração, as considerações sobre coloração apresentam um grande desafio aos fornecedores de artigos fluorescentes, especialmente aqueles artigos que também precisam ser muito duráveis. Esse é o caso, tanto quanto se refere a regulamentos de coloração governamentais como outros padrões

do setor.

[0019] Nesse sentido, sugere-se que existem três métodos básicos para se obter uma cor fluorescente desejada no caso típico quando uma determinada carga de corantes fluorescentes não atinge a coloração fluorescente alva. Um método é ajustar a quantidade de carga do corante. Frequentemente, essa solução simplesmente não é adequada, porque a cor do artigo resultante não mudaria substancialmente.

[0020] Um segundo método é misturar múltiplos corantes fluorescentes. Esse método pode dar origem a sérias questões de compatibilidade, tanto entre os corantes entre si como entre um ou dois dos corantes e a matriz de polímero dentro da qual seriam carregados. Corantes diferentes têm compatibilidade diferente com polímeros diferentes, devido às diferenças entre suas estruturas químicas. Desse modo, a durabilidade à luz UV de um determinado corante fluorescente será diferente em matrizes de polímeros diferentes. Mesmo se a cor fluorescente for obtida por mistura de corantes fluorescentes múltiplos entre si em uma única matriz polimérica, a durabilidade à luz desejada pode não ser obtida se um dos corantes fluorescentes desbotar mais rapidamente do que os outros corantes fluorescentes na matriz polimérica. De modo similar, um corante fluorescente pode ter interações desfavoráveis com outro corante dentro de uma matriz polimérica. Mesmo se puder ser obtida estabilidade à luz UV em uma matriz polimérica determinada quando os corantes fluorescentes são usados sozinhos, as questões de compatibilidade entre os corantes podem fazer com que o artigo resultante tenha estabilidade à luz UV deficiente quando esses mesmos corantes forem misturados entre si na mesma matriz polimérica.

[0021] Deve ser observado que a técnica, tal como a de Burns nas Patentes U.S. N° 5.672.643, N° 5.674.622, N° 5.754.337 e N°

5.920.429, sugere produzir artigos amarelos fluorescentes por mistura de corantes de imida de perileno de tonalidade laranja ou tonalidade vermelha com um corante fluorescente amarelo-verde. Porém, a durabilidade resultante desses artigos não está descrita.

[0022] O terceiro método possível é que a matriz polimérica contenha uma mistura de um corante não-fluorescente com um corante fluorescente. As questões relatadas acima para corantes fluorescentes múltiplos na mesma matriz polimérica são igualmente levantadas para essa opção. As questões podem ser até mesmo mais difíceis, devido à diferença química maior, típica, entre um corante fluorescente e um corante não-fluorescente. Adicionalmente, há uma possibilidade de que o corante não-fluorescente possa interferir nas propriedades fluorescentes do corante fluorescente, o que pode reduzir dramaticamente o brilho do material laminado. Um corante não-fluorescente pode resfriar bruscamente a fluorescência geral do corante fluorescente.

[0023] Conseqüentemente, o estado atual da técnica também necessita de uma solução para esse problema de coloração. Tipicamente, o fornecedor desses artigos não tem a capacidade de solucionar esse problema de coloração ditando normas de coloração para o usuário final do artigo fluorescente. Em vez disso, o usuário final tipicamente dita a coloração para o fabricante desses artigos e a disponibilidade de cores de corante é limitada por fornecedores de corantes. Por exemplo, agências governamentais, que seriam o eventual usuário final de sinais fluorescentes de rodovias, freqüentemente define os padrões de cor e/ou durabilidade desses sinais.

[0024] Deve ser observado que a tentativa de lidar com os dois problemas básicos de durabilidade à luz e compatibilidade de cor dentro do mesmo artigo aumenta as dificuldades desses problemas. Portanto, uma solução viável para esses problemas é tanto mais valiosa se o mesmo artigo lidar, com sucesso, com os dois tipos de proble-

mas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0025] De acordo com a presente invenção, são obtidos artigos que obtêm coloração fluorescente, que pode ser manipulada para atender necessidades de coloração alvo, enquanto possuem, ao mesmo tempo, uma maior estabilidade à luz da cor fluorescente e resistência ao embranquecimento e turvação, após exposição prolongada ao ar livre. A invenção usa um método de camadas múltiplas. Pelos menos duas camadas, tal como filmes, estão previstas, uma em cima da outra. Cada uma inclui um corante ou pigmento. Em muitas aplicações, as camadas múltiplas contêm, cada uma, um corante fluorescente. Uma das camadas apresenta uma estabilidade de cor fluorescente de cobertura. Preferivelmente, a mesma é uma camada que recobre outra camada. Quando vistas do ambiente, a coloração apresentada pelas camadas de corante combinada oferece parâmetros de coloração necessárias para atender uma coloração alvo, ditada por um determinado padrão.

[0026] Um objeto geral da presente invenção é obter produtos ou artigos, que sejam de cor estável e obtenham uma coloração alvo, bem como um método para preparar esses produtos ou artigos.

[0027] Um aspecto da presente invenção é que a mesma obtém artigos de coloração fluorescente, que alcançam os valores de coloração desejados, enquanto apresentam atributos de durabilidade que são extremamente bem apropriados para uso externo ou ao ar livre, inclusive sob diversas condições de ação atmosférica.

[0028] Outro aspecto da presente invenção é que a mesma obtém um material laminado retrorreflexivo de cor fluorescente, para uso na produção de sinalização de segurança de tráfego e de informações.

[0029] Outro aspecto da presente invenção é que a mesma pode obter material laminado retrorreflexivo, amarelo fluorescente, estável à

luz, para sinais de advertência de tráfego, tal como avisos de divisas, sinais de cruzamento de ferrovias e similar, que fornecem a coloração desejada para sinalização desse tipo.

[0030] Outro aspecto da presente invenção é que a mesma obtém um método para utilizar polímeros sujeitos à ação atmosférica, tal como matrizes de polímero acrílicas em um sistema fluorescente, que seja tanto estável à luz como forte suficiente para um uso por tempo prolongado sob condições ambientais severas, tal como as encontradas por sinalização para uso ao ar livre.

[0031] Outro aspecto da presente invenção é que os artigos obtidos estão compostos de camadas múltiplas que, sozinhas, não são apropriadas, mas que, juntas, são apropriadas para criar um artigo durável à luz, colorido adequadamente.

[0032] Outro aspecto da presente invenção é a obtenção de folhas de filme laminadas, que apresentam coloração fluorescente para material laminado retrorreflexivo, que tem uma durabilidade e coloração apropriadas quando as folhas são combinadas, mas não quando são usadas separadamente.

[0033] Outro aspecto da presente invenção é a obtenção de folhas de filme laminadas, que fornecem uma coloração amarela fluorescente para material laminado retrorreflexivo que tem durabilidade e coloração apropriadas quando as folhas são combinadas, mas não quando são usadas separadamente.

[0034] Outro aspecto da presente invenção é fluorescência e estabilidade de cor aumentadas de folhas de filme combinadas, que não são obtidas através da escolha de um filme de camada única.

[0035] Outro aspecto da presente invenção é a capacidade da mesma em ampliar a variedade de cores fluorescentes disponíveis sem misturar corantes.

[0036] Outro aspecto da presente invenção é incorporar uma ca-

mada acrílica fluorescente em uma estrutura de produto para aperfeiçoar a produtividade durante a fabricação do artigo.

[0037] Outros aspectos, objetos e vantagens da presente invenção serão entendidas da descrição abaixo de acordo com modalidades preferidas da presente invenção, sendo que informações relevantes correspondentes são mostradas nos desenhos anexos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0038] No decorrer da presente descrição, referência será feita aos desenhos anexos, nos quais:

[0039] A Figura 1 é uma representação em seção transversal de material laminado fluorescente com camadas de filmes coloridos múltiplas, mostrando uma camada de revestimento que contém um corante fluorescente e uma camada inferior, que tem um corante e elementos retrorreflexivos microprismáticos formados na mesma;

[0040] A Figura 1A é uma representação em seção transversal de material laminado fluorescente com camadas de filmes coloridos múltiplas sobre elementos retrorreflexivos microprismáticos transparentes;

[0041] A Figura 2 é uma representação em seção transversal de material laminado fluorescente com camadas de filmes múltiplas e incluindo uma camada protetora adicional, externa;

[0042] A Figura 3 é uma representação em seção transversal de uma modalidade da invenção de material laminado retrorreflexivo de lente embutida, em que o material laminado fluorescente com camadas de filmes múltiplas está disposto sobre uma estrutura de lente embutida;

[0043] A Figura 4 é uma representação em seção transversal de uma modalidade da invenção de material laminado retrorreflexivo de lente encapsulada, em que o material laminado fluorescente com camadas de filmes múltiplas está disposto sobre uma estrutura de lente encapsulada;

[0044] A Figura 5 é um traçado de valores de cromaticidade de cor "x" e "y" em termos do Sistema Colorimétrico Padrão de CIE 1931 para estruturas de filme, com relação a valores amarelo-verde fluorescentes alvos;

[0045] A Figura 6 é um traçado de valores de cromaticidade de cor "x" e "y" em termos do Sistema Colorimétrico Padrão de CIE 1931 para tipos de material laminado retrorreflexivo, com relação a um recobrimento de valores amarelo-verde fluorescentes alvos;

[0046] A Figura 7 é uma curva de transmissão de luz de acrílico amarelo-verde fluorescente, representando o efeito bloqueador de luz de um componente de filme de acordo com a invenção;

[0047] A Figura 8 é um traçado de um grau de aceleração de cor versus tempo de ação atmosférica acelerada ou artificial, representando diferentes efeitos de exposição para um filme específico e para o filme com uma cobertura de matriz de polímero fluorescente;

[0048] A Figura 9 é um traçado de um grau de aceleração de cor versus tempo de ação atmosférica acelerada ou artificial, representando diferentes efeitos de exposição para um filme específico e para o filme com uma cobertura de matriz de polímero fluorescente, sendo que o filme inferior inclui um absorvedor de UV;

[0049] A Figura 10 é um traçado de um grau de aceleração de cor versus tempo de envelhecimento acelerado ou artificial, representando diferentes efeitos de exposição para um filme específico e para o filme com uma cobertura de matriz de polímero fluorescente, sendo que a camada inferior inclui um absorvedor de UV e um componente de HALS;

[0050] A Figura 11 é um traçado de um grau de aceleração de cor versus tempo de envelhecimento acelerado ou artificial, representando diferentes efeitos de exposição para um filme específico e para o filme com uma cobertura de matriz de polímero fluorescente, sendo que a

camada inferior inclui um componente de HALS;

[0051] A Figura 12 é um traçado de um grau de aceleração de cor versus tempo de envelhecimento acelerado ou artificial, para um filme acrílico fluorescente amarelo-verde de camada única, bem como para um material laminado com esse filme como uma camada de revestimento sobre uma matriz de polímero que contém corante laranja;

[0052] A Figura 13 é um traçado de um grau de aceleração de cor versus tempo de envelhecimento acelerado ou artificial, para um filme acrílico fluorescente amarelo-verde de camada única, bem como para um material laminado com esse filme como uma camada de revestimento sobre uma matriz de polímero que contém um corante laranja diferente do da Figura 12;

[0053] A Figura 14 é um traçado de valores de cromaticidade de cor "x" e "y" para filmes, com relação a valores de amarelo fluorescente alvos;

[0054] A Figura 15 é um traçado de valores de cromaticidade de cor "x" e "y" para filmes, com relação a valores de amarelo fluorescente alvos;

[0055] A Figura 16 é um traçado de valores de cromaticidade de cor "x" e "y" para filmes, com relação a valores de amarelo fluorescente alvos; e

[0056] A Figura 17 é uma curva de transmissão de luz de policarbonato amarelo-verde fluorescente, representando o efeito bloqueador de luz de um componente de filme de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[0057] A presente invenção está voltada para material laminado fluorescente com camadas de filme múltiplas, que fornece uma estabilidade à luz e parâmetros de coloração fluorescente alva superiores. Diversas modalidades da invenção estão representadas nos desenhos. Em cada caso, um polímero de camada de revestimento com

um corante fluorescente é combinado com uma camada inferior de uma matriz de polímero com atributos de coloração que combinam com a camada de revestimento, para fornecer a coloração alva e estabilidade de cor fluorescente superior após exposição prolongada ao ar livre.

[0058] A Figura 1 representa um material laminado de filme de camadas múltiplas, projetado, em geral, por 21. Esse material laminado está realizado em forma retrorreflexiva. São mostradas uma camada de revestimento 22 e uma camada inferior 23. Cada camada inclui um corante, preferivelmente, um corante fluorescente. Nessa modalidade, a camada inferior 23 tingida tem, ela própria, elementos retrorreflexivos.

[0059] Em outras modalidades, elementos retrorreflexivos, tais como os mostrados nessa modalidade, podem ser não tingidos ou transparentes. Por exemplo, na Figura, 1A, está prevista uma camada retrorreflexiva 23a, que é feita de um polímero transparente, que é apropriado para gravação ou para formar cubos de canto. Com essa disposição, as camadas múltiplas do polímero tingido são uma camada de revestimento 22a e uma camada inferior 22b separadas, nenhuma das quais tem quaisquer elementos reflexivos.

[0060] A camada inferior 23 ou camada 23a tem uma multiplicidade de elementos retrorreflexivos microprismáticos dispostos na superfície posterior dessa camada. Esses elementos retrorreflexivos são conhecidos na técnica e estão descritos em referências tais como na Patente U.S. N 4.588.258 de Hoopman e na Patente U.S. N° 4.775.219 de Appledorn. Essa construção prismática pode ser produzida de acordo com a Patente U.S. N 3.810.804 de Rowland e as Patentes U.S. N° 4.486.363 e N° 4.601.861 de Pricone, por exemplo. Qualquer processo e equipamento apropriado pode ser usado para formar os elementos retrorreflexivos 24 microprismáticos na camada

inferior 23 ou camada 23a, ou, de outro modo, obter os mesmos nessa camada.

[0061] A característica retrorreflexiva fornecida pelos elementos microprismáticos 24 é representada pelo padrão de luz indicado por setas, mostrado na Figura 1 e na Figura 1A. Por razões de simplificação da representação, apenas duas dimensões dessa reflexão tridimensional estão representadas. Esse padrão de luz simplificado mostra um raio incidente refletido duas vezes pelo artigo, para obter o raio refletido de modo paralelo.

[0062] A Figura 2 mostra um filme de camadas múltiplas retrorreflexivo similar. Essa modalidade adiciona uma camada superior ou de cobertura 25. A mesma é adicionada quando houver necessidade de filtração de UV aumentada, para evitar a degradação da camada de revestimento de polímero, tal como embranquecimento, turvação, rachadura e amarelecimento do polímero em si. Uma camada superior ou de cobertura 25 apropriada também pode aumentar a durabilidade dos colorantes fluorescentes, bem como aumentar a resistência a arranhões e proteção contra grafitação. Essa camada superior ou de cobertura pode ser escolhida para ter outras propriedades desejáveis para a superfície frontal de um sinal ou similar, tal como resistência a orvalho e/ou facilidade de impressão.

[0063] Tipicamente, as camadas são laminadas uma com a outra, tal como por aplicação de calor e/ou pressão por equipamento convencional. Dependendo das necessidades ou desejos específicos do material laminado de filmes em camadas múltiplas de acordo com a invenção, podem ser apresentadas camadas de união opcionais entre as camadas. Um adesivo de laminação pode ser incluído, na medida considerada necessária para uma construção ou necessidades de uso final específicas. Quando incluído, qualquer camada ou camadas de união desse tipo deve ser escolhida de tal modo a não diminuir signifi-

cativamente as propriedades para as quais o artigo fluorescente de camadas múltiplas de acordo com a invenção está voltado.

[0064] Uma superfície de uma ou mais das camadas pode ser impressa previamente com as indicações desejadas, de modo que uma estrutura laminar ou de camadas múltiplas acabada tem as indicações desejadas sobre uma superfície interna, tal como descrito nas Patentes U.S. N° 5.213.872 e N° 5.310.436. Outras variações ao longo dessa linha ficam evidentes por aqueles versados na técnica de material laminado retrorreflexivo ou outra disposição estrutural alternativa de interesse para artigos de acordo com a invenção.

[0065] Uma dessas outras disposições estruturais está representada na Figura 3. A mesma ilustra como a presente invenção pode ser incorporada em um artigo de material laminado retrorreflexivo de lente embutida. Material laminado retrorreflexivo de lente embutida é bem conhecido na técnica, um ensinamento antigo a essa respeito é a Patente U.S. N° 2.407.680 de Palmquist. Essa tecnologia pode incorporar lentes, tal como microesferas de vidro embutidas em uma estrutura de material laminado com um filme de cobertura plano, transparente., Na modalidade da Figura 3, microesferas de vidro 26 estão embutidas na camada inferior 23. Uma camada reflexiva 27 especular está prevista de acordo com a técnica conhecida; por exemplo, a mesma pode ser alumínio depositado por vácuo. A natureza retrorreflexiva dessa estrutura de lente embutida é ilustrada pelo caminho de luz bidimensional, simplificado, indicado por setas, que é mostrado passando através da camada de revestimento 22, da camada inferior 23, para dentro e através das microesferas, para dentro e através do meio 28, e de volta.

[0066] Também é possível laminar essa camada de revestimento 22 e a camada inferior 23 uma com a outra e ter uma camada adesiva (não mostrada, que é transparente, para unir as esferas 26 e a camada inferior. Nesse caso, as esferas são embutidas no adesivo assim

como a camada inferior 23 aloja as partes superiores das esferas na Figura 3.

[0067] A Figura 4 ilustra como a presente invenção pode ser incorporada em um artigo retrorreflexivo de lente encapsulada. As características e estrutura retrorreflexivas do material laminado de lente encapsulada são bem-conhecidas na técnica. Uma monocamada de lentes, tal como microesferas de vidro, é parcialmente embutida em uma camada de adesivo, com os filmes vedados na camada de adesivo, de modo que as lentes estão encapsuladas dentro de células vedadas hermeticamente. Na modalidade representada, microesferas de vidro 31 estão embutidas na camada de adesivo. A camada inferior 23 está vedada na camada de adesivo, para vedar hermeticamente as lentes. As lentes 31 representadas têm suas próprias superfícies reflexivas 33, para obter reflexão de acordo com o padrão indicado pelo caminho de luz indicado por setas, que está representado na Figura 4.

[0068] Um artigo fluorescente de acordo com a invenção incorpora múltiplas matrizes de polímero. Um corante fluorescente está incluído em uma ou nas duas das camada de revestimento e camada inferior. Preferivelmente, um corante fluorescente está incluído em uma matriz de polímero da camada de revestimento 22 e dentro da matriz de polímero da camada inferior 23. Em um artigo típico, o corante em cada camada separada é diferente. Isso facilita um aspecto importante da presente invenção, de obter um filme de camadas múltiplas, que apresenta a cor fluorescente necessária para uma determinada aplicação, sem ter de fisicamente pôr os corantes na mesma matriz de polímero.

[0069] As matrizes de polímero podem ser variadas. Exemplos incluem policarbonatos, poliésteres, poliestirenos, copolímeros de estireno-acrilonitrila, poliuretanos, cloreto de polivinila, polímeros formados de resinas acrílicas, poliarilatos e copolímeros e combinações dos mesmos. A camada de revestimento, a camada inferior e qualquer

camada de cobertura podem ser de polímeros diferentes.

[0070] A camada de revestimento é um polímero que inclui policarbonatos, polímeros acrílicos, poliarilatos e copolímeros e combinações dos mesmos. Em um aspecto preferido da invenção, o polímero de camada de revestimento é formado de um policarbonato, que fornece uma estabilidade de cor fluorescente superior. Uma resina acrílica também é apropriada e fornece aptidão contra a ação atmosférica, desde que haja uma escolha apropriada da resina acrílica específica e do corante fluorescente. A camada inferior não precisa conferir estabilidade de cor fluorescente superior ao laminado e pode ser de um tipo que necessite de proteção contra a ação atmosférica em ambientes hostis. Polímeros de camada inferior preferidos incluem um polímero acrílico, poliestireno e cloreto de polivinila. Um polímero acrílico é especialmente preferido como camada inferior se elementos microprismáticos forem formados nessa camada inferior, tal como mostrado na Figura 1.

[0071] Polímeros que incluem poliarilatos e outros tipos de matriz e componentes incluídos são descritos mais detalhadamente em nossos pedidos de patente U.S pendentes, N° de Serie 09/710,510 e N° de Série 09/710,560, cada um deles depositado em 9 de novembro de 2000. Essas descrições estão incorporadas ao presente por referência.

[0072] Outros componentes, em geral conhecidos, podem ser incluídos quer em uma ou nas duas, camada de revestimento e camada inferior. Os mesmos são absorvedores de UV e componentes de HALS. Um ou mais de cada um ou ambos podem estar incluídos em qualquer matriz de polímero determinada.

[0073] A matriz de polímero perfaz um percentual em peso substancial das camadas. O componente de polímero varia entre aproximadamente 90 e aproximadamente 99,99 por cento em peso da formu-

lação que forma cada matriz de polímero, preferivelmente, entre aproximadamente 95 e aproximadamente 99 por cento em peso. Cada corante está presente em um nível dentre aproximadamente 0,001 e aproximadamente 1,5 por cento em peso do peso total de cada formulação de matriz, preferivelmente, entre aproximadamente 0,002 e aproximadamente 0,1 por cento em peso. Quando presente, um absorvedor de UV é fornecido em níveis entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 5 por cento em peso, preferivelmente, entre aproximadamente 0,3 e aproximadamente 3 por cento em peso, com base no peso total da formulação da matriz de polímero. Quando um componente de HALS está presente, estará presente entre aproximadamente 0,1 e aproximadamente 2 por cento em peso, preferivelmente, entre aproximadamente 0,3 e aproximadamente 1,5 por cento em peso, com base no peso total da formulação que forma cada matriz de polímero.

[0074] Quando deve ser obtida uma matriz acrílica, é preferido, em geral, que a resina acrílica seja formulada para minimizar as quantidades de intensificadores de desempenho, tais como modificadores de impacto ou lubrificantes internos e similares. Quando esses aditivos estão presentes, é preciso prestar uma atenção especial em interações negativas potenciais ao escolher o corante fluorescente. Também se acredita que é útil se a quantidade de monômero acrílico presente for minimizada. Sem estar sujeito a qualquer teoria em particular, acredita-se no momento que esses intensificadores de desempenho ou monômeros residuais podem causar um impacto negativo em um corante fluorescente em uma matriz acrílica, desse modo acelerando potencialmente a degradação da fluorescência quando da exposição à luz, principalmente luz UV. Acredita-se atualmente que esse feito é aumentado quando combinado com umidade, oscilação térmica e radiação ultravioleta. Polimetil metacrilato é uma resina acrílica preferida. Uma resina acrílica específica, que atende esses objetivos, é vendida

sob o nome comercial de "ZKV-001E" de Cyro Industries. Existem outras resinas, tal como Atoglass PSR-9, obténível de Atofina.

[0075] Preferivelmente, a coloração é obtida em cada uma das camada de revestimento e camada inferior por um corante fluorescente. Corantes nesse sentido incluem benzoxantenos, benzotiazinas, imidas de perileno, tioxantenos, tioindigóides, naftalimidias e cumarinas. Constatou-se que combinar filmes com corantes com propriedades de coloração diferentes é útil de acordo com a invenção, a fim de criar um artigo de cor fluorescente, que pode ser ajustada para atender determinadas necessidades reais ou observadas no setor.

[0076] Para criar um laminado amarelo fluorescente, constatou-se que corantes do tipo de benzotiazina e do tipo benzoxanteno são particularmente apropriados para inclusão dentro do componente da camada de revestimento de acordo com a presente invenção. Corantes particularmente preferidos para a camada de revestimento são corantes amarelo-verde fluorescentes. Estão incluídos os disponíveis sob os nomes comerciais de "Huron Yellow" e "Lumofast Yellow" de DayGlo Color Corporation. Estão incluídos "Huron Yellow D-417" e "Lumofast Yellow D-150". Podem existir múltiplas versões. Quando incluídos dentro da matriz de polímero de uma camada de revestimento de acordo com a invenção, esse corante dá uma luminosidade excelente durante o dia. Pode ser usado em uma faixa de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1,5 por cento em peso, preferivelmente, na faixa de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 1,3 por cento em peso, com base no peso total da formulação de matriz. A carga de peso do corante fluorescente dependerá da espessura da folha e da intensidade de cor desejada para um uso final específico. Por exemplo, artigos retrorreflexivos exigem, em geral, que esse corante fluorescente seja de transparência suficiente, de modo que a função retrorreflexiva do artigo não seja prejudicada significativamente.

[0077] Outra classe de corantes que encontram aplicação específica nos presentes artigos são corantes de imida de perileno. Constatou-se que uma coloração fluorescente muito útil e cromaticidade é obtida dentro do contexto dos artigos de camadas múltiplas quando são usados corantes de imida de perileno disponíveis de BASF sob o nome comercial de "Lumogen". Exemplos incluem "Lumogen F Orange 240" e "Lumogen F Red 300". A combinação desses corantes na camada inferior a um corante amarelo-verde de benzotiazina ou benzoxanteno na camada de revestimento resulta em valores de coloração e cromaticidade que satisfazem bem os padrões do setor para material laminado amarelo fluorescente.

[0078] Outros exemplos de corantes para a camada inferior podem incluir outras colorações laranja e/ou vermelho fluorescentes. Um corante de tioxanteno laranja é Marigold Orange D-315, disponível da DayGlo Color Corporation. Cores diferentes de amarelo fluorescente podem ser obtidas com ajustes de coloração diferentes. Por exemplo, verde-amarelo pode ser obtido com benzoxanteno "Lumofast Yellow D-150" de DayGlo na camada de revestimento e "Huron Yellow D-417" de corante de benzotiazina de DayGlo na camada inferior. Outro corante é "Lumogen F Yellow 170" de BASF. Corantes azuis e verdes fluorescentes também podem ser utilizados.

[0079] Acredita-se que a inclusão dos absorvedores de UV nas camadas pode retardar ou evitar a degradação do componente de corante fluorescente. Particularmente, acredita-se que benzotriazóis, benzofenonas e oxalanilidas apropriadas são absorvedores de UV, que podem retardar o desbotamento de corantes fluorescentes e aumentar a durabilidade fluorescente.

[0080] Absorvedores de UV de benzotriazóis são valiosos dentro de sistemas de matriz de policarbonato colorida de modo fluorescente, particularmente na camada de revestimento dos presentes artigos de

camadas múltiplas. Absorvedores de UV que apresentam boa compatibilidade com corantes de benzotiazina são úteis quando esses corantes estão incorporados dentro de uma matriz de polímero. Exemplos de absorvedores de luz UV incluem 2-(2-H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-heniletil)fenol, vendidos sob o nome comercial de "Tinuvin 234" por Ciba-Geigy; e 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexil)oxifenol, vendidos comercialmente por Ciba-Geigy como "Tinuvin 1577".

[0081] Exemplos de absorvedores de luz UV de benzofenona incluem 2-hidróxi-4-n-octoxibenzofenona, disponíveis comercialmente de Great Lakes Chemical Corporation sob o nome comercial de "Lowilite 22", 2,2-diidróxi-4,4-dimetoxibenzofenona, disponíveis sob o nome comercial de "Uvinul 3049" de BASF; e 2,2',2,4'-tetraidróxibenzofenona, disponíveis sob o nome comercial de "Uvinul 3050" de BASF. Constatou-se que esses tipos de benzofenona de absorvedores de UV são particularmente úteis para uma matriz acrílica colorida fluorescente.

[0082] Um exemplo de um absorvedor de UV de oxalanilida é 2-etila,2'-etóxi-oxalanilida, vendido sob o nome comercial de "Sanduvor VSU" por Clariant. Outros absorvedores de UV de oxalanilida estão disponíveis. Pessoas versadas na técnica irão verificar que existem muitos outros absorvedores de luz UV e podem ser apropriados para uso na presente invenção.

[0083] Em geral, verificou-se que estabilizadores de luz de amina retardada (HALS) são úteis para retardar o desbotamento de corantes fluorescentes. Compostos de HALS oligoméricos ou poliméricos com pesos moleculares de aproximadamente 1500 e acima fornecem uma durabilidade de fluorescência mais alta. Uma combinação de absorvedor de UV e composto de HALS geralmente ajuda a prevenir o desbotamento da cor e intensificar a durabilidade da cor. Compostos de HALS particularmente apropriados são compostos de aminas retarda-

das oligoméricas de Great Lakes Chemical, sob o nome comercial de "Lowilite 62" ou "Tinuvin 622", obteníveis de Ciba-Geigy.

[0084] Os compostos de HALS incluem: polímero de succinato de dimetila com 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinaetanol, obtenível comercialmente de Ciba Specialty Additives como "Tinuvin 622"; poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametil butila)amino]-s-triazina-2,4-diil][[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]], obtenível comercialmente de Ciba Specialty Additives, sob o nome comercial de Chimassorb 944; "Tinuvin 791", que é obtenível de Ciba Specialty Additives e é uma mistura de poli[[6-1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil][[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] e sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametila-4-piperidinila); e "Hostavin N30", obtenível de Clariant. Os versados na técnica sabem que existem muitos outros estabilizadores de luz de amina retardada e podem ser apropriados para uso na presente invenção.

[0085] Quando existente, a camada de cobertura ou superior fornece filtração de UV para evitar a degradação polimérica de policarbonato, quando o mesmo compreender a camada de revestimento. Isso inclui o retardamento do embranquecimento, rachaduras ou opacidade amarelada do próprio policarbonato. A camada de cobertura ou superior também pode aumentar adicionalmente a durabilidade de fluorescência dos artigos fornecendo uma camada de filtração de luz ultravioleta com um composto ou compostos absorvedores de luz ultravioleta incorporados nessa camada. Alternativamente, a camada superior ou de cobertura pode incluir um polímero que é, ele próprio, um absorvedor de luz ultravioleta. Uma matriz de poliarilato é apropriada nesse sentido, tal como referido acima.

[0086] A invenção fornece artigos fluorescentes duráveis com cores desejadas. Na disposição preferida, dois filmes fluorescentes de

diferentes cores criam um artigo fluorescente durável. Cada um desses filmes contém um corante fluorescente e pode conter, opcionalmente, aditivos de UV dentro de uma matriz de polímero. A camada de revestimento é um filme fluorescente colorido, com estabilidade de cor fluorescente superior, e a camada inferior é um filme fluorescente colorido, de qualquer tipo satisfatório. Quando unidos um ao outro, eles obtêm a cor fluorescente desejada. Cada cor, sozinha, não obtém a coloração fluorescente necessária. Uma das razões pela qual a estabilidade fluorescente da camada inferior não precisa ser tão forte quanto a da camada de revestimento é que o próprio filme de cor fluorescente da camada de revestimento atua para filtrar a luz UV nociva e uma quantidade significativa de luz visível, tal como mostrado na Figura 7 e na Figura 17.

[0087] Com os respectivos corantes dentro de matrizes de polímero separadas, qualquer interação negativa, que, de outro modo, seria de se esperar, devido à mistura de dois corantes entre si, é eliminada. A combinação da camada de revestimento com a camada inferior de acordo com a invenção produz um artigo fluorescente superior, estável à luz, com uma cor, tal como amarelo fluorescente, que pode ser ajustada para variar de cores fluorescentes obteníveis de fabricantes de corantes. Cada filme individual, sozinho, não atinge essas propriedades.

[0088] Quando for necessário um material laminado retrorreflexivo amarelo fluorescente para usos específicos, tal como para sinais de rodovia ou de advertência extremamente visíveis, uma modalidade preferida combina duas camadas, nenhuma das quais seria apropriada, sozinha, para fornecer esse tipo de sinalização. Nessa disposição preferida, a camada de revestimento é um policarbonato ou uma matriz acrílica com um corante de benzotiazina ou benzoxanteno, e a camada inferior é uma matriz acrílica com um corante de imida de perile-

no. Quando montadas como um artigo único, é obtido um artigo de sinalização com cromaticidade necessária, altamente durável e de cor apropriada.

[0089] Uma das vantagens de se utilizar policarbonato como camada de revestimento para um laminado amarelo fluorescente é que ele aperfeiçoa a resistência a impacto total do artigo, quando acrílico é usado como a camada inferior. Polímeros acrílicos são, tipicamente, polímeros quebradiços, com pouca resistência a impacto. Por outro lado, polímeros de policarbonato são polímeros muito fortes, com um alto grau de resistência a impacto. Usando policarbonato como a camada de revestimento, um grau maior de fortalecimento e resistência a impacto é conferido ao laminado fluorescente resultante.

[0090] Além disso, quando a presente invenção é usada para criar um material laminado microprismático fluorescente, tal como mostrado na Figura 1, uma vantagem em usar um polímero acrílico como a camada inferior é que polímeros acrílicos têm uma temperatura de transição de vidro mais baixa do que outros polímeros, tal como policarbonato. Desse modo, os elementos microprismáticos podem ser formados mais facilmente na camada inferior acrílica.

[0091] A espessura da camada de revestimento 22, da camada inferior 23 e da camada de cobertura 25 (quando existente) pode variar de algum modo, dependendo do artigo específico que está sendo preparado. Tipicamente, a camada de revestimento terá uma espessura dentre aproximadamente 0,05 mm a 0,5 mm (2 mils e aproximadamente 20 mils), mais tipicamente, entre aproximadamente 0,075 mm a 0,25 mm (3 mils e aproximadamente 10 mils). Quando uma camada de cobertura está incluída, sua espessura varia de entre aproximadamente 0,025 mm a 0,25 mm (1 mil e aproximadamente 10 mils), mais tipicamente, entre aproximadamente 0,05 mm a 0,125 mm (2 mils e 5 mils) e, tipicamente, entre aproximadamente 0,05 mm a aproximada-

mente 0,100 mm (2 mils e aproximadamente 4 mils).

[0092] Os exemplos abaixo estão previstos para fins de ilustração e explicação. Os filmes usados nesses exemplos foram feitos usando um extrusor de uma rosca de laboratório Killion, com três zonas de aquecimento ou com o uso de uma misturadora Brabender. Na estrutura de extrusor de uma rosca, uma mistura das resinas de polímero indicadas, o corante indicado e outros aditivos, tal como estabilizador de luz UV e/ou HALS foi extrudada para um filme de aproximadamente 0,15 mm (6 mils) de espessura. Como exemplo, para o filme de matriz acrílica os ajustes da zona de temperatura foram, tipicamente, de 254,4°C, 237,7°C e 226,6°C (490°F, 460°F e 440°F). Para filme de policarbonato, os ajustes da zona de temperatura foram, tipicamente, de 276,6°C, 282,2°C e 287,7°C (530°F, 540°F e 550°F). A velocidade da rosca de extrusão foi de 27 rpm. Quando a misturadora foi usada, o equipamento era um C.W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer. O material foi composto através de mistura de fusão de resinas de polímero e outros componentes e depois convertido em filmes de aproximadamente 0,150 mm (6 mils) usando um cilindro de prensa aquecido. As temperaturas de mistura estavam na faixa dentre aproximadamente 220°C e aproximadamente 270°C, dependendo da resina de polímero específica, e a velocidade da mistura foi de 100 rpm para um tempo de mistura dentre aproximadamente 3 e aproximadamente 6 minutos. Os filmes diferentes preparados desse modo foram laminados a aproximadamente 185°C usando um Hot Roll Laminator M de Cheminstruments.

EXEMPLO 1

[0093] Um filme de camada de revestimento de uma matriz de polimetil metacrilato foi preparado misturando uma resina acrílica (Acrylite Plus ZK-V-001E, um nome comercial de Cyro), 0,8 por cento em peso de corante fluorescente de benzoxanteno (Lumofast Yellow D-150,

um nome comercial de DayGlo), junto com 1,0 por cento em peso de absorvedor de UV (Lowilite 22, um nome comercial de Great Lakes Chemical) e 0,5 por cento em peso de HALS (Lowilite 62, um nome comercial de Great Lakes Chemical). Esse PMMA de camada única foi designado como Amostra 1-1.

[0094] Um filme de camada inferior de matriz de policarbonato foi feito misturando resina de policarbonato (Calibre 303EP, um nome comercial de Dow Chemical) com 0,06 por cento em peso de corante fluorescente de benzotiazina (Huron Yellow D-417, um nome comercial de DayGlo). Esse filme de policarbonato (PC) único foi designado como Amostra 1-2-1. A amostra 1-2-2 era um laminado de filmes múltiplos da Amostra 1-1 e da Amostra 1-2-1.

[0095] Outro filme de camada inferior de PC foi preparado da mesma resina de policarbonato como a amostra 1-2-1, junto com 0,05 por cento em peso de corante fluorescente Huron Yellow D-417 e 1,5 por cento em peso de absorvedor de UV (Tinuvin 1577, um nome comercial de Ciba Geigy). O mesmo foi designado por Amostra 1-3-1. A Amostra 1-3-2 era um filme de camadas múltiplas, da Amostra 1-1 laminada sobre a Amostra 1-3-1.

[0096] Um outro filme de camada inferior de PC foi preparado usando a mesma resina de policarbonato, dessa vez combinada com 0,05 por cento em peso de corante fluorescente Huron Yellow D-417, 1 por cento em peso de absorvedor de UV Tinuvin 1577 e 0,3 por cento em peso de componente de HALS (Tinuvin 622, um nome comercial de Ciba Geigy). Essa era a Amostra 1-4-1, A Amostra 1-4-2 era o filme de PMMA da Amostra 1-1 laminado sobre esse filme da Amostra 1-4-1.

[0097] Outro filme de camada inferior de PC foi preparado. O mesmo era composto de resina de policarbonato (Calibre-302, um nome comercial de Dow Chemical), 0,08 por cento em peso de Huron

Yellow D-417 e 0,3 por cento em peso de componente de HALS (Tinuvin 622). Essa era a Amostra 1-5-1, a Amostra 1-5-2 era uma laminação do filme da Amostra 1-1 sobre o filme da Amostra 1-5-1.

[0098] Cada um dos cinco filmes individuais identificados acima e cada um dos quatro filmes laminados em duas camadas foi submetido a teste de ação atmosférica acelerada. Cada amostra foi colocada em um "Weather-O-Meter" acelerado por Xenon Arc e a quantidade de desbotamento foi monitorada através de medições de cor de rotina em um colorímetro de HunterLab LS-6000. O instrumento usou uma fonte de luz D65, observador de 2° e configuração geométrica 0/45 e todas as medições de cor foram registradas em termos do Sistema Colorimétrico Padrão CIE 1931. Para determinar a extensão do desbotamento e as alterações de cor, foi determinado o grau ΔE^* de alteração de cor versus tempo de ação atmosférica artificial. Um valor pequeno da alteração de cor ΔE^* , tal como uma alteração de aproximadamente 2 ou 3 unidades de ΔE^* , quase não é detectável pelo olho humano. A metodologia de teste usada para a ação atmosférica do arco de Xenon está descrito no ASTM G26-90, Seção 1.3.1. Foram usados filtros internos e externos de borossilicato e o nível de irradiação foi ajustado para $0,35\text{W/m}^2$ em 340 nm.

[0099] Os resultados foram registrados com relação à diferença de cor de CIELAB, medindo ΔE^* . Os valores de ΔE^* em três períodos de ação atmosférica acelerada diferentes, a saber, 500 horas, 1000 horas e 1500 horas, foram determinados para determinados filmes de camada única e de duas camadas. Os dados estão relatados na Tabela I.

TABELA I

Amostra	Estrutura do filme	ΔE^* de amostras expostas pelo período de tempo indicado (horas)		
		500	1000	1500
1-1	Filme de PMMA único	23,04	21,45	21,63
1-2-1	Filme de PC único	9,89	12,26	11,96
1-2-2	PMMA/PC duas camadas	3,36	2,48	4,89
1-3-1	Filme de PC único	8,04	10,74	12,64
1-3-2	PMMA/PC duas camadas	4,51	3,90	6,89
1-4-1	Filme de PC único	5,27	8,76	5,62
1-4-2	PMMA/PC duas camadas	5,03	4,05	7,84
1-5-1	Filme de PC único	4,54	11,48	11,47
1-5-2	PMMA/PC duas camadas	2,77	3,00	3,99

[00100] Os dados da Tabela I mostram que grandes alterações de cor foram indicadas para os componentes de filme único. Os filmes de duas camadas mostraram uma durabilidade melhor de propriedades fluorescentes quando comparados com os filmes de camada única individuais. Isso pode ser visto na Figura 8, que traça o valor de ΔE^* versus tempo de desgaste pela ação atmosférica acelerada para o filme de PC único 1-2-1 e para o filme de duas camadas de PMMA/PC 1-2-2. O mesmo tipo de traçado é mostrado na Figura 9 para o filme de PC único 1-3-1 e para o filme de duas camadas de PMMA/PC 1-3-2. A Figura 10 traça os dados da Tabela I para o filme de PC único e para o filme de PMMA/PC de duas camadas 1-4-2. A Figura 11 traça os dados de desgaste por ação atmosférica para o filme de PC único

1-5-1 e para o filme de PMMA/PC de duas camadas 1-5-2, sendo que o desgaste por ação atmosférica é particularmente mínimo para esse filme de duas camadas. Esses dados demonstram a durabilidade da fluorescência e da cor, que é substancialmente aumentada quando é usado o método do filme de camadas múltiplas, quando se compara os valores de ΔE^* da estrutura de filmes múltiplos com os componentes de filme de camada única.

EXEMPLO 2

[00101] Uma matriz de filme de polimetil metacrilato de camada única foi preparada combinando uma resina acrílica, a saber, Acrylite Plus ZK-V-001E, um nome comercial de Cyro, que tem incorporada na mesma 0,8 por cento em peso de corante fluorescente Lumofast Yellow 3G da DayGlo. A mesma foi designada como Amostra 2-1. Um filme de matriz de policarbonato foi preparado de péletes de Calibre 303EP da Dow Chemical, com 0,05 por cento em peso de corante fluorescente Huron Yellow D-417 e 1,5 por cento em peso de absorvedor de UV Tinovin 1577. O mesmo foi designado como Amostra 2-2. A Amostra 2-3 era um filme de PMMA/PC de duas camadas da Amostra 2-1 laminada sobre a Amostra 2-2.

[00102] Foram realizados testes para determinar a cromaticidade e "Y%" para essas três Amostras de filme. Os mesmos são mostrados na Tabela II.

TABELA II

Amostra	Estrutura de filme	"x"	"y"	Y%
2-1	Filme de PMMA único	0,3706	0,5034	94,15
2-2	Filme de PC único	0,4220	0,5050	82,53
2-3	PMMA/PC duas camadas	0,4152	0,5254	89,62

[00103] As coordenadas da cromaticidade de cor "x" e "y" de CIE são úteis para comparar esses filmes com um padrão de cor usado e aceito na técnica. Elas podem ser comparadas com as de um amarelo-

verde fluorescente alvo, que atende as exigências de cromaticidade da indústria. Essas coordenadas de cor para amarelo-verde fluorescente são: (0,387, 0,610), (0,460, 0,540), (0,421, 0,486) e (0,368, 0,539).

[00104] A Figura 5 apresenta um traçado do quadro de cor amarelo-verde fluorescente exigido pela indústria, tal como definido pelas coordenadas de cor "x" e "y", indicadas acima. Os filmes que apresentam coordenadas de cromaticidade ("x" e "y") dentro desse quadro definido podem ser considerados como sendo, em geral, aceitáveis.

[00105] A coordenada "Y%" está em uma terceira dimensão, que pode ser visualizada como projetando-se acima das duas dimensões do quadro bidimensional da Figura 5. Em geral, um "Y%" maior indica um grau de fluorescência maior e, desse modo, maior aceitabilidade no presente contexto. O valor de "Y%" é um fator de luminância total. É uma medida padrão da quantidade de luz (potência irradiante eletromagnética, que é detectável visualmente pelo observador humano normal), irradiando-se de uma superfície ponderada pela eficiência do olho para converter a luz em sensação luminosa. É definido como a relação da luminância total de um espécime para a de um difusor perfeito iluminado e visto sob as mesmas condições.

[00106] Da Figura 5, fica evidente que o filme de PMMA único não está dentro das coordenadas "x" e "y" do quadro de cor amarelo-verde fluorescente e o filme de PC único dá o limite das coordenadas dentro do quadro. Surpreendentemente, o filme de 2 camadas feito desses dois filmes que têm coordenadas "x" e "y" inaceitáveis ou marginalmente aceitáveis forneceu um filme de duas camadas, que está muito mais confortavelmente dentro das coordenadas "x" e "y" alvas. É de interesse que o valor de x não seja apenas uma média dos valores "x" dos dois filmes do qual é feito. Ainda mais surpreendentemente, o valor "y" é mais alto do que para cada um dos dois filmes únicos, o que é crítico para manter a cor dentro do quadro de cor necessário durante

desgaste por ação atmosférica. Por exemplo, no caso de um filme de PC único, uma pequena alteração de cor, quando da ação atmosférica, irá colocar a cor desse filme fora do quadro de cor exigido.

[00107] Com relação ao parâmetro "Y%", o filme de duas camadas fornece um matiz amarelo-verde fluorescente com valores favoráveis. Observa-se que o "Y%" do filme de duas camadas é maior do que a média dos dois valores "Y%" para os filmes individuais.

EXEMPLO 3

[00108] Os filmes do Exemplo 2 foram convertidos em material laminado de sinalização de rodovia retrorreflexiva através do uso de uma técnica de gravação bem-conhecida, para obter uma estrutura tal como mostrada, em geral, na Figura 1. Para esse processo de gravação, uma pluralidade de elementos cúbicos de cantos microprismáticos foi formada diretamente na superfície posterior do filme fluorescente. Depois, foi produzido um material laminado retrorreflexivo acabado unindo um filme de reforço branco ao filme gravado em um padrão celular repetitivo. Os valores das coordenadas de cor ("x", "y") e do fator de luminância ("Y%") do material laminado retrorreflexivo acabado são mostrados na Tabela III. Para fins de comparação, os valores de "x", "y" e "Y%" de produtos amarelo-verde fluorescentes comerciais também são mostrados. Especialmente interessante a esse respeito é o valor de "Y%" para o produto de PMMA/PC de duas camadas coloridas. Seu "Y%" é mais alto do que qualquer filme colorida que ele contém e está mais próximo dos produtos comerciais do que para os filmes individuais.

TABELA III

Tipo de Material Laminado Retrorreflexivo	"x"	"y"	Y%
Avery Dennison T-513 Amarelo-verde fluorescente	0,4076	0,5641	92,94
Amarelo-verde fluorescente 3M 3983	0,4096	0,5704	95,28

Filme colorido único de PMMA	0,3404	0,5260	85,95
Filme colorido único de PC	0,4302	0,5417	83,9
Camada de duas cores de PMMA/PC	0,4067	0,5433	89,75

[00109] Os valores de "x" e "y" da Tabela III estão traçados na Figura 6 e em associação com o mesmo quadro de cor amarelo-verde fluorescente padrão da indústria da Figura 5. As coordenadas para os produtos não comparados são diferentes na Figura 6 daqueles para os mesmos filmes na Figura 5. Isso ilustra uma alteração esperada entre as coordenadas exibidas por filmes brutos e por aqueles convertidos em material laminado para sinalização de rodovia retrorreflexiva. Tal como pode ser observado da Tabela III e da Figura 6, o produto de camadas de duas cores de acordo com a invenção tem valores de cromaticidade e "Y%" que estão próximos aos de produtos existentes, que podem ser considerados padrões a se tentar alcançar nesse tipo de produto. Nenhum dos produtos de camada única dos quais o produto de duas camadas é feito seria apropriado por si mesmo para obter um material laminado retrorreflexivo amarelo-verde fluorescente, com as coordenadas de cor e "Y%" desejadas. A cromaticidade de materiais laminados retrorreflexivos feitos de qualquer uma dessas camadas de PMMA únicas, amarelo-verde fluorescentes ou camadas de PC está longe da dos produtos existentes, que fornecem o alvo desejado para esse artigo.

EXEMPLO 4

[00110] Dois filmes de camada única foram preparados com o mesmo corante fluorescente, a saber, 0,06 por cento em peso de Huron Yellow D-417. Uma das matrizes de polímero era um policarbonato, Calibre 303-EP, enquanto o outro polímero era uma matriz acrílica feito de Cyro Acrylite Plus ZK-V-001E. O polimetil metacrilato colorido mostrou um desbotamento excessivo após apenas 200 horas de ação atmosférica acelerada, sendo que o ΔE^* era de 36,70, indicando que a

estabilidade à luz do corante fluorescente na matriz acrílica hospedeira era muito deficiente. Contrariamente a esse resultado, o mesmo corante de benzotiazina mostrou uma estabilidade à luz muito melhor na resina de policarbonato, indicando que a mesma é um hospedeiro apropriado para esse corante fluorescente. A 200 horas de envelhecimento acelerado, o ΔE^* era de apenas 2,55. A 500 horas, era de 9,89 e a 1000 horas, o ΔE^* era de 12,26 para o filme de policarbonato.

EXEMPLO 5

[00111] Foi preparado um filme de polimetil metacrilato com espessura de 0,15 mm (6 mils). O mesmo continha 0,8 por cento em peso de corante Lumofast Yellow D150, 1,0 por cento em peso de absorvedor de UV Lowilite 22 e 0,5 por cento em peso de componente de HALS Lowilite 62. Foram registrados dados de transmissão de luz. Os mesmos estão traçados na Figura 7 como uma curva de transmissão de luz. Observa-se que quase toda a luz abaixo de 460 nm foi bloqueada pelo filme devido à presença do corante e do absorvedor de UV. Esse exemplo indica que o filme de PMMA amarelo-verde fluorescente é um forte filtro de luz para outros filmes de cores fluorescentes, demonstrando sua eficácia como uma camada de revestimento de acordo com a invenção.

EXEMPLO 6

[00112] Foi preparado um filme de camada de revestimento amarelo-verde fluorescente, com a mesma formulação da Amostra 1-1 no Exemplo 1. Esse filme de polimetil metacrilato foi designado como Amostra 4-1. Foi feito um filme de camada inferior de PMMA laranja fluorescente misturando péletes de resina acrílica (Atohaas VO-45, um nome comercial de Atohaas) com um corante de tioxanteno laranja fluorescente, a saber, 0,25 por cento em peso de Marigold Orange D-315, um nome comercial de DayGlo, 1 por cento em peso de absorvedor de UV Tinuvin 234 e 0,5 por cento em peso de absorvedor de UV

Tinuvin T-144. O mesmo foi designado como Amostra 4-2-1. Foi preparado um artigo de duas camadas laminando o filme da Amostra 4-1 sobre um filme da Amostra 4-2-1. O mesmo foi designado como Amostra 4-2-2.

[00113] Outro filme de camada inferior laranja fluorescente foi preparado em uma matriz de PMMA. A resina acrílica era Plexiglas PSR-9, um nome comercial de Atofina, com corantes fluorescentes de imida de perileno de BASF, a saber, 0,2 por cento em peso de Lumogen F Orange 240 e 0,025 por cento em peso de Lumogen F Red 300. O mesmo foi designado como Amostra 4-3-1. Foi preparado um filme de duas camadas laminando a camada de revestimento da Amostra 4-1 sobre a camada inferior da Amostra 4-3-1. O mesmo foi designado como Amostra 4-3-2.

[00114] Cada um dos três filmes de camada única e os dois artigos de duas camadas foram submetidos a envelhecimento acelerado, em geral, de acordo com o Exemplo 1. Os resultados são apresentados na Tabela IV.

TABELA IV

Amostra	Estrutura do Filme	ΔE^* de amostras expostas a períodos de tempo indicados (horas)		
		500	1000	1500
4-1	Filme de PMMA FYG único	23,04	21,45	21,63
4-2-1	Filme de VO-45 FO único	25,4	31,32	36,94
4-2-2	PMMA FYG/VO-45 FO de duas camadas	10,06	22,33	24,38
4-3-1	Filme de PSR-9 FO único	5,79	11,82	25,75
4-3-2	PMMA FYG/PSR-9 FO de duas camadas	3,23	2,51	6,71

[00115] O ΔE^* gerado desse teste de ação atmosférica de Xenon

Arc do filme de camada única de PMMA FYG deu resultados deficientes substancialmente uniformes. A Amostra 4-2-1 de camada única foi uniformemente deficiente e a Amostra 4-3-1 de camada única não resistiu à ação atmosférica por tempo prolongado. Porém, os dois artigos de duas camadas deram melhores resultados, sendo que a Amostra 4-3-2 foi particularmente eficaz. A Figura 12 mostra o traçado dos resultados da Tabela IV para as duas amostras que continham o filme de VO-45 FO. A Figura 13 mostra o traçado desses resultados para os artigos que continham o filme de PSR-9 FO.

EXEMPLO 7

[00116] Testes de ação atmosférica acelerada usando ação atmosférica acelerada de QUV foram realizados em duas estruturas de filmes de duas camadas diferentes. QUV é um testador de ação atmosférica acelerada, no qual amostras de polímero são expostas à luz UV. As lâmpadas de luz usadas no teste emanaram luz de 340 nm. As condições usadas estavam baseadas em ASTM G 53-88.

[00117] Uma das estruturas de filme era um artigo de duas camadas de PMMA/PC, a saber, a Amostra 1-3-2 do Exemplo 1. A outra era a Amostra 4-3-2 do exemplo 6, um artigo de duas camadas de PMMA FYG/PSR-9 FO. Os resultados da ação atmosférica foram muito bons. A amostra 1-3-2 deu um resultado de ΔE^* de 0,83 a 200 horas de tempo de exposição acelerada, um resultado de ΔE^* de 1,63 a 1500 horas e um resultado de ΔE^* de 3,23 a 3000 horas. Para o artigo da Amostra 4-3-2, o resultado de ΔE^* a 200 horas foi de 1,27. A 1500 horas, o resultado de ΔE^* foi de 3,8 e a 3000 horas, o resultado de ΔE^* foi de 3,56. Todos eles indicam uma excelente durabilidade sob exposição à luz.

EXEMPLO 8

[00118] Um material laminado amarelo fluorescente com camadas de filme múltiplas é preparado. A camada de revestimento é uma ma-

triz acrílica feita de Acrylite Plus ZK-V-001E de Cyro, 0,8 por cento em peso de Lumofast Yellow D150 de DayGlo, 1 por cento em peso de absorvedor de UV e 0,5 por cento em peso de componente de HALS. A camada inferior é uma matriz acrílica feita de Acrylite Plus Exp-140 de Cyro e 0,3 por cento em peso de Lumogen F Orange 240 (um corante de perileno de BASF). Absorvedores de UV são adicionados, caso desejado, escolhidos de Lowilite 22, Tinuvin 234 e Tinuvin P. Um componente de HALS, escolhido de Lowilite 62 e Tinuvin 770, também pode ser adicionado, conforme necessário.

EXEMPLO 9

[00119] É preparado um outro material laminado amarelo fluorescente com camadas de filme múltiplas. A camada de revestimento é uma matriz acrílica feita de Acrylite Plus EXP-140 de Cyro e 0,16 por cento em peso de Lumogen F Orange 240 de BASF. A camada inferior é uma matriz acrílica feita de Acrylite Pluys EXP-140 e 0,3 por cento em peso de Lumogen F Yellow de BASF. Absorvedores de UV são adicionados, caso desejado, escolhidos de Tinuvin 234, Tinuvin P, Uvinul 3049, e Lowilite 22. Um componente de HALS, tipicamente, Lowilite 22, Tinuvin 770 e Tinuvin 622, também pode ser adicionado, conforme necessário.

EXEMPLO 10

[00120] Um material laminado amarelo-verde fluorescente com camadas de filmes múltiplas é preparado. A camada de revestimento é uma matriz de mistura de polímeros contendo poliariolato feito de U-Polymer U-6000 de Unitika, Japão, e 0,8 por cento em peso de Lumofast Yellow 3G de DayGlo. Não é necessário nenhum aditivo de UV. A camada inferior é uma matriz de policarbonato feita de policarbonato e 0,05% de Huron Yellow D 417. Não é necessário nenhum aditivo de UV.

EXEMPLO 11

[00121] Um filme de camada de revestimento amarelo-verde fluorescente de uma matriz de policarbonato foi preparado misturando péletes de policarbonato (Makrolon 3108, um nome comercial da Bayer), 0,09 por cento em peso de corante fluorescente de benzotiazina (Huron Yellow D-417, um nome comercial da DayGlo), junto com 1,5 por cento em peso de absorvedor de luz UV de benzotriazol (Tinuvin 1577, nome comercial da Ciba Geigy). Esse PC de camada única foi designado como Amostra 5-1.

[00122] Um filme de camada inferior de polimetil metacrilato laranja fluorescente foi feito misturando resina acrílica (PSR-9, um nome comercial da Autofina) com 0,175 por cento em peso de corante fluorescente de imida de perileno (Lumogen F Orange 240, um nome comercial da BASF). Esse filme de PMMA simples foi designado como Amostra 5-2-1. A Amostra 5-2-2 era um laminado de filmes múltiplos da Amostra 5-1 sobre a Amostra 5-2-1.

[00123] Outro filme de camada inferior de PMMA laranja fluorescente foi preparado da mesma resina acrílica como a amostra 5-2-1, junto com 0,136 por cento em peso de corante fluorescente Lumogen F Orange 240 e 0,0025 por cento em peso de Lumogen F Red 300 (um nome comercial de corante de imida de perileno da BASF). O mesmo foi designado como Amostra 5-3-1. A Amostra 5-3-2 era um filme de camadas múltiplas da Amostra 5-1 laminada sobre a Amostra 5-3-1.

[00124] Foram realizados testes para determinar a cromaticidade e "Y%" para essas cinco Amostras de filme. Os mesmos são mostrados na Tabela V.

TABELA V

Amostra	Estrutura do Filme	"x"	"y"	Y%
5-1	Filme de FYG PC único	0,4352	0,5205	87,17
5-2-1	Filme acrílico de FO único	0,4806	0,4183	71,80

5-2-2	Filme laminado das amostras 5-1 e 5-2-1	0,5118	0,4685	64,35
5-3-1	Filme acrílico de FO único	0,4822	0,4096	69,52
5-3-2	Filme laminado das amostras 5-1 e 5-3-1	0,5165	0,4689	6373

[00125] As coordenadas da cromaticidade de cor "x" e "y" de CIE são úteis para comparar esses filmes com um padrão de cor usado e aceito na técnica. Elas podem ser comparadas com as de um amarelo fluorescente alvo, que atende as exigências de cromaticidade da indústria. Essas coordenadas de cor para amarelo fluorescente são: (0,479, 0,520), (0,446, 0,483), (0,512, 0,421) e (0,557, 0,442). As limitações da especificação de cor estão definidas na Final Rule Making of the FHWA de julho de 2002, tal como publicadas no Registro Federal no Vol. 67, N° 147, em 49569.

[00126] A Figura 14 apresenta um traçado do quadro de cor amarelo fluorescente exigido pela indústria, tal como definido por essas coordenadas de cor "x" e "y", indicadas acima. Os filmes que apresentem coordenadas de cromaticidade ("x" e "y") dentro desse quadro definido podem ser considerados como sendo, em geral, aceitáveis.

[00127] A coordenada "Y%" está em uma terceira dimensão, que pode ser visualizada como projetando-se acima das duas dimensões do quadro bidimensional da Figura 14. Em geral, um "Y%" maior indica um grau de fluorescência maior e, desse modo, maior aceitabilidade no presente contexto. O valor de "Y%" é um fator de luminância total, tal como descrito acima.

[00128] Da Figura 14, fica evidente que o filme de PC único e os filmes acrílicos únicos não estão dentro das coordenadas "x" e "y" do quadro de cor amarelo fluorescente. Esse traçado também ilustra claramente que a cor amarela fluorescente desejável foi obtida pelas duas combinações do filme amarelo-verde fluorescente com o filme la-

ranja ou laranja/vermelho fluorescente. Surpreendentemente, os dois filmes de duas camadas feitos desses filmes únicos, que têm coordenadas "x" e "y" inaceitáveis, forneceram filme de duas camadas, que estão confortavelmente dentro das coordenadas "x" e "y" alvas. É de interesse que o valor de "x" para cada um claramente não é apenas uma média dos valores "x" dos dois filmes do qual é feito.

EXEMPLO 12

[00129] Uma matriz de filme de metacrilato de polimetila amarelo-verde de camada única foi preparado combinando uma resina acrílica, a saber, péletes de resina PSR-9, com 0,6 por cento em peso de Lumofast Yellow D-150, um corante fluorescente de benzoxanteno de DayGlo incorporado na mesma. A mesma foi designada como Amostra 6-1. Outro filme de matriz de PMMA, esse, um filme acrílico laranja fluorescente, foi preparado de PSR-9 com 0,123 por cento em peso de corantes de imida de perileno Lumogen F Orange 240 e 0,005 por cento em peso de Lumogen F Red 300. O mesmo foi designado como Amostra 6-2. A amostra 6-3 era um filme de PMMA/PMMA de duas camadas da Amostra 6-1 laminada sobre a Amostra 6-2.

[00130] Testes foram realizados para determinar a cromaticidade e "Y%" para essas três Amostras de filmes. Os mesmos são mostrados na Tabela VI e estão traçados na Figura 15.

TABELA VI

Amostra	Estrutura do filme	Coordenadas de cromaticidade		
		"x"	"y"	Y%
6-1	Filme acrílico de FYG único	0,3625	0,4926	92,15
6-2	Filme acrílico de FO único	0,4855	0,4044	66,53
6-3	Filme laminado das Amostras 2-1 e 2-2	0,4951	0,4557	65,55

[00131] As coordenadas de cromaticidade de cor "x" e "y" de CIE

são usadas para comparar esses filmes com o padrão de cor indicado no Exemplo 12. Fica claro desses dados que cada um dos dois filmes de PMMA únicos não se incluem dentro das coordenadas do quadro de cor amarela fluorescente, enquanto a combinação de dois filmes desses filmes de PMMA claramente se inclui dentro dessas coordenadas. Surpreendentemente, o valor de "x" do filme de PMMA/PMMA não é apenas uma média dos valores de "x" de seus filmes individuais.

EXEMPLO 13

[00132] Os filmes de duas camadas do Exemplo 11 e do Exemplo 12 foram convertidos em material laminado de sinalização de rodovia retrorreflexiva através do uso de uma técnica de gravação bem-conhecida, para obter uma estrutura tal como mostrada, em geral, na Figura 1. Para esse processo de gravação, uma pluralidade de elementos cúbicos de cantos microprismáticos foi formada diretamente na superfície posterior do filme de camada inferior. Depois, um material laminado retrorreflexivo acabado foi feito unindo um filme de reforço branco ao filme gravado em um padrão celular repetitivo.

[00133] Os valores das coordenadas de cor ("x", "y") e do fator de luminância ("Y%") do material laminado retrorreflexivo acabado são mostrados na Tabela VII e estão traçados na Figura 16. A amostra 7-1 é esse material retrorreflexivo feito do filme de PC/PMMA da amostra 5-2-2. A amostra 7-2 é feita do filme de PC/PMMA da amostra 5-3-2. A amostra 7-3 é feita da amostra do filme de PMMA/PMMA.

TABELA VII

Amostra	Tipo de Material Laminado Retrorreflexivo	"x"	"y"	Y%
7-1	Material laminado retrorreflexivo acabado baseado no filme da Amostra 5-2-2	0,5206	0,4718	76,28
7-2	Material laminado retrorreflexivo	0,5280	0,4644	76,29

	vo acabado baseado no filme da Amostra 5-3-2			
7-3	Material laminado retrorreflexivo acabado baseado no filme da Amostra 5-3	0,5205	0,4454	73,00

[00134] Os valores de "x" e "y" da Tabela VII estão traçados na Figura 16 e em associação com a mesma indústria de cor amarela fluorescente do padrão do setor da Figura 14 e Figura 15. As coordenadas mostram claramente que o material laminado retrorreflexivo com cor amarela fluorescente desejável foi obtido por cada um dos filmes retrorreflexivos de duas camadas deste Exemplo.

EXEMPLO 14

[00135] Esse Exemplo demonstra a durabilidade do material laminado retrorreflexivo amarelo fluorescente feito de acordo com o Exemplo 13, no qual a camada de revestimento é policarbonato amarelo-verde fluorescente. A camada inferior era um filme acrílico laranja fluorescente. A Amostra 8-1 é a Amostra 7-2 de material laminado retrorreflexivo com uma camada de cobertura adicionada sobre o policarbonato amarelo-verde fluorescente. A camada de cobertura usada neste Exemplo era um filme acrílico de 3 mil obtível de Mitsubishi Rayon Corp. sob o nome comercial de "HBL-002".

[00136] A Amostra 8-1 foi submetida à ação atmosférica acelerada. Foi colocada em um "Weather-O-Meter" acelerado por Xenon Arc e a quantidade de desbotamento foi monitorada através de medições de cor de rotina em um colorímetro HunterLab LS-6000, configuração 0/45. Os resultados foram registrados com relação à medição de diferença de cor ΔE^* de CIELAB, comparando a medição de cor inicial, feita antes da ação atmosférica acelerada e a medição de cor em um determinado período de ação atmosférica. O ΔE^* indicado é uma medida convencional de alteração de cor. Quanto menor o ΔE^* , menor a

alteração de cor e maior a durabilidade. Os resultados desses testes de envelhecimento acelerado estão apresentados na Tabela VIII. Os resultados da ação atmosférica na Tabela VIII mostram que o material laminado retrorreflexivo fluorescente resultante tem uma durabilidade muito boa.

TABELA VIII

Amostra	Estrutura do Filme	ΔE^* da Amostra Exposta nos Períodos de Tempo Indicados (Horas)		
		500	1000	1500
8-1	HBL 002//PC/PMMA	4,26	4,07	6,94

EXEMPLO 15

[00137] Foi preparado um filme de policarbonato. O mesmo continha corante amarelo-verde fluorescente. Foram registrados dados de transmissão de luz. Os mesmos estão traçados na Figura 17 como uma curva de transmissão de luz. Observa-se que o corante amarelo-verde fluorescente absorve luz até 510 nm. Desse modo, o mesmo filtra a luz UV (definida pela faixa de 280 nm a 380 nm) e muita luz visível (definida pela faixa de 380 nm a 780 nm). Esse Exemplo ilustra que o filme de camada de revestimento amarelo-esverdeada fluorescente é um filtro de luz forte para outros filmes de cor fluorescente, inclusive aqueles dentro da camada inferior, desse modo demonstrando sua eficácia como uma camada de revestimento de acordo com a invenção. Isso também indica que a característica filtrante adicional vantajosa desse tipo de camada de revestimento permite a incorporação na camada inferior de muitos corantes fluorescentes, que, de outro modo, seriam relativamente instáveis de uma perspectiva de durabilidade de cor.

[00138] Deve ficar entendido que as modalidades da presente invenção, que foram descritas, são representativas de algumas das aplicações dos princípios da presente invenção. Podem ser feitas nume-

rosas modificações por aqueles versados na técnica, sem afastar-se do verdadeiro espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo, caracterizado pelo fato de que apresenta coloração fluorescente, pelo menos um corante fluorescente, um filme colorido de camada inferior, com pelo menos um primeiro corante, um filme colorido de camada de revestimento, com pelo menos um segundo corante, e o filme colorido de camada de revestimento recobre o filme colorido de camada inferior;

é laminado;

o filme colorido de camada inferior compreende uma matriz de polímero de camada inferior; e o filme colorido de camada de revestimento compreende uma matriz de polímero de camada de revestimento;

cada uma das ditas pelo menos um primeiro corante e pelo menos um segundo corante é um corante fluorescente, e ambos os filmes coloridos de camada inferior e de camada de revestimento são filmes fluorescentes coloridos;

o referido pelo menos um primeiro corante fluorescente é diferente do referido pelo menos um segundo corante fluorescente;

o referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento tem melhor estabilidade de cor fluorescente do que o referido filme colorido de camada inferior; e

o referido artigo tem uma coloração fluorescente escolhida diferente tanto do referido filme fluorescente colorido de camada inferior como do referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento.

2. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada inferior é uma matriz de polímero de resina acrílica; e a referida matriz de polímero de camada de revestimento foi formada a partir de uma resina de policarbonato ou uma resina acrílica.

3. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que possui coloração amarelo fluorescente, compreendendo:

a camada inferior é um filme laranja fluorescente com pelo menos um corante de imida de perileno dentro de uma matriz de polímero de resina acrílica de camada inferior;

a camada de revestimento é um filme amarelo-verde fluorescente com pelo menos um corante de benzotiazina dentro de uma matriz de polímero de camada de revestimento, a referida matriz de polímero de camada de revestimento é formada de um policarbonato;

um filme de camada de cobertura de uma resina acrílica, a referida camada de cobertura recobre a referida camada de revestimento; e

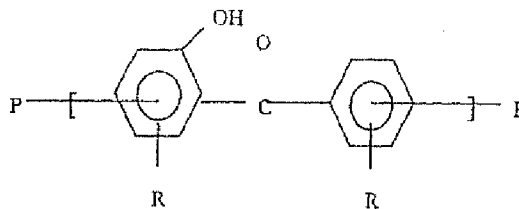
o referido artigo tem uma coloração amarela fluorescente que resulta da combinação da referida camada de revestimento amarelo-esverdeada fluorescente sobre a referida camada inferior laranja fluorescente.

4. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida camada inferior é uma matriz de polímero de resina acrílica; a referida matriz de polímero de camada de revestimento foi formada a partir de uma resina de policarbonato ou uma resina acrílica; e um filme de camada de cobertura de uma resina poliacrilato que recobre a referida camada de revestimento.

5. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

uma camada de cobertura que recobre a referida camada de revestimento, a camada de cobertura sendo um filme polimérico compreendendo uma resina polimérica, a referida resina polimérica compreendendo pelo menos um polímero, ou uma mistura do mesmo, selecionado do grupo consistindo em:

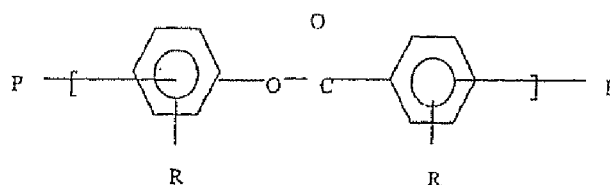
(i) polímeros com uma base polimérica, que compreende a seguinte porção repetitiva A:



A

na qual R é um substituinte não-interferente e P é o restante do polímero; e sendo que os polímeros estão aptos para absorver luz ultravioleta; e

(ii) polímeros com uma base polimérica, que compreende a seguinte porção repetitiva B:



B

na qual R é um substituinte não-interferente e P é o restante do polímero; sendo que a referida porção B é transformável na referida porção A por fotorrearranjo, sendo que o referido polímero que compreende a porção B pode ser transformado em um polímero absorvedor de luz ultravioleta, que compreende a porção A.

6. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada inferior tem uma estrutura de polímero escolhida do grupo que consiste em uma resina acrílica, um poliestireno, um cloreto de polivinila, um poliéster, um poliarilato, um copolímero de estireno-

acrilonitrila, um poliuretano e combinações e copolímeros dos mesmos.

7. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada inferior tem uma estrutura de polímero escolhida do grupo que consiste em uma resina acrílica, um poliestireno e um cloreto de polivinila, e combinações e copolímeros dos mesmos.

8. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada de revestimento tem uma estrutura de polímero escolhida do grupo que consiste em um policarbonato, uma resina acrílica, uma resina de poliariolato, e combinações e copolímeros dos mesmos.

9. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada de revestimento tem uma estrutura de polímero escolhida do grupo que consiste em um policarbonato, uma resina acrílica e combinações e copolímeros dos mesmos.

10. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada de revestimento foi formada de um policarbonato.

11. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a coloração fluorescente escolhida do artigo é escolhida do grupo que consiste em amarelo fluorescente, amarelo-verde fluorescente, laranja fluorescente, vermelho fluorescente, azul fluorescente e verde fluorescente, tal como é produzida por corantes escolhidos do grupo que consiste em benzoxantenos, benzotiazinas, perilenos, imidas de perileno, ésteres de perileno, tioxantenos, tioindigóides e combinações dos mesmos.

12. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a coloração fluorescente escolhi-

da do artigo é amarelo fluorescente.

13. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida coloração fluorescente escolhida é amarelo fluorescente, com coordenadas de cromaticidade "x" e "y", que estão limitadas pelas seguintes coordenadas de cromaticidade "x" e "y": (x = 0,479, y = 0,520), (x = 0,446, y = 0,483), (x = 0,512, y = 0,421) e (x = 0,557, y = 0,442).

14. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento tem propriedades de filtração de luz UV e luz visível.

15. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento bloqueia substancialmente luz com um comprimento de onda de 250 nm a 520 nm.

16. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento bloqueia substancialmente luz com um comprimento de onda de 280 nm a 450 nm.

17. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido segundo corante fluorescente tem um fator de luminância diurna "Y%" maior do que o referido primeiro corante.

18. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido filme de camada de revestimento é menos quebradiço do que o referido filme de camada inferior, e o referido artigo tem uma resistência a impacto maior do que a referida camada inferior.

19. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido artigo inclui elementos

retroreflexivos.

20. Artigo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a referida camada inferior está entre a referida camada de revestimento e os referidos elementos retroreflexivos, de modo que luz incidente passa através da referida camada de revestimento, depois passa para dentro da referida camada inferior, depois encontra o referido elemento retroreflexivo e retroreflete para dentro do referido filme colorido de camada inferior, e passa através do referido filme colorido de camada de revestimento e para fora do artigo.

21. Artigo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que os referidos elementos retroreflexivos estão formados na referida camada inferior.

22. Artigo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que os referidos elementos retroreflexivos são elementos microprismáticos.

23. Artigo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que os referidos elementos retroreflexivos estão dispostos para formar uma construção retroreflexiva de lente encapsulada.

24. Artigo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que os referidos elementos retroreflexivos estão dispostos para formar uma construção de lente embutida.

25. Artigo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o referido artigo é sinalização, que é apropriada para uso ao ar livre, por pelo menos três anos.

26. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que inclui, ainda, um filme polimérico de camada de cobertura recobrimdo o referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento, e em que o referido artigo é uma sinalização, que é apropriada para uso ao ar livre por pelo menos três anos e o filme de camada de revestimento e o filme de camada inferior

são combinados para obter uma coloração amarela dentro do quadro definido pelas seguintes coordenadas de cromaticidade "x" e "y": (x = 0,479, y = 0,520), (x = 0,446, y = 0,483), (x = 0,512, y = 0,421) e (x = 0,557, y = 0,442).

27. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido corante fluorescente da camada de revestimento é um corante de benzoxanteno ou um corante de benzotiazina.

28. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada inferior é uma resina acrílica, o corante fluorescente do referido filme de camada inferior compreende pelo menos um corante de imida de perileno, a referida matriz de polímero de camada de revestimento é uma resina de policarbonato e o referido corante fluorescente da camada de revestimento compreende pelo menos um corante de benzotiazina.

29. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a referida matriz de polímero de camada inferior é uma resina acrílica, o corante fluorescente do referido filme de camada inferior compreende pelo menos um corante de imida de perileno, a referida matriz de polímero de camada de revestimento é uma resina acrílica e o referido corante fluorescente da camada de revestimento compreende pelo menos um corante de benzoxanteno.

30. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que inclui, ainda, um filme polimérico de camada de cobertura, que recobre o referido filme fluorescente colorido de camada de revestimento, sendo que a referida camada de cobertura é selecionada do grupo que consiste em uma resina acrílica, um poliariolato e combinações dos mesmos.

31. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o artigo tem um valor de ΔE^* , após exposição prolongada a condições ao ar livre, que é menor tanto do que o do referido filme de camada inferior como o do referido filme de camada de revestimento.

32. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido artigo é um artigo amarelo fluorescente, a referida matriz de polímero de camada inferior é uma resina acrílica, o referido primeiro corante fluorescente compreende pelo menos um corante de imida de perileno, a referida matriz de polímero de camada de revestimento é um policarbonato e o referido segundo corante fluorescente compreende pelo menos um corante de benzotiazina.

33. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que inclui, ainda, um fotoestabilizador, escolhido do grupo que consiste em um absorvedor de UV, um componente de HALS e combinações dos mesmos, o referido fotoestabilizador está dentro de uma ou ambas da referida camada inferior e da referida camada de revestimento.

34. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido filme fluorescente colorido de camada inferior e filme fluorescente colorido de camada de revestimento são, individualmente, cada um, não apropriados para atender as exigências de durabilidade sob luz UV e os padrões de adequação de coloração para sinalização ao ar livre com a referida coloração fluorescente escolhida, enquanto o referido artigo atende as referidas exigências e padrões.

35. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que inclui, ainda, um filme de camada de cobertura de uma resina acrílica, uma resina de poliarilato ou com-

binacões ou copolímeros das mesmas, sendo que a referida camada de cobertura fornece propriedades de filtração de luz UV e a referida camada de cobertura se sobrepõe à referida camada de revestimento.

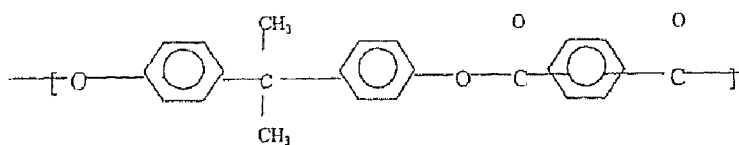
36. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido artigo é uma sinalização, que é apropriada para uso ao ar livre por pelo menos três anos, e o filme de camada de revestimento e o filme de camada inferior são combinados para obter uma coloração amarela dentro do quadro definido pelas seguintes coordenadas de cromaticidade "x" e "y": (x = 0,479, y = 0,520), (x = 0,446, y = 0,483), (x = 0,512, y = 0,421) e (x = 0,557, y = 0,442).

37. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido corante fluorescente da camada de revestimento compreende pelo menos um corante de benzoxanteno.

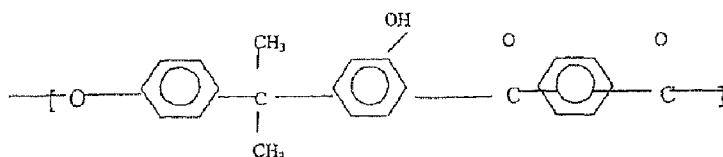
38. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o referido corante fluorescente da camada inferior compreende pelo menos um corante de imida de perileno.

39. Artigo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a referida camada de cobertura compreende uma resina de poliarilato.

40. Artigo de acordo com a reivindicação 39, caracterizado pelo fato de que a resina de poliarilato compreende pelo menos um polímero escolhido do grupo que consiste em polímeros de poliarilato que compreendem uma ou as duas das estruturas repetitivas I e II seguintes:



I



II

41. Artigo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a camada de cobertura compreende uma mistura de poliarilato e pelo menos um polímero adicional.

42. Artigo de acordo com a reivindicação 41, caracterizado pelo fato de que o polímero adicional é escolhido do grupo que consiste em policarbonato, poli(cicloexanodimetanol tereftalato), poli(cicloexanodimetanol-co-etileno tereftalato) e misturas dos mesmos.

43. Artigo de acordo com a reivindicação 42, caracterizado pelo fato de que o polímero adicional na camada de cobertura compreende policarbonato.

FIG. 1

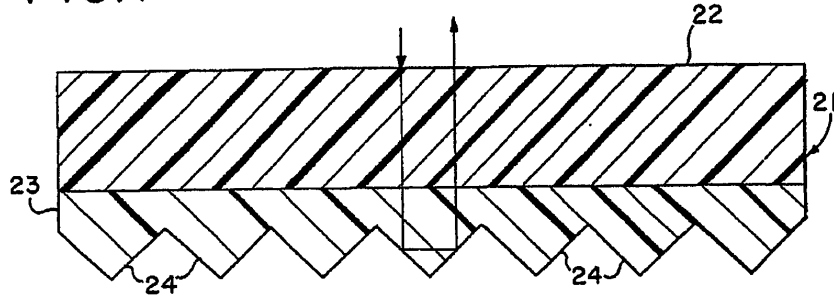


FIG. 1A

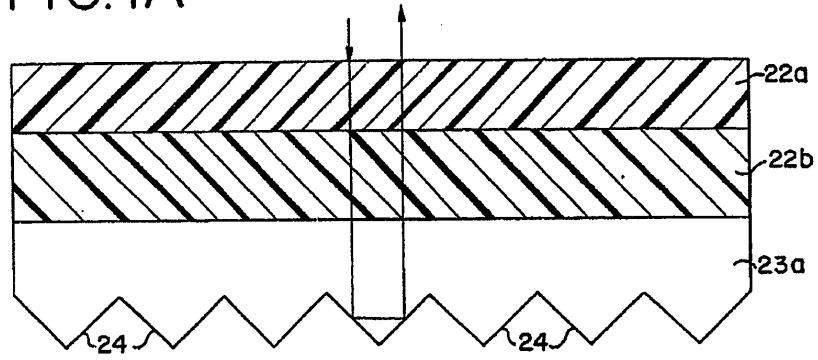


FIG. 2

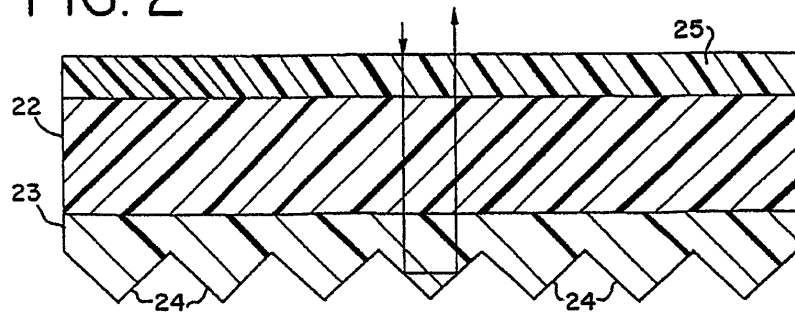


FIG. 3

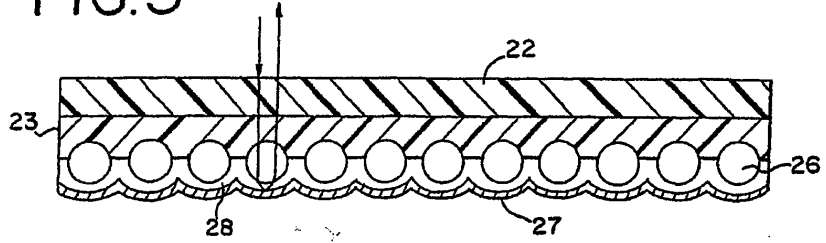


FIG. 4

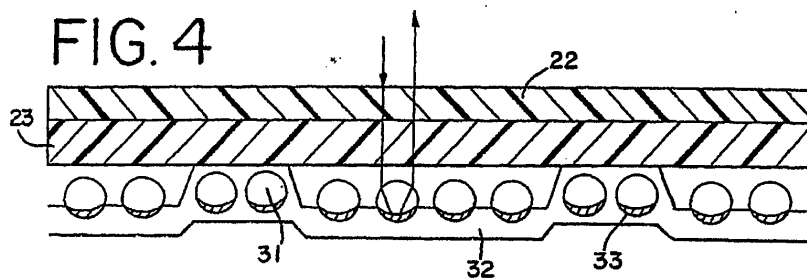


FIG. 5

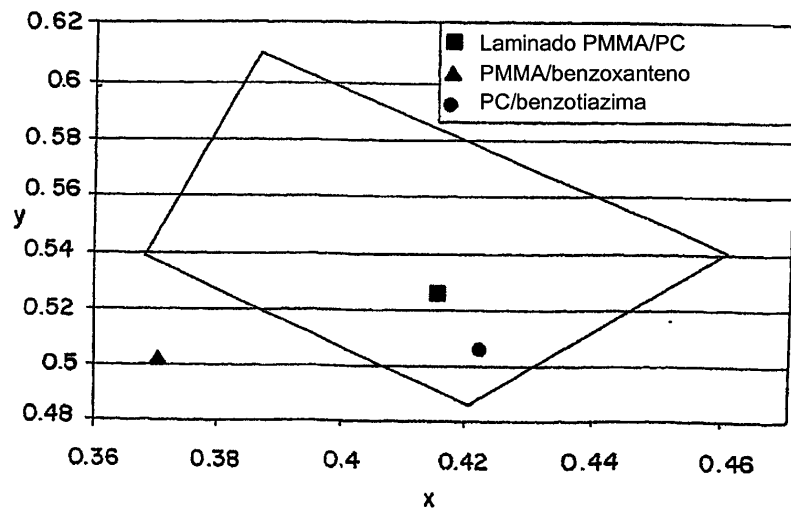


FIG. 6

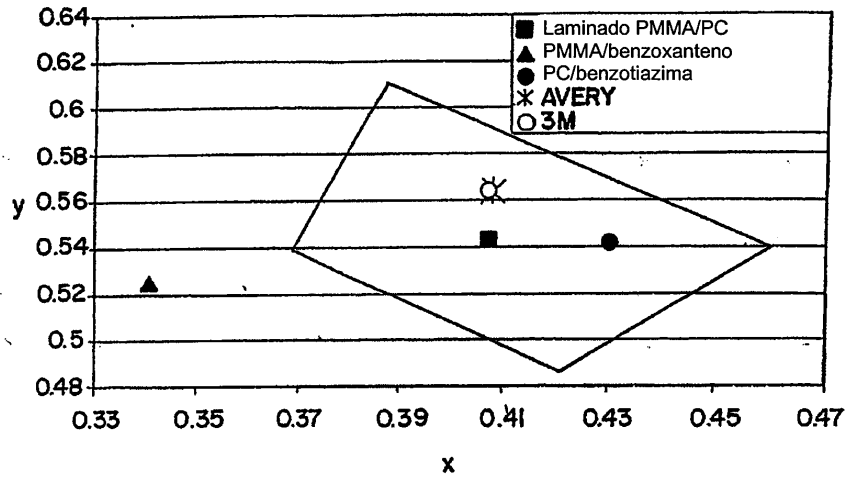


FIG. 7

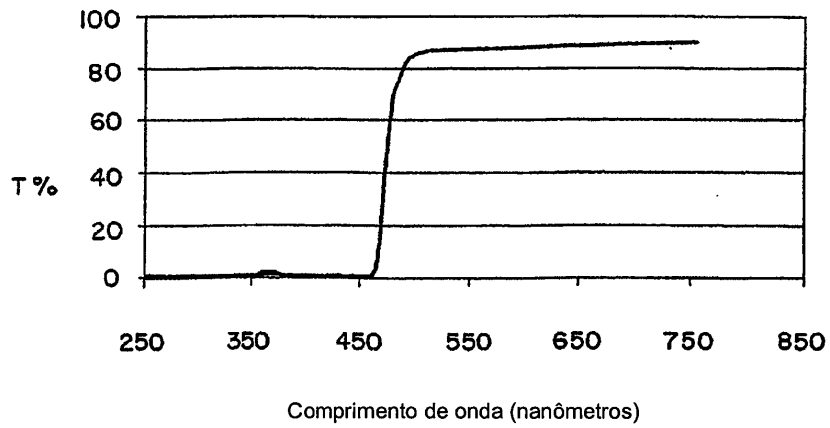


FIG. 8

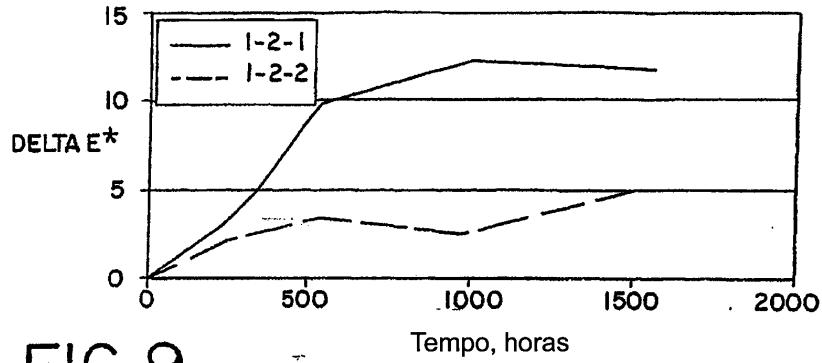


FIG. 9

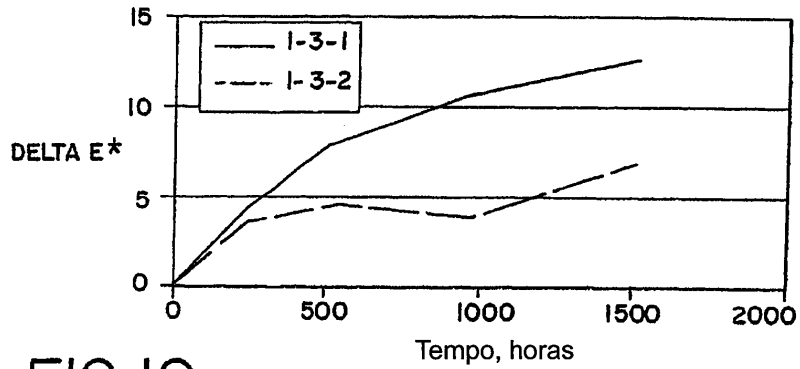


FIG. 10

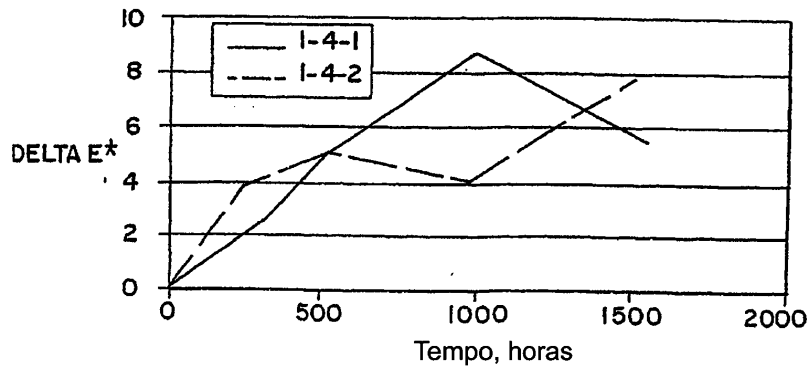


FIG. 11

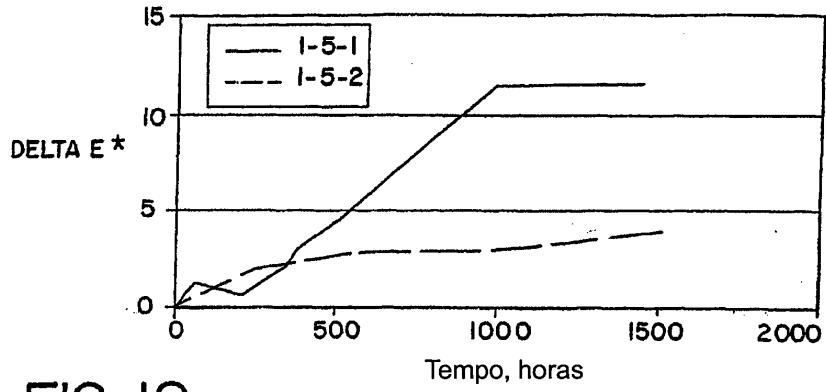


FIG. 12

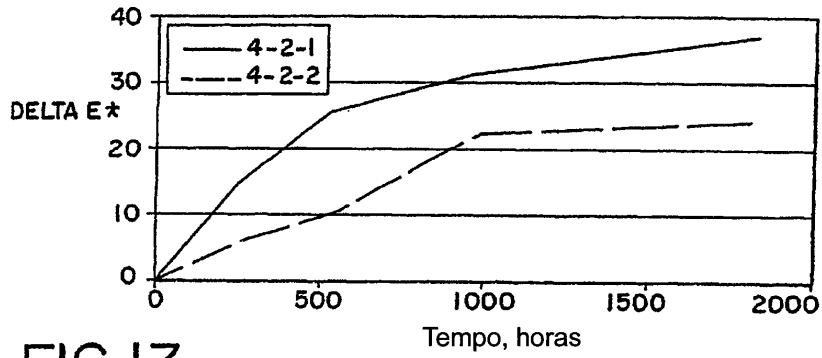


FIG. 13

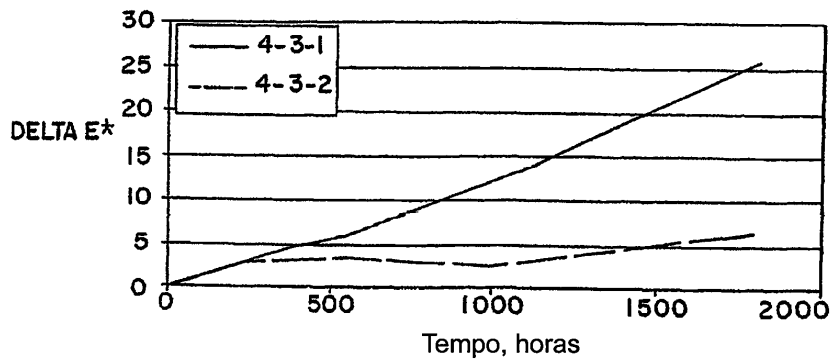


FIG. 14

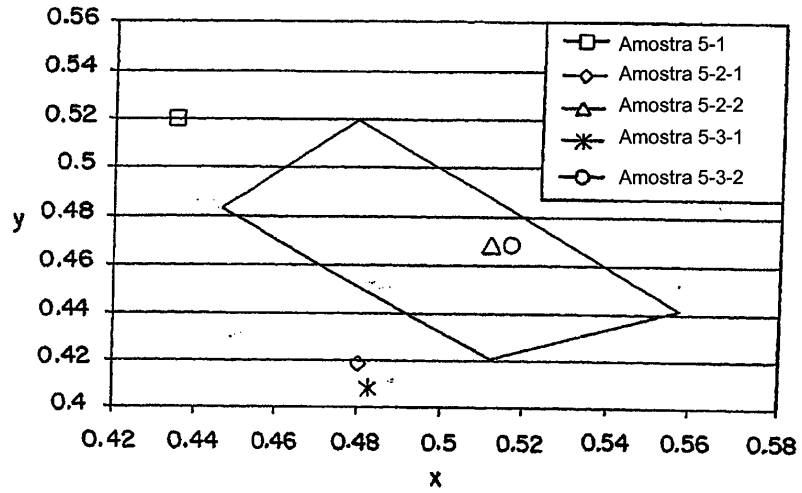


FIG. 15

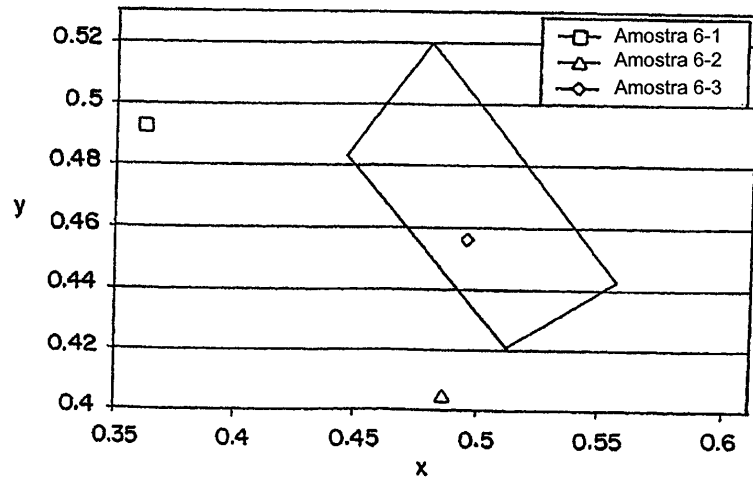


FIG.16

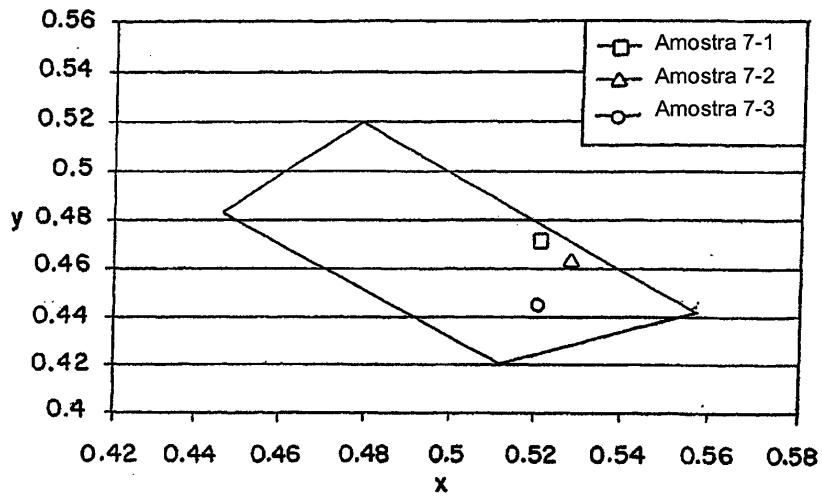
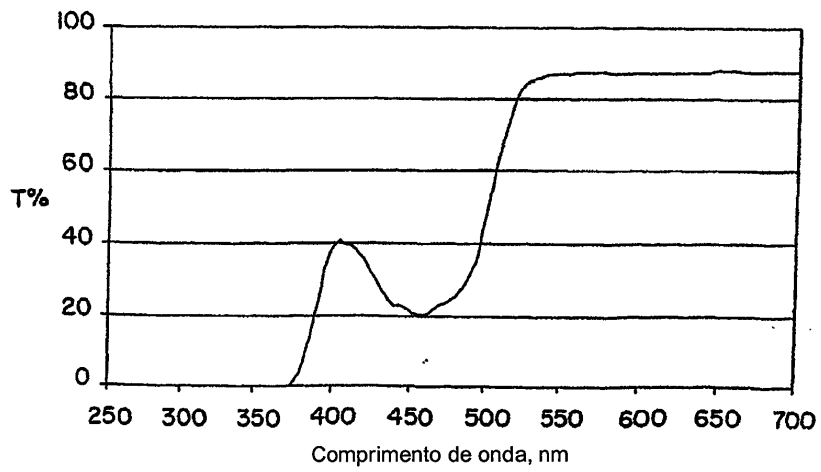


FIG.17



RESUMO

Patente de Invenção: "ARTIGO APRESENTANDO COLORAÇÃO FLUORESCENTE, PELO MENOS UM CORANTE FLUORESCENTE, UM FILME COLORIDO DE CAMADA INFERIOR, COM PELO MENOS UM PRIMEIRO CORANTE, UM FILME COLORIDO DE CAMADA DE REVESTIMENTO, COM PELO MENOS UM SEGUNDO CORANTE".

A invenção refere-se a artigos (21) com propriedades fluorescentes e que são apropriados para uso na fabricação de artigos retrorreflexivos, tal como sinalização de segurança e de informação. Os artigos (21) têm pelo menos duas camadas de filme (22, 23), cada camada de filme inclui um corante colorante. O material laminado de camadas de filme (21) múltiplas apresentam excelente resistência à ação atmosférica e durabilidade de cor geral, enquanto também apresentam propriedades de cromaticidade ditada por padrões da indústria para uma coloração específica. Também é indicado um método para preparar os artigos (21). Em uma aplicação específica, os artigos incorporam propriedades retrorreflexivas e são sinais amarelos fluorescentes.