



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004134736/04, 09.04.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.04.2003

(30) Конвенционный приоритет:
30.04.2002 (пп.1-37) US 10/135,537

(43) Дата публикации заявки: 10.05.2005

(45) Опубликовано: 20.05.2007 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: GB 2300596 A, 13.11.1996. RU 2101779
C1, 10.01.1998. RU 2063057 C1, 27.06.1996. US
5005873 A, 09.04.1991.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
30.11.2004

(86) Заявка РСТ:
US 03/10841 (09.04.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/093006 (13.11.2003)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ВЕЙ Гуанг-Ксюе (US),
БУОНИ Дрю Дж. (US),
ДОКУС Кимберли А. (US)

(73) Патентообладатель(и):

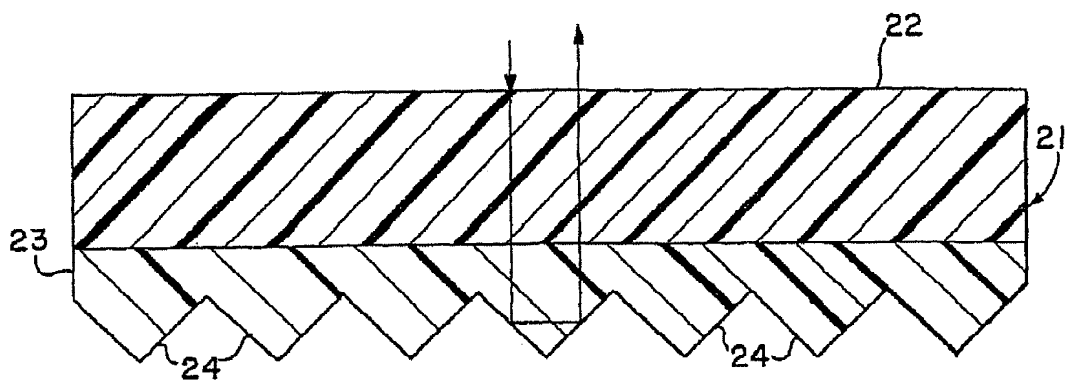
ЭВЕРИ ДЭННИСОН КОРПОРЕЙШН (US)

(54) ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ ИЗДЕЛИЯ, ИМЕЮЩИЕ МНОЖЕСТВО ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным многослойным, флуоресцентно окрашенным изделиям, пригодным для широкого использования в целях распространения видимой информации. Описываются листовые изделия, обладающие свойствами флуоресценции. Изделия имеют два пленочных слоя, по меньшей мере, каждый пленочный слой содержит флуоресцентный краситель в полимерной матрице. При этом окрашенная пленка верхнего слоя обладает более высокой устойчивостью к УФ-излучению, чем окрашенная пленка подслоя, а указанное изделие имеет заданную флуоресцентную окраску, отличающуюся как от окраски указанной окрашенной флуоресцентной пленки подслоя, так и

от окраски указанной окрашенной флуоресцентной пленки верхнего слоя. Описывается также способ изготовления таких изделий. Изделия могут содержать световозвращающие элементы, которые позволяют использовать их в качестве предупреждающих знаков, таких как знаки пешеходных переходов и знаки, обозначающие зону школ, имеющие флуоресцентный желто-зеленый цвет. Многослойный пленочный листовый материал обладает устойчивостью к воздействию погодных условий, долговечностью цвета и одновременно показателями цветности, определяемыми промышленными стандартами для конкретных условий. 2 н. и 35 з.п. ф-лы, 3 табл., 13 ил.



ФИГ.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)**B32B 27/20** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004134736/04, 09.04.2003**(24) Effective date for property rights: **09.04.2003**(30) Priority:
30.04.2002 (cl.1-37) US 10/135,537(43) Application published: **10.05.2005**(45) Date of publication: **20.05.2007 Bull. 14**(85) Commencement of national phase: **30.11.2004**(86) PCT application:
US 03/10841 (09.04.2003)(87) PCT publication:
WO 03/093006 (13.11.2003)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**VEJ Guang-Ksue (US),
BUONI Drju Dzh. (US),
DOKUS Kimberli A. (US)**

(73) Proprietor(s):

EhVERI DEHNNISON KORPOREJShN (US)

(54) **FLUORESCENT ARTICLES HAVING MULTIPLE FILM LAYERS**

(57) Abstract:

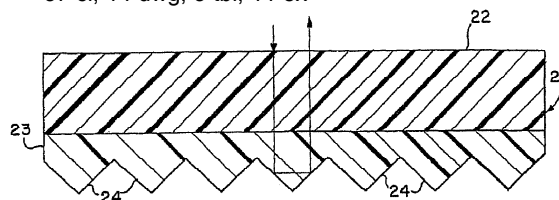
FIELD: polymer material.

SUBSTANCE: invention relates to polymeric multilayer fluorescently stained particles widely applicable for distribution of visible information and provides sheet-shaped fluorescence-emitting articles. These have at least two film layers, each of which contains fluorescent dye in polymer matrix. Stained film of the upper layer is characterized by higher resistance to UV emission than stained sublayer film, and article itself has specified fluorescent coloration differing both from coloration of said stained fluorescent sublayer film and from coloration of said stained fluorescent upper layer. Manufacturing process for such articles is also described. Articles may

optionally contain light-returning elements suitable as warning signs such as pedestrian crossing signs and signs indicating school zones, which emit fluorescent yellow color.

EFFECT: ensured resistance to weather conditions, increased color durability, and improved coloration characteristics regulated by industrial standards for particular conditions.

37 cl, 14 dwg, 3 tbl, 11 ex

**ФИГ.1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение в целом относится к полимерам, содержащим флуоресцирующие пигменты. Более конкретно, настоящее изобретение относится к изделиям, обладающим флуоресцентными свойствами и состоящим из множества слоев, которые совместно обладают важными свойствами. Такие свойства обеспечивают требуемую яркость и цветность, обладающие прекрасной стойкостью к воздействию погодных условий и/или общей стойкостью цвета.

Описание предшествующего уровня техники

Изделия, в которых флуоресцентные красители внедрены в полимерные матрицы, широко известны и применяются для решения различных задач, включая изготовление вывесок, номерных знаков автомобилей, дорожных знаков и пр., где хорошая видимость требуется по ряду причин, включая, правила техники безопасности, необходимость распространения информации, необходимость хорошей видимости, необходимость подачи визуальных сигналов и необходимость в быстром обнаружении. В некоторых случаях важно выполнять требования определенных стандартов на цвет и/или на надежность.

Часто такие полимерные системы, содержащие флуоресцирующие пигменты, структурированы в форме листов, обладающих свойствами свечения. Пленки такого типа, содержащие флуоресцирующие пигменты, особенно пригодны для решения таких задач, где основной функцией изделия является подача сигналов. Обычно они имеют форму знаков, приобретающих дополнительные преимущества за счет своей флуоресценции. Известны дорожные и информационные знаки, содержащие листовый материал, в котором имеются флуоресцирующие пигменты, которые улучшают видимость знаков. К ним относятся различные дорожные знаки для разных видов транспорта, изделия визуальной сигнализации, обеспечивающие безопасность дорожного движения, отражатели, дорожные маркеры, автомагистральные маркеры, уличные вывески и прочие изделия, которые могут приобрести дополнительную полезность за счет улучшенной видимости. Определенные виды таких знаков требуют повышенной износостойкости, что является серьезной проблемой, поскольку большинство флуоресцирующих пигментов быстро разлагаются под воздействием ультрафиолетового излучения. Некоторые из таких изделий обладают световозвращающими свойствами.

Со временем, в области световозвращающих изделий возникло несколько направлений. В общих чертах, существует три основных типа световозвращающих пленок, применяемых в области обустройства дорог, а именно пленки с защищенными линзами, пленки с герметизированными линзами и пленки с призмами. Патент США № 2407680 (Palmquist) иллюстрирует так называемые пленочные световозвращающие изделия с защищенными линзами. Известно, что изделия такого типа делятся на три сорта: строительные, бытовые и суперстроительные - и при угле падения -4° , и при угле отражения $0,2^\circ$ имеют типичный коэффициент световозвращения $50-160 \text{ кд/люкс/м}^2$ для белой пленки, в зависимости от конкретного изделия.

В патенте США № 3190178 (McKenzie) в общем виде иллюстрируются так называемые световозвращающие изделия с герметизированными линзами. К ним относятся пленки с внедренными в полимер шариками, которые иногда называют "изделия высокой яркости". Для белых пленок типичный коэффициент световозвращения составляет приблизительно 300 кд/люкс/м^2 .

Третья общая категория световозвращающих пленок содержит оптические элементы, имеющие форму микропризм, которые обеспечивают исключительную отражающую способность, обычно составляющую от 400 до 1600 кд/люкс/м^2 , в зависимости от конструкции конкретного изделия и геометрии уголкового отражателя.

Световозвращающие листовые материалы с уголковыми отражателями описаны в патентах США № 3684348 (Rowland), 4588258 (Hoopman), 5605761 (Burns) и 6110566 (White). В таких публикациях, как патенты США № 3810804 (Rowland) и 4601861 и 4486363 (Pricone), показан способ изготовления изделий такого типа. Следует отметить, что к этой области относятся световозвращающие листовые материалы, посредством которых

термопластичные материалы подвергаются операции тиснения для получения призматических листовых материалов. Настоящее изобретение находит применение в изделиях, имеющих эти основные конструкции, обеспечивающие световозвращение.

В других источниках описано применение слоя, защищающего от ультрафиолетового (УФ) излучения, который расположен поверх или перед флуоресцентным слоем. К таким источникам относятся патентная публикация Японии № 2-16042 (заявка № 63-165914) Koshiji, публикации PCT № WO99/48961 и WO00/47407 (Phillips) и патент США № 5387458 (Pavelka). В японской публикации указано, что для защиты флуоресцентного листового материала можно использовать УФ-присадки. Публикации PCT относятся к флуоресцентной поливинилхлоридной (ПВХ) пленке со слоем, экранирующим от УФ-излучения, имеющим УФ-присадки, который экранирует излучение с длиной волны 425 нм и ниже. В патенте США № 5387458 говорится об использовании слоя, экранирующего УФ-излучение, на пленке из выбранных полимеров, содержащей выбранные флуоресцентные красители.

Известны другие способы повышения долговечности флуоресцентных цветов с использованием пространственно затрудненных аминовых светостабилизаторов (HALS - hindered amine light stabilizer). К источникам в этой области относятся патенты США № 5605761 (Burns) и 6110566 (White). Первый из них предлагает комбинацию конкретных флуоресцентных красителей и HALS в поликарбонатной матрице. Последний предлагает HALS с низкой молекулярной массой и тиоксантоновый краситель в не содержащем растворителя ПВХ.

Все указанные патенты, источники и патентные публикации включены в настоящее описание в качестве ссылок.

В определенной степени во всех этих источниках признается, что придание световозвращающим знакам свойства флуоресценции позволяет улучшить их видимость в большинстве условий освещения. Отличительный яркий цвет и/или характеристики свечения флуоресцентного материала привлекают взгляд к светящемуся знаку или другому изделию. Например, изделия, предназначенные для наружных вывесок и окрашенные флуоресцирующими пигментами, имеют повышенный визуальный контраст, что делает эти материалы более заметными, чем материалы с несветящимися цветами. Если такие вывески предназначены для использования вне помещений, возникают два основных препятствия. Одно из них - долговечность при наружном использовании, а второе - доступность конкретных цветов.

Обычная практика повышения долговечности изделий, предназначенных для наружного использования, заключается в применении слоя, экранирующего УФ-излучение, например такого, который описан в указанных выше источниках, в попытке защитить базовый слой флуоресцентной полимерной матрицы. Традиционно такой слой, экранирующий УФ-излучение, изготавливают, растворяя составы, поглощающие УФ-излучение, в прозрачной полимерной матрице. Известны флуоресцентные изделия, состоящие из слоя, экранирующего УФ-излучение, нанесенного перед флуоресцентным цветным слоем. Слой, экранирующий УФ-излучение, предназначен для поглощения определенного диапазона длин волн ультрафиолетового диапазона. Ультрафиолетовое излучение имеет длину волн от 290 до 380 нм. Некоторые источники предлагают захватывать некоторую область видимого спектра, например до около 400 или 410 нм и ниже. Часто при таких подходах не учитывается и/или не решается проблема потенциального взаимодействия между веществом, поглощающим УФ-излучение в экранирующем слое, и флуоресцентным красителем в подлежащем цветном слое.

Большинство флуоресцентных пигментов имеют слабую стабильность под воздействием УФ-излучения. В некоторых случаях выцветание флуоресцентного листового материала под воздействием ультрафиолета резко сокращает полезный срок службы таких изделий, как флуоресцентные дорожные знаки и указатели. Несмотря на то, что экранирование ультрафиолета направлено на решение проблемы долговечности изделий при наружном применении, могут возникнуть несколько трудностей. Одной из них является возможность постепенного выщелачивания или диффузии или миграции веществ, поглощающих

ультрафиолет из таких экранирующих слоев в подлежащий флуоресцентный слой. Такая диффузия в определенных случаях может ускорить выцветание флуоресцентного пигмента.

В таких источниках, как патент США № 5605761 (Burns) и 6110566 (White),

5 предлагаются флуоресцентные пленочные изделия, которые не обязательно содержат отдельный слой, экранирующий УФ-излучение. В этих источниках говорится о типичных конкретных комбинациях полимеров и флуоресцентных красителей, часто совместно с материалами HALS, в одной и той же пленке. В частности, в первом патенте раскрываются флуоресцентные изделия, содержащие флуоресцентный краситель и HALS внутри
10 поликарбонатной матрицы. В последнем патенте говорится, что комбинация флуоресцентного тиоксантенового красителя и материала HALS в матрице из не содержащего растворителя ПВХ повышает светостойкость флуоресцентных цветов в этой системе ПВХ.

Акриловые полимеры имеют преимущества по сравнению с такими полимерами, как
15 поликарбонат. Типичным в этом отношении является полиметилметакрилат (ПММА). По сравнению с другими полимерами, например с поликарбонатом, такие акрилаты недороги, проще в обработке и менее подвержены деградации под воздействием УФ-излучения. Например, через несколько лет нахождения вне помещения поликарбонат может затуманиться и/или пожелтеть. Акрилаты, однако, могут выдерживать такие погодные
20 условия существенно дольше, прежде чем появятся такие дефекты.

В некоторых источниках указано, что акриловые полимеры не пригодны для внедрения флуоресцентных красителей. Например, в патенте США № 5387458 (Pavelka) описаны флуоресцентные изделия, содержащие флуоресцентные красители, диспергированные в различных полимерных матрицах. Там указано, что долговечность свечения
25 флуоресцентных красителей в ПММА невелика даже при применении листового материала, экранирующего УФ-излучение. В патенте США № 5605761 (Burns) раскрываются флуоресцентные изделия, содержащие конкретные флуоресцентные красители и состав HALS как в поликарбонате, так и в ПММА. В этом патенте указано, что введение вещества HALS в поликарбонатную матрицу существенно повышает
30 долговечность свечения конечных изделий, но не оказывает такого же эффекта на ПММА. В подобных источниках делается вывод, что ПММА не пригоден для полимерной матрицы для флуоресцентных красителей, поскольку изделия на основе такого акрила не обладают хорошей долговечностью свечения при длительном нахождении вне помещений.

На текущем этапе развития этой области техники, несмотря на то, что флуоресцентные
35 акриловые изделия обладают некоторыми перспективами, вопросы, относящиеся к стабилизации цвета и/или стабилизации свечения под воздействием ультрафиолетового излучения, представляют существенную проблему. В идеале, если можно найти решение, не требующее использования на изделии отдельного слоя, экранирующего и/или поглощающего ультрафиолет, такое решение будет тем более важным и ценным. Решение
40 этих проблем особенно важно для изделий, предназначенных для использования вне помещений и подвергающихся длительному воздействию солнечного света.

Обращаясь теперь к проблеме создания изделий, отвечающих требованиям стандартов, нормативов или пожеланий в отношении цветности, вопросы цветности являются труднопреодолимой проблемой для поставщиков флуоресцентных изделий, особенно
45 таких, которые должны быть очень долговечными. Это относится и к государственным нормативам, относящимся к расцветке, и к отраслевым стандартам.

В этом отношении здесь считается, что существуют три основных подхода к получению требуемого флуоресцентного цвета в типичном случае, когда данный набор доступных флуоресцентных красителей не обеспечивают нужный флуоресцентный цвет. Один подход
50 заключается в регулировании вводимого количества пигмента. Часто такое решение просто неадекватно.

Второй подход заключается в смешивании множества флуоресцентных красителей. Такой подход влечет серьезные проблемы совместимости как между самими красителями,

так и между одним или обоими красителями и полимерной матрицей, в которой они размещены. Проблемой остается и устойчивость к выцветанию. Разные красители имеют разную совместимость с разными полимерами из-за различий между химическими структурами. Долговечность данного флуоресцентного пигмента различна в разных полимерных матрицах. Один пигмент может оказывать вредное влияние на другой в полимерной матрице. Кроме того, один и тот же краситель может иметь разную устойчивость к выцветанию в разных полимерных матрицах.

Третьим возможным подходом является введение в полимерную матрицу смеси нефлуоресцентного красителя с флуоресцентным красителем. Те проблемы, которые выше были отмечены для смесей нескольких флуоресцентных красителей в полимерной матрице, остаются актуальными и для этого подхода. Эти проблемы могут стать еще более острыми из-за больших химических различий между флуоресцентным красителем и нефлуоресцентным красителем. Кроме того, есть шанс, что нефлуоресцентный краситель может ухудшить свечение флуоресцентного красителя, что резко понизит яркость листового материала. Нефлуоресцентный краситель может погасить общее свечение флуоресцентного красителя.

Соответственно, современное состояние этой области техники нуждается в решении этой проблемы окраски. Обычно поставщик таких изделий не имеет возможности решить проблему окраски, диктуя свои решения в области цвета. Обычно окраску заказывает пользователь, а доступность цветных красителей ограничивается поставщиками красителей.

Очевидно, что попытка решить обе основные проблемы устойчивости к выцветанию и окраски в одном и том же изделии приводит к увеличению трудностей, связанных с этими проблемами. Тем не менее, решение этих проблем будет тем более ценным, когда обе эти проблемы будут решены в одном и том же изделии.

Краткое описание изобретения

Согласно настоящему изобретению предлагаются изделия, которые имеют флуоресцентную окраску, которой можно манипулировать для получения заданного цвета, и которые в то же время являются устойчивыми к выцветанию, особенно под воздействием ультрафиолетового излучения. В изобретении используется принцип многослойности. Берутся по меньшей мере два слоя, например, пленки, одна поверх другой. Каждая содержит краситель или пигмент. Для многих применений каждый из множества слоев содержит флуоресцентный краситель. Один из слоев содержит полимер, обладающий высокой стойкостью и долговечностью под воздействием ультрафиолетового излучения, например акрилат или полиакрилат. Предпочтительно, этот слой расположен поверх другого слоя, то есть этот первый слой расположен между вторым слоем и средой или источником ультрафиолетового излучения. С точки зрения окружающей среды окраска, создаваемая комбинированными окрашенными слоями, обеспечивает цветовые параметры, необходимые для получения заданного цвета, диктуемого конкретным стандартом.

Задачей настоящего изобретения является создание изделий или предметов, которые обладают светостойкостью к ультрафиолету и имеют требуемую окраску, а также способа изготовления таких изделий или предметов.

Одним объектом настоящего изобретения являются изделия с улучшенной флуоресцентной окраской, которые обладают требуемыми значениями цвета, обладая при этом свойствами долговечности, которые очень хорошо позволяют использовать предмет вне помещений, в разных погодных условиях.

Другим объектом настоящего изобретения является улучшенное изделие и способ, которые включают применение множества пленочных слоев, пригодных для использования в качестве флуоресцентного ламината для световозвращающего листового материала для различного применения.

Другим объектом настоящего изобретения является улучшенный флуоресцентный окрашенный световозвращающий листовый материал, пригодный для использования при производстве дорожных знаков и указателей.

Другим объектом настоящего изобретения является возможность создания светостойкого флуоресцентного желто-зеленого световозвращающего листового материала для знаков, предупреждающих о пешеходных переходах, и знаков пересечения зоны школ и т.п., которые обладают окраской, желательной для знаков такого типа.

5 Другим объектом настоящего изобретения является создание подхода для использования устойчивых к воздействию погодных условий полимеров, таких как акриловые полимерные матрицы, в флуоресцентной системе, которая является и светостойкой и достаточно прочной для продолжительного использования в неблагоприятных условиях окружающей среды, например в таких, которым подвержены

10 знаки, предназначенные для использования вне помещений.

Другим объектом настоящего изобретения являются изделия, которые состоят из множества слоев, каждый из которых не пригоден, но совместно они пригодны для создания светостойкого и правильно раскрашенного изделия.

15 Другим объектом настоящего изобретения является двойная пленка, обладающая флуоресцентной раскраской, для световозвращающих листовых материалов, имеющих необходимую долговечность и цвет, когда два листа соединены, но не когда они используются отдельно.

Другим объектом настоящего изобретения является двойная пленка, имеющая флуоресцентный желто-зеленый цвет для световозвращающего листового материала, 20 имеющего необходимую долговечность и окраску, когда два листа соединены, но не когда они используются отдельно.

Другие объекты, цели и преимущества настоящего изобретения будут понятны из нижеследующего описания предпочтительных вариантов его реализации со ссылками на прилагаемые чертежи, где:

25 Краткое описание чертежей

Фиг.1 - поперечное сечение флуоресцентного листового материала, имеющего множество цветных пленочных слоев, показывающее верхний слой, содержащий флуоресцентный краситель и подслой, имеющий пигмент и сформированные в этом слое микропризматические световозвращающие элементы;

30 Фиг.1А - поперечное сечение флуоресцентного листового материала, имеющего множество цветных пленочных слоев на прозрачных микропризматических световозвращающих элементах;

Фиг.2 - поперечное сечение флуоресцентного листового материала, имеющего множество пленочных слоев и содержащего внешний дополнительный защитный слой;

35 Фиг.3 - поперечное сечение световозвращающего листового материала с вложенными линзами по настоящему изобретению, где флуоресцентный листовый материал, имеющий множество пленочных слоев, размещен над структурой вложенных линз;

Фиг.4 - поперечное сечение световозвращающего листового материала с герметизированными линзами по настоящему изобретению, где флуоресцентный листовый 40 материал, имеющий множество пленочных слоев, размещен над структурой герметизированных линз;

Фиг.5 - кривая величин цветности "х" и "у" по стандартной колориметрической системе CIE 1931 для пленочных структур в отношении наложения заданных величин флуоресцентного желто-зеленого цвета;

45 Фиг. 6 - кривая величин цветности "х" и "у" по стандартной колориметрической системе CIE 1931 для разных типов световозвращающего листового материала в отношении наложения заданных величин флуоресцентного желто-зеленого цвета;

Фиг.7 - кривая светопропускания, иллюстрирующая эффект блокирования света компонентом пленки по настоящему изобретению;

50 Фиг.8 - график цветового сдвига в зависимости от времени ускоренного или искусственного испытания на погодостойкость, иллюстрирующий различные эффекты воздействия для конкретной пленки и для этой же пленки с наложением флуоресцентной полимерной матрицы;

Фиг.9 - график цветового сдвига в зависимости от времени ускоренного или искусственного испытания на погодостойкость, иллюстрирующий различные эффекты воздействия для конкретной пленки и для этой же пленки с наложением флуоресцентной полимерной матрицы, при этом подлежащая пленка содержит поглотитель ультрафиолета;

5 Фиг.10 - график цветового сдвига в зависимости от времени ускоренного или искусственного старения, иллюстрирующий различные эффекты воздействия для конкретной пленки и для этой же пленки с наложением флуоресцентной полимерной матрицы, при этом подлежащая пленка содержит поглотитель ультрафиолета и компонент HALS;

10 Фиг.11 - график цветового сдвига в зависимости от времени ускоренного или искусственного старения, иллюстрирующий различные эффекты воздействия для конкретной пленки и для этой же пленки с наложением флуоресцентной полимерной матрицы, при этом подлежащая пленка содержит компонент HALS;

15 Фиг.12 - график цветового сдвига в зависимости от времени ускоренного или искусственного старения для однослойной желто-зеленой флуоресцентной акриловой пленки и для листового материала, содержащего такую пленку в качестве верхнего слоя на полимерной матрице, содержащей оранжевый краситель, и

20 Фиг.13 - график цветового сдвига в зависимости от времени ускоренного или искусственного старения для однослойной желто-зеленой флуоресцентной акриловой пленки и для листового материала, содержащего такую пленку в качестве верхнего слоя на полимерной матрице, содержащей оранжевый краситель, отличающийся от красителя по фиг.12.

Описание предпочтительных вариантов

Настоящее изобретение относится к флуоресцентным листовым материалам, имеющим 25 множество пленочных слоев, которые обеспечивают улучшенную светостойкость и заданные параметры флуоресцентной окраски. На чертежах показаны различные варианты настоящего изобретения. В каждом случае полимер верхнего слоя, содержащий флуоресцентный краситель, комбинируется с подслоем в форме полимерной матрицы, имеющей атрибуты цвета, которые комбинируются с верхним слоем для получения 30 заданного цвета и повышенную светостойкость.

На фиг.1 показан многослойный пленочный листовый материал, в целом обозначенный позицией 21. Этот листовый материал воплощен в световозвращающей форме. Показаны верхний слой 22 и подслой 23. Каждый слой содержит краситель, предпочтительно, флуоресцентный краситель. В этом варианте сам окрашенный подслой 23 имеет 35 световозвращающие элементы.

В других вариантах световозвращающие элементы, подобные тем, которые показаны в этом варианте, могут быть неокрашенными или прозрачными. Например, на фиг.1А имеется световозвращающий слой 23а, выполненный из прозрачного полимера, пригодного для тиснения или формирования угловых отражателей. При такой 40 конструкции множество слоев окрашенного полимера образуют отдельный верхний слой 22а и подслой 22b, которые не имеют никаких отражательных элементов.

Подслой 23 или слой 23а имеет множество микропризматических световозвращающих элементов, размещенных на нижней поверхности этого слоя. Эти световозвращающие элементы известны и описаны в таких источниках, как патенты США № 4588258 (Hoopman) 45 и № 4775219 (Appledorn). Такую призматическую конструкцию можно изготавливать, например, по патентам США № 3810804 (Rowland) и №№ 4486363 и 4601861 (Pricone). Для формирования микропризматических элементов 24 на подслое 23 или в слое 23а можно использовать любые подходящие процессы и оборудование или их можно внедрять в этот слой иным способом.

50 Свойство световозвращения, создаваемое этими микропризматическими элементами 24, показано стрелками на фиг.1 и 1А. Для упрощения показаны только две размерности этого трехмерного отражения. Эта упрощенная иллюстрация светового потока показывает падающий луч, дважды отраженный изделием для создания параллельного отраженного

луча.

На фиг.2 показана аналогичная световозвращающая многослойная пленка. В этом варианте добавлен верхний или закрывающий слой 25. Он добавляется в тех случаях, если необходимо повысить устойчивость к появлению царапин, защиту от граффити и/или экранирование ультрафиолета. В общем этот закрывающий слой 25 имеет обычный состав и способ применения. Такой верхний или закрывающий слой может выбираться так, чтобы он имел свойства, необходимые для лицевой поверхности знака или подобного изделия, например сопротивление к запотеванию и/или простота печати.

Обычно слои ламинируют друг с другом, например, теплом и/или под давлением на обычном оборудовании. В зависимости от конкретных потребностей или пожеланий к многослойному пленочному листовому материалу между слоями могут присутствовать дополнительные связующие слои. В зависимости от конкретной конструкции или потребностей конечного пользователя можно использовать ламинирующий клей. При использовании таких связующих слоев или слоя, они должны выбираться так, чтобы не очень мешать тем свойствам, на достижение которых направлено многослойное флуоресцентное изделие по настоящему изобретению.

На поверхности одного или более слоев могут быть заранее нанесены необходимые обозначения так, чтобы готовый ламинат или готовая многослойная структура имела необходимые обозначения на внутренней поверхности, как раскрыто в патентах США №№ 5213872 и 5310436. Специалистам в области световозвращающих листовых материалов очевидны и другие подобные изменения или другие альтернативные конструктивные варианты, которые могут применяться к изделиям по настоящему изобретению.

Один такой другой вариант конструкции показан на фиг.3. Здесь показано, как настоящее изобретение может быть применено к световозвращающему листовому материалу, содержащему вложенные линзы. Световозвращающие листовые материалы с вложенными линзами известны, в частности, из патента США № 2407680 (Palmquist). Эта технология позволяет использовать линзы, например стеклянные микросферы, внедренные в структуру листового материала с плоской прозрачной покрывающей пленкой. В варианте по фиг.3 стеклянные микросферы 26 внедрены в подслой 23. В соответствии с известными способами имеется зеркально отражающий слой 27, который может наноситься напылением алюминия в вакууме. Световозвращающий характер такой структуры с вложенными линзами проиллюстрирован упрощенной двухмерной схемой светового потока, обозначенного стрелками, который проходит сквозь верхний слой 22, подслой 23, в микросферы и сквозь них, в атмосферу 28 и сквозь нее и обратно.

Можно также ламинировать друг с другом верхний слой 22 и подслой 23 и использовать прозрачный клеевой слой (не показан) для соединения шариков 26 и подслоя. В этом случае шарики внедряются в клей так же, как подслой 23 удерживает вершины шариков на фиг.3.

На фиг.4 показано, как настоящее изобретение может быть использовано в световозвращающем изделии с герметизированными линзами. Световозвращающие свойства и конструкция листового материала с герметизированными линзами хорошо известны. Монослой линз, таких как стеклянные микросферы, частично внедряют в связывающий слой и пленки склеивают со связывающим слоем так, что линзы оказываются инкапсулированы в герметично закрытых ячейках. В показанном варианте стеклянные микросферы 31 внедрены в связывающий слой 32. Подслой 23 крепится герметично к связывающему слою для герметизации линз. Линзы 31, показанные на чертеже, имеют свои собственные отражающие поверхности 33 для обеспечения отражения в направлении, показанном стрелками на фиг.4.

Флуоресцентное изделие по настоящему изобретению содержит множество полимерных матриц. Флуоресцентный краситель присутствует в одном из слоев или в обоих слоях - в верхнем слое и в подслое. Предпочтительно, флуоресцентный краситель присутствует в полимерной матрице верхнего слоя 22 и в полимерной матрице подслоя 23. В типичном изделии в каждом отдельном слое присутствует разный краситель. Это обеспечивает

наличие важного признака настоящего изобретения, согласно которому получают многослойную пленку, обладающую флуоресцентным цветом, необходимым для конкретной задачи без необходимости физического размещения красителей в одной и той же матрице.

5 Полимеры матрицы могут быть разными. К примерам относятся поликарбонаты, сложные полиэфиры, полистиролы, стиролакрилонитриловые сополимеры, полиуретаны, поливинилхлорид, полимеры, сформированные из акриловой смолы, полиарилаты, сополиэфиркарбонаты, их сополимеры и их комбинации. Верхний слой и подслой могут
10 к атмосферным условиям полимер, включающий акриловые полимеры, полиарилаты, сополиэфиркарбонаты и их сополимеры и их комбинации.

В предпочтительном аспекте изобретения полимер верхнего слоя образуется из акриловой смолы. Подслой не требует особой стойкости к воздействию погодных условий и может относиться к типу, требующему защиты от погоды в более суровых условиях.

15 Предпочтительным полимером подслоя является поликарбонат. Помимо создания структуры матрицы для верхнего слоя акриловые смолы могут быть использованы для создания подслоя.

Полимеры, включая полиарилаты и другие типы матриц, и содержащиеся в них компоненты более подробно описаны в находящихся на рассмотрении заявках на патент
20 США № 09/710510 и 09/710560 на имя автора, обе из которых поданы 9 ноября 2000 г. Эти источники включены в настоящее описание в качестве отсылок.

В верхний слой и/или в подслой могут быть включены другие известные компоненты. К ним относятся компоненты, поглощающие ультрафиолет, и компоненты HALS. В любой данный полимер матрицы можно включать один или более видов обоих этих компонентов
25 совместно или порознь.

Полимерная матрица занимает существенную часть массы слоев. Полимерный компонент составляет от приблизительно 90 до приблизительно 99,99 процентов по весу от состава, образующего каждую полимерную матрицу, предпочтительно от
30 приблизительно 95 до приблизительно 99 мас.%. Каждый краситель присутствует в количестве от приблизительно 0,01 до приблизительно 1,5 мас.% от общей массы каждого состава матрицы, предпочтительно от приблизительно 0,02 до приблизительно 1,0 мас.%. Если используется поглотитель ультрафиолета, он присутствует в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 5 мас.%, предпочтительно от приблизительно 0,3 до приблизительно 3 мас.% от общей массы состава полимерной матрицы. Если
35 используется компонент HALS, он присутствует в количестве от приблизительно 0,1 до приблизительно 2 мас.%, предпочтительно от приблизительно 0,3 до приблизительно 1,5 мас.% от общей массы состава каждой матрицы.

При использовании акриловой матрицы в целом предпочтительно, чтобы акриловая смола имела состав такой, чтобы минимизировать количества веществ, повышающих
40 характеристики, таких как эластификаторы, внутренняя смазка и т.п. Также считается полезным свести к минимуму количество присутствующего акрилового мономера. Без привязки к какой-либо конкретной теории в настоящее время считается, что такие вещества, повышающие характеристики, или остаточные мономеры могут отрицательно повлиять на флуоресцентные пигменты в акриловой матрице, тем самым потенциально
45 ускоряя деградацию флуоресценции под воздействием света, в первую очередь, ультрафиолета. В настоящее время считается, что этот эффект усиливается в комбинации с влагой, тепловыми циклами и ультрафиолетовым излучением. Полиметилметакрилат является предпочтительно акриловой смолой. Конкретная акриловая смола, которая отвечает этим требованиям, производится под торговым наименованием "ZRV-001E"
50 компанией Cyro Industries. Существуют и другие применимые смолы, например Plexiglas PSR-9 компании Atofina.

Предпочтительно, цветность и верхнего слоя и подслоя задается флуоресцентным красителем. К таким красителям относятся бензоксантены, бензотиазины, периленимиды,

тиоксантены, тиюиндигоиды, нафталимиды и кумарины. Соединение пленок с красителями, имеющими разные окрашивающие свойства, было найдено полезным, согласно настоящему изобретению для создания изделия флуоресцентного цвета, которое может быть приспособлено для удовлетворения реальных или ожидаемых потребностей отрасли.

Было обнаружено, что красители бензоксантенового типа особенно хорошо подходят для введения в компонент верхнего слоя по настоящему изобретению. Особенно предпочтительным флуоресцентным бензоксантеновым красителем является желто-зеленый краситель, выпускающийся под торговым наименованием Lumofast Yellow 3G компанией DayGlo Color Corporation. Могут существовать многочисленные варианты этого красителя. При включении в полиметилметакрилатную матрицу верхнего слоя по настоящему изобретению такой краситель дает прекрасную яркость в дневное время. Его можно применять в количестве от приблизительно 0,2 до приблизительно 1,5 мас.%, предпочтительно от приблизительно 0,3 до приблизительно 1,3 мас.% от общей массы состава матрицы. Масса закладки флуоресцентного красителя зависит от толщины листа и требуемой интенсивности цвета для конкретного применения. Например, световозвращающие изделия обычно требуют, чтобы флуоресцентный краситель обладал достаточной прозрачностью, чтобы не ухудшать в значительной степени световозвращающие свойства изделия.

Другой класс красителей, который находит конкретное применение в изделиях по настоящему изобретению, это - бензотиазиноновые красители. Было обнаружено, что очень полезный желто-зеленый флуоресцентный цвет и его насыщенность получаются в многослойных изделиях при использовании красителя Huron Yellow D-417 компании DayGlo Color Corporation. Комбинация этого красителя в подслое и бензоксантенового желто-зеленого красителя в верхнем слое дает такие величины цветности и насыщенности цвета, которые полностью соответствуют отраслевым стандартам для желто-зеленых листовых материалов.

Используя различные красители, можно получить не только желто-зеленый цвет. Например, подслой может иметь флуоресцентный оранжевый и/или красный цвет. Для этого используют тиоксантеновый краситель Marigold Orange D-315 компании DayGlo Color Corporation. К другим красителям относятся Lumogen F Orange 240 и Lumogen F Red 300, каждый из которых является периленовым имидом и выпускается фирмой BASF. Другим является Lumogen F Yellow 170 от фирмы BASF. Можно использовать флуоресцентные синие и зеленые красители. К другим красителям относятся периленовые эфиры и тиюиндигоидные красители.

Считается, что включение в слои поглотителя ультрафиолета может задержать или предотвратить деградацию компонента, относящегося к флуоресцентным красителям. В частности, считается, что подходящие бензотриазолы, бензофеноны и оксалиниды являются поглотителями ультрафиолета, которые могут задерживать выцветание флуоресцентных красителей и увеличивать долговечность флуоресценции.

Бензотриазоловые поглотители ультрафиолета полезны в системах флуоресцентных окрашенных поликарбонатных матриц, особенно в подслое многослойного изделия. Поглотители ультрафиолета, имеющие хорошую совместимость с бензотиазиноновыми красителями, полезны, когда такие красители вводят в слой полимерной матрицы. К примерам выпускаемых бензотриазоловых поглотителей ультрафиолетового излучения относятся 2-(2H-бензотриазол-2-ил)-4,6-бис(1-метил-1-хенилэтил)фенол, выпускающийся под торговым наименованием "Tinuvin 234" компанией Ciba-Geigy; и 2-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)-5(гексил)оксифенол, доступный от компании Ciba-Geigy как "Tinuvin 1577".

К примерам коммерчески доступных бензофеноновых поглотителей ультрафиолетового излучения относятся 2-гидрокси-4-н-октоксибензофенон, доступный от компании Great Lakes Chemical Corporation под торговым наименованием "Lowilite 22"; 2,2-игидрокси-4,4-диметоксибензофенон, выпускающийся под торговым наименованием "Uvinul 3049" концерном BASF; и 2,2',2,4'-етрагидроксибензофенон, выпускающийся под торговым наименованием "Uvinul 3050" концерном BASF. Было обнаружено, что эти поглотители

ультрафиолета бензофенонового типа особенно пригодны для флуоресцентной окрашенной акриловой матрицы.

К примерам оксаланилидовых поглотителей ультрафиолета относится 2-этил, 2'-этоксид-оксаланилид, выпускаемый под торговым наименованием "Sanduvor VSU" компанией Clariant. Имеются и другие оксаланилидовые поглотители ультрафиолета. Специалистам понятно, что существует много типов поглотителей ультрафиолетового излучения, которые могут использоваться в настоящем изобретении.

В целом пространственно затрудненные аминовые светостабилизаторы (HALS) оказались полезными для задержки выцветания флуоресцентных красителей.

Олигомерные или полимерные соединения HALS с молекулярной массой приблизительно 1500 и более обеспечивают увеличенную долговечность флуоресценции. Комбинация поглотителя ультрафиолета и соединения HALS обычно помогает еще в большей степени предотвратить выцветание и повысить цветовую долговечность. Особенно полезными соединениями HALS являются олигомерные связанные амины компании Great Lakes Chemical под торговым наименованием "Lowilite 62" или "Tinuvin 622", выпускаемый компанией Ciba-Geigy.

Соединения HALS включают: полимер диметилсукцината с 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинэтанолом, который выпускается компанией Ciba Specialty Additives как "Tinuvin 622"; поли[[6-[1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-втор.-триазин-2,4-диил]][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]гексаметилен [(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]], коммерчески доступный от компании Ciba Specialty Additives под торговым наименованием Chimassorb 944; "Tinuvin 791", выпускаемый компанией Ciba Specialty Additives и представляющий собой смесь поли[[6-1,1,3,3-тетраметилбутил)амино]-втор.-триазин-2,4-диил]][(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]гексаметилен [(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)имино]] и бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил)себагината; и "Hostavin N30", который выпускается компанией Clariant. Специалистам понятно, что существуют многие другие пространственно затрудненные аминовые светостабилизаторы, которые могут использоваться в настоящем изобретении.

При использовании покрывающего или защитного слоя он также может повышать долговечность флуоресценции за счет экранирования ультрафиолетового излучения благодаря наличию в нем соединения или соединений, поглощающих ультрафиолетовое излучение. Альтернативно, покрывающий или защитный слой может содержать полимер, который сам по себе является поглотителем ультрафиолетового излучения. Для этого подходит полиарилатная матрица.

В отсутствие покрывающего или защитного слоя настоящее изобретение позволяет создать долговечные флуоресцентные изделия нужного цвета. В предпочтительном варианте две цветные флуоресцентные пленки образуют одно долговечное изделие. Каждая такая пленка в полимерной матрице содержит флуоресцентный краситель и УФ-присадки. Верхний слой представляет собой относительно долговечную цветную флуоресцентную пленку, а подслой является цветной флуоресцентной пленкой любого удовлетворяющего потребности типа. При соединении вместе они дают желательный флуоресцентный цвет. Каждый цвет порознь не обязательно должен обеспечивать требуемый флуоресцентный цвет.

При размещении соответствующих красителей в отдельных полимерных матрицах любое вредное взаимодействие, которое в обратном случае могло бы возникнуть из-за смешения двух красителей, исключается. Другое полезное свойство заключается в том, что верхний слой обладает свойством экранирования ультрафиолетового излучения, защищая подслой, которое имеет более высокие характеристики по сравнению с обычным экранирующим ультрафиолет слоем, таким как покрывающий или защитный слой.

Комбинация верхнего слоя и подслоя по настоящему изобретению позволяет получить более высокую светостойкость флуоресцентных изделий, имеющих цвет, который может быть подобран в соответствии с красителями, которые выпускают производители красителей. Каждая пленка по отдельности не может обеспечить таких свойств.

Когда флуоресцентный желто-зеленый световозвращающий листовой материал требуется для конкретной задачи, например для хорошо видимых знаков обозначения зоны школ или пешеходных переходов, предпочтительный вариант соединяет два слоя, ни один из которых сам по себе не мог бы обеспечить такой тип знаков. В этой предпочтительной

5 структуре верхним слоем является акриловая матрица с бензоксантовым красителем, а подслоем является поликарбонатная матрица с бензотиазиновым красителем. После сборки в единое изделие образуется очень долговечное и правильно окрашенное единое изделие с нужной цветностью.

Более конкретно, было обнаружено, что акриловая матрица с бензоксантовым красителем при использовании отдельно имеет три отличительные проблемы. Ее желто-зеленый цвет не обладает насыщенностью, отвечающей принятым в отрасли критериям. Несмотря на то, что она обладает прекрасными свойствами флуоресценции, ее цвет не достигает заданной величины, обладая сдвигом в сторону зеленого. Кроме того, было обнаружено, что эластификаторы, обычно важные для акрилатов, при решении многих

15 задач, в частности при использовании в качестве знаков, устанавливаемых вне помещений, отрицательно влияют на светостойкость бензоксантовых красителей в акрилатах. Однако без таких эластификаторов акриловые пленки обычно являются слишком ломкими, чтобы использоваться для световозвращающих листовых материалов. Перемещения во время обработки или монтажа могут потенциально привести к

20 растрескиванию или иным повреждениям акрилового листового материала. Более того, даже акрилаты, показавшие хорошую светостойкость, как было обнаружено, по отдельности не пригодны для длительного использования вне помещений.

Говоря более конкретно о недостатках отдельных слоев предпочтительного желто-зеленого варианта для использования вне помещений, с бензотиазиновым красителем в поликарбонатной матрице возникают проблемы, которые делают его непригодным для

25 применения вне комбинации по настоящему изобретению. Эта комбинация полимера и красителя не обладает флуоресценцией в той степени, которая нужна для таких задач. Хотя ее насыщенность пригодна для таких задач, как знаки пересечения школьной зоны, ее параметр яркости в дневное время, известный специалистам как "Y%", слишком низок.

30 Кроме того, пленки из поликарбонатной смолы обладают недостаточной светостойкостью при длительном использовании без какого-либо защитного листового материала, ламината или экранирующего ультрафиолет слоя. Более того, было обнаружено, что хотя бензотиазиновые красители могут быть до некоторой степени защищены акриловыми материалами, их светостойкость в акриловом полимере ниже, чем в поликарбонате.

35 При образовании комбинации предпочтительных верхнего слоя и подслоя по настоящему изобретению все эти проблемы решаются исключительно благоприятным образом. Многослойный флуоресцентный листовой материал имеет нужный флуоресцентный цвет, например желто-зеленый, а высокая флуоресценция бензоксантина компенсирует пониженную флуоресценцию бензотиазинового красителя. То есть

40 суммарный коэффициент "Y%" цветности и люминесценции в дневное время почти идентичен эталонным значениям. Эти эффекты достигают большего, нежели простое усреднение величин, даваемых соответственно верхним слоем и подслоем.

Кроме того, хотя светостойкость отдельно взятого верхнего слоя недостаточна для длительного использования в качестве световозвращающего листового материала, его

45 исключительная светостойкость позволяет создать очень светостойкий многослойный пленочный флуоресцентный материал. Было также обнаружено, что верхний слой из предпочтительно акриловой матрицы, содержащей бензоксантен, действует как слой, поглощающий ультрафиолетовое излучение, защищая подслой от ультрафиолетовой деградации. Это показано на фиг.7, которая более подробно описывается ниже в примере

50 5 в контексте желто-зеленого флуоресцентного листового материала.

Более того, структурная проблема для акриловых матриц, не содержащих эластификаторов, вполне удовлетворительно решается путем создания подслоя. Подслой, типично, это полимер, обладающий очень высокой прочностью и ударной прочностью,

который поддерживает полимер верхнего слоя, что дает ламинат, не склонный к хрупкости. В частности, в предпочтительном варианте поликарбонатная матрица подслоя работает как опорный слой для полиакрилового верхнего слоя. Это позволяет получить многоплёночный флуоресцентный листовый материал, который является не очень хрупким для эксплуатации в неблагоприятных условиях, например для знаков, размещаемых вне помещений и т.п.

Толщина верхнего слоя 22, подслоя 23 и покрывающего слоя 25 (если он имеется) может в некоторой степени меняться, в зависимости от конкретного производимого изделия. Типично, верхний слой имеет толщину от приблизительно 0,05 до приблизительно 0,5 мм, более типично от приблизительно 0,075 до приблизительно 0,25 мм. Обычно подслоя имеет толщину между приблизительно 0,05 и 0,5 мм, более типично между приблизительно 0,075 и 0,25 мм. Когда включается покрывающий слой, его толщина составляет от приблизительно 0,025 мм до приблизительно 0,25 мм, более типично от приблизительно 0,05 мм до приблизительно 0,125 мм.

Нижеследующие примеры приведены для целей иллюстрации и пояснения. Пленки, используемые в этих примерах, были изготовлены на лабораторном одношнековом экструдере Killion с тремя зонами нагрева или с использованием смесителя Brabender. В этом одношнековом экструдере смесь указанных полимерных смол, указанных красителей и других добавок, таких как УФ-светостабилизатор и/или HALS, экструдировалась в пленку толщиной приблизительно 0,15 мм. Как пример, для пленки акриловой матрицы температуры зон нагрева составляли 490°F (245,4°C), 460°F (237,7°C) и 440°F (226,6°C). Для поликарбонатной пленки температуры зон составили 530°F (276,6°C), 540°F (282,2°C) и 550°F (287,7°C). Скорость шнека равна 27 об/мин. Когда используют смеситель, оборудование поставляется фирмой C.W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer. Материалом был состав, полученный смешиванием в расплаве полимерных смол и других компонентов и преобразованный в пленку толщиной приблизительно 0,150 мм на прессе с подогреваемым столом. Температура смешивания составляла от 230 до 270°C, в зависимости от конкретного полимера, а частота вращения смесителя составляла 100 об/мин в течение времени от приблизительно 3 до приблизительно 6 минут. Изготовленные таким образом пленки ламинировались друг с другом при приблизительно 185°C с помощью ламинатора с горячими валками Hot Roll Laminator M производства компании Cheminstruments.

ПРИМЕР 1

Пленку верхнего слоя из полиметилметакрилатной матрицы изготавливали путем смешивания акриловой смолы (Acrilite Plus ZK-V-001E - торговое наименование компании Cyro), 0,8 мас.% бензоксантового флуоресцентного красителя (Lumofast Yellow 3G, торговое наименование компании DayGlo) вместе с 0,1 мас.% поглотителя ультрафиолета (Lowilite 22, торговое наименование компании Great Lakes Chemical) и 0,5 мас.% HALS (Lowilite 62, торговое наименование компании Great Lakes Chemical). Этот однослойный образец ПММА получил обозначение "образец 1-1".

Пленка подслоя из поликарбонатной матрицы была изготовлена путем смешивания поликарбонатной смолы (Calibre 303EP, торговое наименование компании Dow Chemical) с 0,06 мас.% бензотиазинового флуоресцентного красителя (Huron Yellow D-417, торговое наименование компании DayGlo). Эта одиночная поликарбонатная пленка получила обозначение "образец 1-2-1". Образцом 1-2-2 стал ламинат из образца 1-1 и образца 1-2-1.

Другая поликарбонатная пленка подслоя была изготовлена из той же поликарбонатной смолы, что и в образце 1-2-1, вместе с 0,05 мас.% флуоресцентного красителя Huron Yellow D-417 и 1,5 мас.% поглотителя ультрафиолета (Tinuvin 1577, торговое наименование компании Ciba-Geigy). Он получил обозначение "образец 1-3-1". Образцом 1-3-2 стала многослойная пленка образца 1-1, ламинированного на образец 1-3-1.

Еще одна поликарбонатная пленка подслоя была изготовлена с использованием той же поликарбонатной смолы, на этот раз в смеси с 0,05 мас.% флуоресцентного красителя Huron Yellow D-417, 1 мас.% поглотителя ультрафиолета Tinuvin 1577 и 0,3 мас.%

компонента HALS (Tinuvin 622, торговое наименование компании Ciba-Geigy). Она получила обозначение "образец 1-4-1". Образцом 1-4-2 стала пленка ПММА образца 1-1, ламинированная на эту пленку образца 1-4-1.

Была изготовлена еще одна поликарбонатная пленка подслоя. Она состояла из поликарбонатной смолы (Calibre 302, торговое наименование компании Dow Chemical), 0,08 мас.% Huro Yellow D-417 и 0,3 мас.% компонента HALS (Tinuvin 622). Она получила обозначение "образец 1-5-1". Образцом 1-5-2 стал ламинат пленки образца 1-1 на пленке образца 1-5-1.

Каждая из указанных выше пяти отдельных пленок и каждая из четырех двухслойных ламинированных пленок были подвергнута ускоренному тесту на погодостойкость. Каждый образец помещался в прибор для испытания на погодостойкость Xenon Arc "Weather-O-Meter", и степень выцветания определялась обычными способами измерения цвета на колориметре HunterLab LS-6000. В приборе использовался источник света D65, угол наблюдения 2° и геометрическая конфигурация 0/45. Все измерения цвета регистрировались в стандартной колориметрической системе CIE 1931. Для определения степени выцветания и цветового сдвига определялась ΔE^* - степень сдвига цвета в зависимости от времени ускоренного испытания на погодостойкость. Небольшой цветовой сдвиг порядка 2 или 3 единиц ΔE^* практически неразличим невооруженным глазом. Методология тестирования на приборе Xenon arc описана в ASTM G26-90, раздел 1.3.1. Использовались боросиликатные внутренний и внешний фильтры и уровень облучения составлял 0,35 Вт/м² на длине волны 340 нм.

Результаты регистрировались для цветовой разницы CIELAB, измеряя ΔE^* . Для однослойных и многослойных пленок определялись величины ΔE^* при трех режимах ускоренного испытания на погодостойкость, а именно 500 часов, 1000 часов и 1500 часов. Данные приведены в таблице I.

Таблица I				
Образец	Структура пленки	ΔE^* образцов, подвергшихся тесту в течение указанного периода (ч)		
		500	1000	1500
1-1	Одинарная пленка ПММА	23,04	21,45	21,63
1-2-1	Одинарная ПК-пленка	9,89	12,26	11,96
1-2-2	Два слоя ПММА/ПК	3,36	2,48	4,89
1-3-1	Одинарная ПК-пленка	8,04	10,74	12,64
1-3-2	Два слоя ПММА/ПК	4,51	3,90	6,89
1-4-1	Одинарная ПК-пленка	5,27	8,76	5,62
1-4-2	Два слоя ПММА/ПК	5,03	4,05	7,84
1-5-1	Одинарная ПК-пленка	4,54	11,48	11,47
1-5-2	Два слоя ПММА/ПК	2,77	3,00	3,99

Данные, приведенные в таблице I, показывают, что в одинарных пленках наблюдался значительный цветовой сдвиг. Двухслойные пленки показали улучшенную долговечность флуоресцентных свойств по сравнению с отдельными однослойными пленками. Это можно видеть на фиг.8, где показан график зависимости величины ΔE^* от времени ускоренного испытания на погодостойкость одинарной поликарбонатной пленки 1-2-1 и двухслойной ПММА/ПК-пленки 1-2-2. Такой же тип графика приведен на фиг.9 для однослойной пленки ПК 1-3-1 и для двухслойной пленки ПММА/ПК 1-3-2. На фиг.10 показаны в графическом виде данные таблицы I для одинарной поликарбонатной пленки 1-4-1 и двухслойной ПММА/ПК-пленки 1-4-2. На фиг.11 в графическом виде представлены данные о погодостойкости для одинарной поликарбонатной пленки 1-5-1 и для двухслойной ПММА/ПК пленки 1-5-2. Эти данные демонстрируют долговечность флуоресценции и цвета, которые существенно улучшаются, когда используется подход, заключающийся в применении многослойных пленок, что подтверждает сравнение значений ΔE^* для многослойных структур пленки с этими значениями для однослойных пленок.

ПРИМЕР 2

Однослойная полиметилметакрилатная пленочная матрица была изготовлена путем комбинирования акриловой смолы, а именно Acrylite Plus ZK-V-001E (торговое

наименование компании Cyro), и 0,8 мас.% флуоресцентного красителя Lumofast Yellow 3G компании DayGlo. Этот образец получил обозначение 2-1. Одинарная поликарбонатная пленочная матрица была изготовлена из гранул Calibre 303EP компании Dow Chemical с 0,05 мас.% флуоресцентного красителя Huron Yellow D-417 и 1,5 мас.% поглотителя ультрафиолета Tinuvin 1577. Этот образец получил обозначение 2-2. Образцом 2-3 стала двухслойная ПММА/ПК-пленка из образца 2-1, ламинированного на образце 2-2.

Был проведен тест для определения цветности и "Y%" для этих трех пленочных образцов. Результаты приведены в таблице II.

Таблица II				
Образец	Структура пленки	x	y	Y%
2-1	Одинарная ПММА-пленка	0,3706	0,5034	94,15
2-2	Одинарная ПК-пленка	0,4220	0,5050	82,53
2-3	Двухслойная ПММА/ПК-пленка	0,4152	0,5254	89,62

Координаты цветовой насыщенности "x" и "y" по CIE используют для сравнения этих пленок с известным признанным цветовым стандартом. Их можно сравнивать с такими же координатами заданного флуоресцентного желто-зеленого цвета, который соответствует отраслевым требованиям к цветности. Эти цветовые координаты для флуоресцентного желто-зеленого составляют (0,387; 0,610), (0,460; 0,540), (0,421; 0,486) и (0,368; 0,539).

На фиг.5 представлена диаграмма охвата флуоресцентного желто-зеленого цвета, требуемого отраслью, как определено этими цветовыми координатами "x", "y", указанными выше. Пленки, у которых координаты цветности ("x" и "y") находятся внутри этой определенной области, считаются приемлемыми.

Координата "Y%" расположена в третьем измерении, которое можно представить как выступающую над двумя измерениями области охвата по фиг.5. В целом, большее значение "Y%" указывает на большую степень флуоресценции и, следовательно, большую полезность в контексте настоящего описания. Значение "Y%" является общим коэффициентом яркости. Это стандартный показатель величины света (электромагнитной лучистой энергии, которая визуальным обнаруживается нормальным наблюдателем-человеком), излучаемого поверхностью, с учетом весового значения способности глаза преобразовывать свет в зрительное ощущение. Он определяется как отношение общей яркости образца к общей яркости идеального диффузора, освещенного и наблюдаемого в таких же условиях.

Из фиг.5 ясно, что одинарная ПММА-пленка не попадает в координаты "x" и "y" области флуоресцентного желто-зеленого цвета, а одинарная поликарбонатная пленка имеет значения, находящиеся на границе этой области. Неожиданно оказалось, что двухслойная пленка, изготовленная из этих двух пленок, имеющих неприемлемые или маргинально приемлемые координаты "x" и "y", дала значения, которые оказались в более приемлемой области в координатах "x" и "y". Интересно, что величина "x" является не просто средним значением двух пленок, из которых изготовлена двухслойная пленка. Еще более удивительно, что величина "y" оказалась больше, чем эта величина для каждой из одинарных пленок, что критично для сохранения цвета внутри требуемой области во время воздействия погодных условий. Например, для одинарной поликарбонатной пленки, небольшой цветовой сдвиг при воздействии погодных условий выведет цвет этой пленки за пределы необходимой области.

Что касается параметра "Y%", двухслойная пленка дает оттенки флуоресцентного желто-зеленого цвета с благоприятными значениями. Следует отметить, что "Y%" двухслойной пленки больше, чем среднее двух значений "Y%" отдельных пленок.

ПРИМЕР 3

Пленки по примеру 2 были преобразованы в листовую материал для световозвращающего дорожного знака, применяя хорошо известный способ тиснения для создания конструкции, в общем виде показанной на фиг.1. Для этого процесса тиснения непосредственно на задней поверхности флуоресцентной пленки было сформировано множество микропризматических уголкового отражателей. Затем был изготовлен готовый

световозвращающий листовой материал путем соединения белой пленочной подложки с тисненой пленкой в форме повторяющегося ячеистого рисунка.

Значения цветовых координат ("x", "y") и коэффициента яркости ("Y%") готового световозвращающего листового материала показаны в таблице III. Для сравнения приведены значения "x", "y" и "Y%" коммерчески выпускаемых желто-зеленых изделий. Особый интерес в этом отношении представляет значение "Y%" для двухслойного цветного изделия ПММА/ПК. Его значение "Y%" выше, чем у каждой цветной пленки, из которых оно состоит, и находится ближе к значению коммерческого изделия, чем к значениям отдельных пленок.

Таблица III			
Тип световозвращающего листового материала	x	y	Y%
Avery Dennison T-7513 Флуоресцентный желто-зеленый	0,4076	0,5641	92,94
ЗМ 3983 Флуоресцентный желто-зеленый	0,4069	0,5704	95,28
Одинарная цветная ПММА-пленка	0,3404	0,5260	85,95
Одинарная цветная ПК-пленка	0,4302	0,5417	83,9
Двойная цветная ПММА/ПК-пленка	0,4067	0,5433	89,75

Значения координат "x" и "y" приведены на фиг.6 в ассоциации с тем же отраслевым стандартом на цветовой охват желто-зеленого цвета по фиг.5. Координаты для не сравниваемых изделий на фиг.6 несколько отличаются от тех, что приведены на фиг.5. Это иллюстрирует ожидаемый цветовой сдвиг между координатами, демонстрируемыми исходными пленками, и координатами, демонстрируемыми пленками, преобразованными в световозвращающий листовой материал дорожных знаков. Как можно заметить из таблицы III и фиг.6, изделие из двух цветных слоев по настоящему изобретению имеет значения цветности и коэффициента "Y%", близкие к значениям известных изделий, которые можно считать стандартами, к достижению которых следует стремиться при создании изделий такого типа. Ни одно из однослойных изделий, из которых изготовлено двухслойное изделие, само по себе не пригодно для получения флуоресцентного желто-зеленого световозвращающего листового материала с требуемыми координатами цвета и "Y%". Цветность световозвращающих листовых материалов, выполненных либо из этих одинарных флуоресцентных желто-зеленых слоев из ПММА или поликарбоната, далеко не соответствует существующим изделиям, которые являются эталоном для такого изделия.

ПРИМЕР 4

Были изготовлены две однослойные пленки с тем же флуоресцентным красителем, а именно 0,06 мас.% Huron Yellow D-417. Одна из полимерных матриц выполнена из поликарбоната Calibre 303-EP, а вторая являлась акриловой матрицей, выполненной из Acrylite Plus ZK-V-001E. Полиметилметакрилат показал сильное выцветание всего через 200 часов ускоренного испытания на погодостойкость, где значение ΔE^* составило 36,70, что указывает на очень слабую светостойкость флуоресцентного красителя в принимающей акриловой матрице. В отличие от этого, тот же бензотиазиновый краситель показал значительно лучшую светостойкость в поликарбонатной смоле, свидетельствуя о пригодности этого полимера для размещения флуоресцентного красителя. После 200 часов ускоренного старения показатель ΔE^* составил всего 2,55. Через 500 часов он равнялся 9,89 и через 1000 часов ΔE^* равнялся 12,26 для поликарбонатной пленки.

ПРИМЕР 5

Была изготовлена полиметилметакрилатная пленка толщиной 0,150 мм. Она содержала 0,8 мас.% красителя Lumofast Yellow 3G, 1,0 мас.% УФ-поглотителя Lowilite 22 и 0,5 мас.% компонента HALS Lowilite 62. Регистрировалась информация о светопропускании. Она показана на фиг.7 в форме кривой светопропускания. Отмечено, что почти весь свет с длиной волны ниже 460 нм блокировался пленкой из-за наличия красителя и поглотителя ультрафиолета. Этот пример показывает, что флуоресцентная желто-зеленая ПММА-пленка является сильным экраном для других флуоресцентных цветных пленок, иллюстрируя свою эффективность в качестве верхнего слоя в соответствии с настоящим изобретением.

ПРИМЕР 6

Была изготовлена флуоресцентная желто-зеленая пленка верхнего слоя того же состава, что и образец 1-1 в примере 1. Эта полиметилметакрилатная пленка получила обозначение "образец 4-1". Была изготовлена флуоресцентная оранжевая ПММА-пленка подслоя путем смешивания акриловых гранул (Atohaas VO-45, торговое наименование компании Atohaas) с оранжевым флуоресцентным тиоксантоновым красителем, а именно 0,25 мас.% Marigold Orange D-315 (торговое наименование компании DayGlo), 1 мас.% УФ-поглотителя Tinuvun 234 и 0,5 мас.% УФ-поглотителя Tinuvin T-144. Этот образец получил обозначение "4-2-1". Было изготовлено двухслойное изделие путем ламинирования пленки образца 4-1 на пленку образца 4-2-1. Полученное изделие обозначено "образец 4-2-2".

В ПММА-матрице изготовили другую оранжевую пленку подслоя. В качестве акрила использовался Plexiglas PSR-9 (торговое наименование компании Atofina) с периленимидовыми флуоресцентными красителями концерна BASF, а именно 0,2 мас.% Lumogen F Orange 240 и 0,025 мас.% Lumogen F Red 300. Этот образец получил обозначение 4-3-1. Была изготовлена двухслойная пленка путем ламинирования верхнего слоя из образца 4-1 на подслоя из образца 4-3-1. Полученное изделие получило обозначение "4-3-2".

Каждая из трех однослойных пленок и оба двухслойные изделия подверглись ускоренному старению в целом в соответствии с примером 1. Результаты приведены в таблице IV.

Таблица IV				
Образец	Структура пленки	ΔE^* образцов, подвергавшихся тесту в течение указанного времени (ч)		
		500	1000	1500
4-1	Одинарная ПММА-пленка (ФЖЗ)	23,04	21,45	21,63
4-2-1	Одинарная пленка VO-45 (ФО)	25,4	31,32	36,94
4-2-2	ПММА ФЖЗ/VO-45 ФО двухслойная	10,06	22,33	24,38
4-3-1	Одинарная пленка PSR-9 ФО	5,79	11,82	25,75
4-3-2	ПММА ФЖЗ/PSR-9 ФО двухслойная	3,23	2,51	6,71

Величины ΔE^* , полученные при этом ускоренном тесте на погодостойкость на приборе Хелон Arc для однослойной ПММА-пленки флуоресцентного желто-зеленого цвета (ФЖЗ), дали по существу постоянные плохие результаты. Однослойный образец 4-2-1 показал постоянно плохие результаты, а однослойный образец 4-3-1 не выдержал длительного воздействия атмосферных условий. Однако оба двухслойных изделия показали лучшие результаты. Образец 4-3-2 оказался особенно эффективным. На фиг.12 представлены результаты таблицы IV в форме графика для двух образцов, содержащих флуоресцентную оранжевую (ФО) пленку VO-45. На фиг.13 в форме графика показаны эти результаты для изделий, содержащих флуоресцентную оранжевую (ФО) пленку PSR-9.

ПРИМЕР 7

Две разные двухслойные пленочные структуры подверглись ускоренному тесту на погодостойкость с использованием прибора для ускоренного теста на погодостойкость QUV. QUV - это прибор для ускоренного тестирования на погодостойкость, где полимерные образцы облучаются ультрафиолетом. Ультрафиолетовые лампы, применявшиеся при проведении теста, излучали на длине волны 340 нм. Условия теста основаны на ASTM G 53-89.

Одной из пленочных структур было двухслойное изделие ПММА/ПК, а именно образец 1-3-2 из примера 1. Другим был образец 4-3-2 из примера 6, двухслойное изделие ПММА ФЖЗ/PSR-9 ФО. Результаты теста на погодостойкость оказались очень хорошими. Образец 1-3-2 дал значение ΔE^* , равное 0,83 при 200 часах ускоренного старения, $\Delta E^*=1,63$ при 1500 часах и $\Delta E^*=3,23$ при 3000 часах. Для изделия по образцу 4-3-2 значение ΔE^* при 200 часах было 1,27. При 1500 часах ΔE^* составлял 3,8, а при 3000 часах ΔE^* составлял 3,56. Все эти результаты указывают на великолепную светостойкость.

ПРИМЕР 8

Был изготовлен флуоресцентный желтый листовой материал с множеством пленочных

слоев. Верхним слоем была акриловая матрица, изготовленная из Acrylite Plus ZK-V-001E компании Cyro, с 0,8 мас.% Lumofast Yellow 3G компании DayGlo, 1 мас.% поглотителя ультрафиолета и 0,5 мас.% компонента HALS. Подслоем была акриловая матрица из Acrylite Plus Exp-140 компании Cyro с 0,3 мас.% Lumogen F Orange 240 (периленовый краситель концерна BASF). По желанию добавлялись поглотители ультрафиолета, выбранные из группы, содержащей Lowilite 22, Tinuvin 234 и Tinuvin P. При необходимости может быть добавлен компонент HALS, выбранный из группы, содержащей Lowilite 62 и Tinuvin 770.

ПРИМЕР 9

Был изготовлен еще один флуоресцентный желтый листовой материал, имеющий множество пленочных слоев. Верхний слой - акриловая матрица из Acrylite Plus EXP-140 компании Cyro и 0,16 мас.% Lumogen F Orange 240 от BASF. Подслой - акриловая матрица из Acrylite Plus EXP-140 и 0,3 мас.% Lumogen F Yellow от BASF. По желанию добавлялись поглотители ультрафиолета, выбранные из группы, содержащей Tinuvin 234, Tinuvin P, Uvinil 3049 и Lowilite 22. При необходимости может добавляться компонент HALS, типично Lowilite 22, Tinuvin 770 и Tinuvin 622.

ПРИМЕР 10

Был изготовлен флуоресцентный желто-зеленый листовой материал, имеющий множество пленочных слоев. Верхний слой - матрица из смеси полимеров, содержащей полиарилат, выполненный из U-Polymer U-6000 компании Unitika, Япония, и 0,8 мас.% Lumofast Yellow 3G компании DayGlo. Присадки, защищающие от ультрафиолета, не требуются. Подслой - поликарбонатная матрица с 0,05% Huxon Yellow D 417. Присадки, защищающие от ультрафиолета, не требуются.

ПРИМЕР 11

Был изготовлен флуоресцентный желто-зеленый листовой материал, имеющий множество пленочных слоев. Верхний слой - полимерная матрица, содержащая сополиэфиркарбонат Solix, компании GE с 0,8 мас.% Lumofast Yellow 3G компании DayGlo. Присадки, защищающие от ультрафиолета, не требуются. Подслой - поликарбонатная матрица с 0,05% Huxon Yellow D 417. Присадки, защищающие от ультрафиолета, не требуются.

Следует понимать, что описанные варианты настоящего изобретения являются иллюстрациями некоторых применений принципов настоящего изобретения. Специалисты могут внести различные изменения, не выходя за пределы истинной сущности и объема настоящего изобретения.

Формула изобретения

1. Изделие, содержащее окрашенную флуоресцентную пленку подслоя, имеющую первый флуоресцентный краситель в полимерной матрице подслоя, которая имеет полимерную структуру, окрашенную флуоресцентную пленку верхнего слоя, имеющую второй краситель в полимерной матрице верхнего слоя, указанная полимерная матрица верхнего слоя имеет структуру полимера, выбранного из группы, состоящей из акриловой смолы, полиарилатной смолы, сополиэфиркарбонатной смолы, и их комбинаций и сополимеров, при этом окрашенная полимерная пленка верхнего слоя обладает большей стойкостью к ультрафиолетовому излучению, чем указанная окрашенная пленка подслоя, при этом изделие содержит указанную окрашенную флуоресцентную пленку верхнего слоя, расположенную поверх указанной окрашенной пленки подслоя, и указанное изделие имеет выбранную флуоресцентную окраску, отличающуюся как от окраски указанной окрашенной флуоресцентной пленки подслоя, так и от окраски указанной окрашенной флуоресцентной пленки верхнего слоя.

2. Изделие по п.1, где первый и второй красители отличаются друг от друга.

3. Изделие по п.1 или 2, где указанная полимерная матрица подслоя имеет структуру полимера, выбранного из группы, состоящей из акриловой смолы, поликарбоната, сложного полиэфира, полиарилата, сложного сополиэфиркарбоната, полистирола, сополимера

стирола-акрилонитрила, полиуретана, поливинилхлорида, их комбинаций и сополимеров.

4. Изделие по п.1 или 2, где указанная полимерная матрица верхнего слоя имеет структуру полимера, который является акриловой смолой.

5. Изделие по п.1, где флуоресцентная окраска изделия выбрана из группы, состоящей из флуоресцентной желто-зеленой, флуоресцентной желтой, флуоресцентной оранжевой, флуоресцентной красной, флуоресцентной синей и флуоресцентной зеленой, создаваемой красителями, выбранными из группы, состоящей из бензоксантовых, бензотиазиновых, периленовых, периленимидных, периленовых сложных эфиров, тиоксантовых и тиюиндигоидных.

6. Изделие по п.1, где указанная выбранная флуоресцентная окраска является флуоресцентной желто-зеленой, имеющей координаты цветности "x" и "y", которые ограничены следующими координатами цветности "x" и "y": (x=0,387; y=0,610), (x=0,460; y=0,540), (x=0,421; y=0,486) и (x=0,368; y=0,539).

7. Изделие по п.1, где указанная окрашенная флуоресцентная пленка верхнего слоя обладает повышенной способностью экранировать ультрафиолетовое излучение по сравнению с полимером подслоя.

8. Изделие по п.1, где указанный второй флуоресцентный краситель имеет более высокий коэффициент "Y%" яркости в дневное время, чем указанный первый краситель.

9. Изделие по п.1, где указанная окрашенная флуоресцентная пленка верхнего слоя имеет более высокую светопоглощающую способность, чем указанная окрашенная флуоресцентная пленка подслоя, за счет чего долговечность цвета и защита изделия от деградации под воздействием ультрафиолетового излучения усилены по сравнению с долговечностью цвета и защитой от ультрафиолетового излучения каждой отдельной пленкой внешнего слоя или подслоя.

10. Изделие по п.1, где указанный первый краситель является более светостойким в указанной пленке подслоя, чем в указанной пленке верхнего слоя.

11. Изделие по п.1, где указанная пленка подслоя является поликарбонатом и указанная пленка верхнего слоя является полиакрилатом, в результате чего указанная пленка подслоя является менее хрупкой, чем указанная пленка верхнего слоя.

12. Изделие по п.1, где изделие содержит световозвращающие элементы, являющиеся предпочтительно призматическими элементами.

13. Изделие по п.12, где указанный подслой расположен между указанным верхним слоем и указанными световозвращающими элементами так, что падающий свет проходит сквозь указанный верхний слой, затем проходит в указанный подслой, затем попадает на указанные световозвращающие элементы и отражается обратно в указанную окрашенную пленку подслоя и проходит сквозь указанную окрашенную пленку верхнего слоя и выходит из изделия.

14. Изделие по п.12, где указанные световозвращающие элементы выполнены в указанном подслое.

15. Изделие по п.12, где указанные световозвращающие элементы расположены так, чтобы обеспечить конструкцию герметизированных линз, предпочтительно конструкцию защищенных линз.

16. Изделие по п.1, где указанное изделие является знаком, пригодным для использования вне помещений в течение, по меньшей мере, трех лет.

17. Изделие по п.1, где указанным флуоресцентным красителем верхнего слоя является бензоксантовый краситель.

18. Изделие по п.1, где указанным флуоресцентным красителем подслоя является бензотиазиновый краситель.

19. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей подслоя является поликарбонат, флуоресцентным красителем указанной пленки подслоя является бензотиазиновый краситель, указанной полимерной матрицей верхнего слоя является акриловая смола, и указанным флуоресцентным красителем верхнего слоя является бензоксантовый краситель.

20. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей подслоя является акриловая смола, флуоресцентный краситель указанной пленки подслоя выбран из группы, состоящей из тиоксантенового красителя и периленового красителя, указанной полимерной матрицей верхнего слоя является акриловая смола, и указанным флуоресцентным красителем

5 верхнего слоя является бензоксантеновый краситель.

21. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей подслоя является акриловая смола, флуоресцентным красителем указанной пленки подслоя является периленовый краситель, указанной полимерной матрицей верхнего слоя является акриловая смола, и указанным флуоресцентным красителем верхнего слоя является бензоксантеновый

10 краситель.

22. Изделие по п.4, где флуоресцентным красителем верхнего слоя является периленовый краситель и верхний слой является акриловой смолой.

23. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей подслоя является полиакрилатная смола, флуоресцентным красителем пленки подслоя является

15 тиоксантоновый, тиюиндигоидный, тиоксантеновый, периленовый, кумариновый или лактоновый.

24. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей подслоя является сополиэфиркарбонатная смола, флуоресцентным красителем указанной пленки подслоя является тиоксантоновый, тиюиндигоидный, тиоксантеновый, периленовый, кумариновый

20 или лактоновый.

25. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей верхнего слоя является полиарилатная смола, флуоресцентным красителем указанной пленки верхнего слоя является тиоксантоновый, тиюиндигоидный, тиоксантеновый, периленовый, кумариновый или лактоновый.

26. Изделие по п.1, где указанной полимерной матрицей верхнего слоя является сополиэфиркарбонатная смола, флуоресцентным красителем указанной пленки верхнего слоя является тиоксантоновый, тиюиндигоидный, тиоксантеновый, периленовый, кумариновый или лактоновый.

27. Изделие по п.1, дополнительно содержащее полимерную пленку покрывающего

30 слоя, расположенную поверх указанной окрашенной флуоресцентной пленки верхнего слоя, при этом указанный покрывающий слой имеет свойства, выбранные из группы, состоящей из устойчивости к истиранию, устойчивости к граффити, устойчивости к запотеванию, и их комбинаций.

28. Изделие по п.1, дополнительно содержащее полиметилметакрилатную пленочную

35 матрицу покрывающего слоя, при этом указанный покрывающий слой обеспечивает свойства экранирования ультрафиолетового излучения и указанный верхний слой расположен между указанным подслоем и указанным покрывающим слоем.

29. Изделие по п.1, где указанная пленка верхнего слоя поглощает значительное количество света в основной части спектра от около 250 до около 450 нм.

40 30. Изделие по п.1, где изделие имеет значение ΔE^* после длительного воздействия условий, существующих вне помещений, которое существенно меньше, чем это значение у указанной пленки подслоя или указанной пленки верхнего слоя.

31. Изделие по п.1, где указанное изделие является желто-зеленым флуоресцентным изделием, при этом полимерной матрицей подслоя является поликарбонат, первым

45 флуоресцентным красителем является бензотиазиновый краситель Huron Yellow D417, указанной полимерной матрицей верхнего слоя является полиметилметакрилатная матрица, и вторым флуоресцентным красителем является бензоксантеновый краситель Lumofast Yellow 3G.

32. Изделие по п.1, дополнительно содержащее светостабилизатор, выбранный из

50 группы, состоящей из поглотителя ультрафиолетового излучения, компонента пространственно затрудненных аминовых светостабилизаторов HALS и их комбинаций, при этом светостабилизатор находится либо в любом, либо в обоих из указанных подслоя и верхнего слоя.

33. Изделие по п.1, где указанная окрашенная флуоресцентная пленка подслоя и окрашенная флуоресцентная пленка верхнего слоя, каждая по отдельности, не способны выполнить требования CIE 1931 Стандартной Колориметрической Системы относительно стандартов на окраску флуоресцентной желто-зеленой окраски, тогда как изделие

5 отвечает этим стандартам.

34. Изделие по п.1, где указанная пленка подслоя и указанная пленка верхнего слоя ламинируются друг к другу.

35. Способ изготовления изделия по пп.1-34, по которому соединяют первую полимерную смолу и первый краситель в состав подслоя, составляют вторую полимерную смолу и второй краситель в состав верхнего слоя, формируют указанный состав подслоя в окрашенную пленку подслоя, формируют указанный состав верхнего слоя в окрашенную пленку верхнего слоя, при этом указанная окрашенная пленка верхнего слоя имеет более высокую устойчивость к воздействию ультрафиолетового излучения, чем указанная окрашенная пленка подслоя, при этом, по меньшей мере, одна из указанных окрашенных пленок является флуоресцентной окрашенной пленкой, и помещают указанную окрашенную пленку верхнего слоя на указанную окрашенную пленку подслоя для создания многослойного флуоресцентного листового материала, имеющего выбранную флуоресцентную окраску.

36. Способ по п.35, дополнительно включающий добавление световозвращающих элементов так, что указанная окрашенная пленка подслоя расположена между окрашенной пленкой верхнего слоя и световозвращающими элементами.

37. Способ по п.35 или 36, дополнительно включающий нанесение на указанную окрашенную пленку указанного верхнего слоя полимерного покрывающего слоя так, что указанная окрашенная пленка верхнего слоя расположена между указанным покрывающим слоем и указанной окрашенной пленкой подслоя.

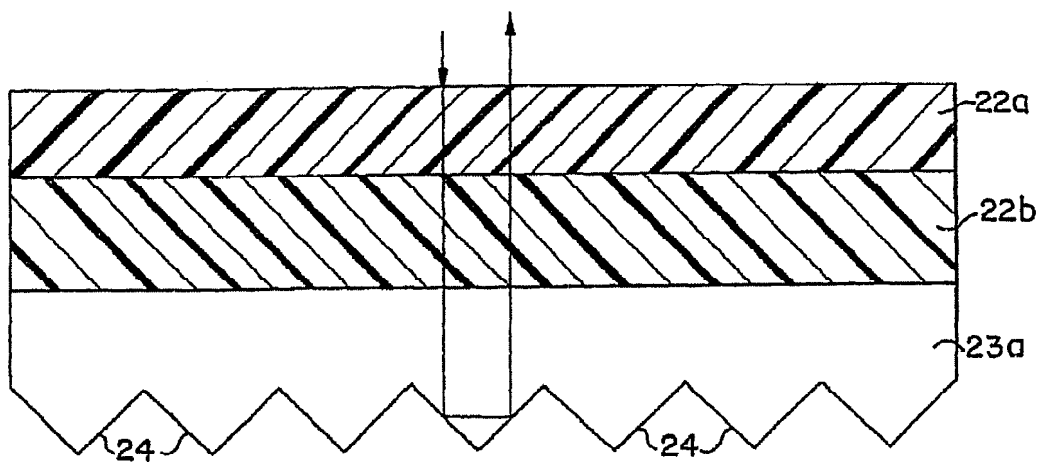
30

35

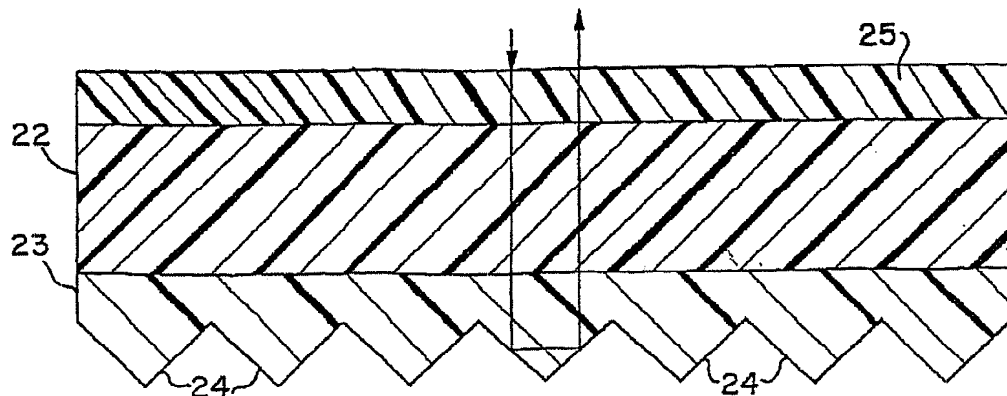
40

45

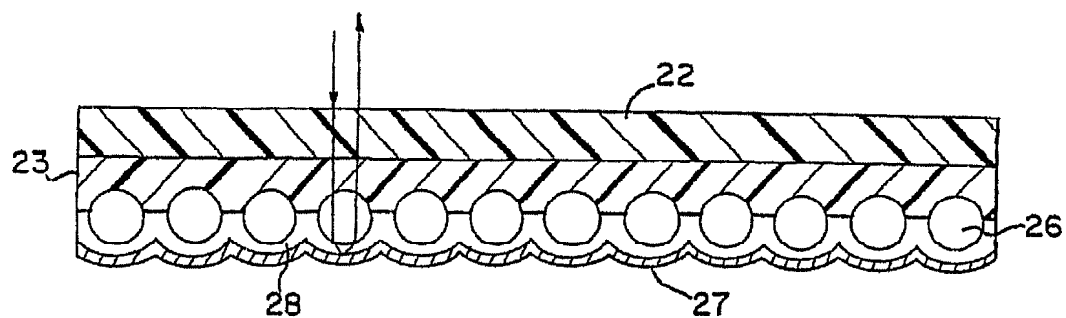
50



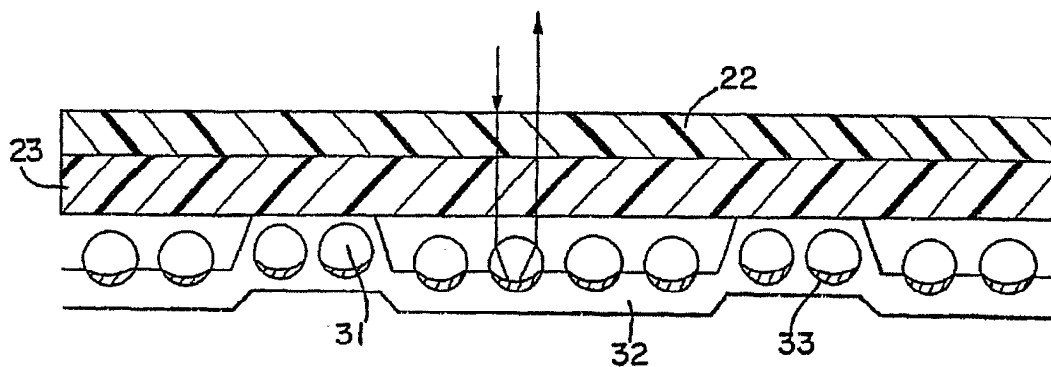
ФИГ.1А



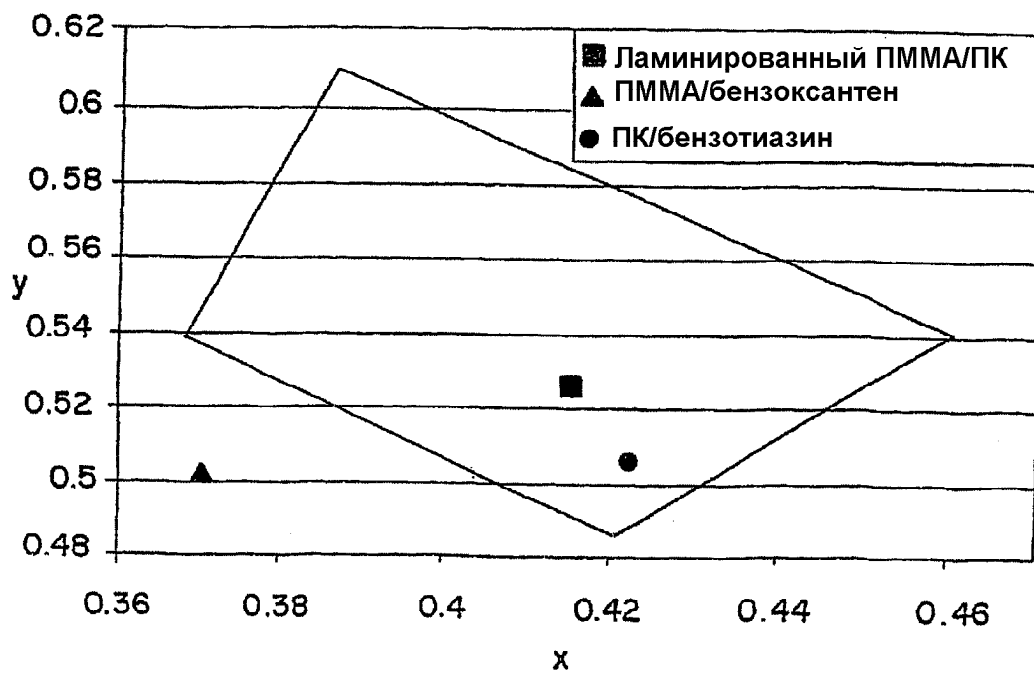
ФИГ.2



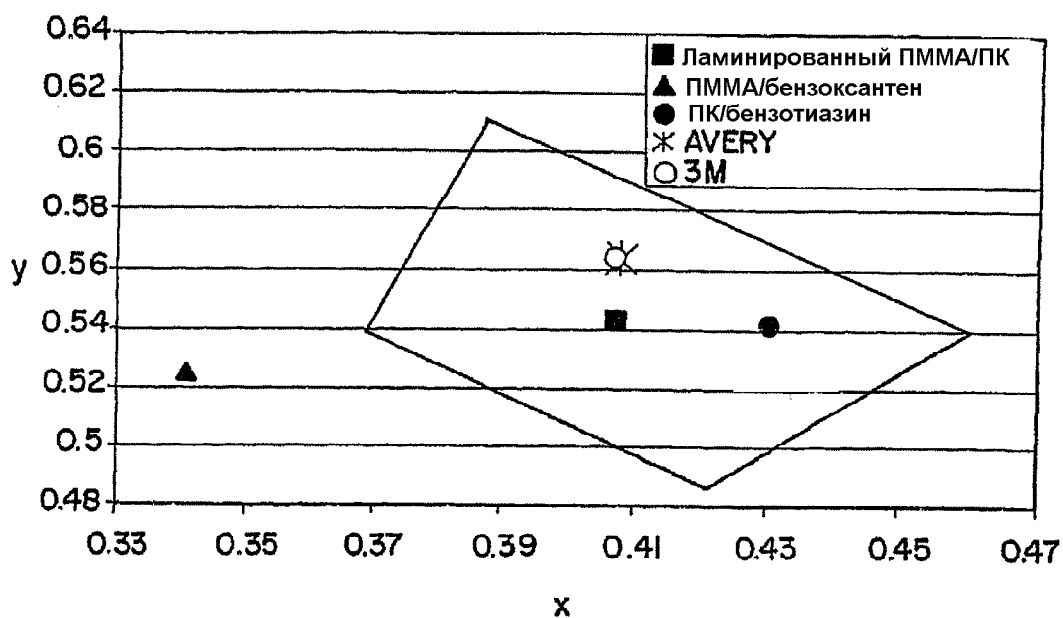
ФИГ.3



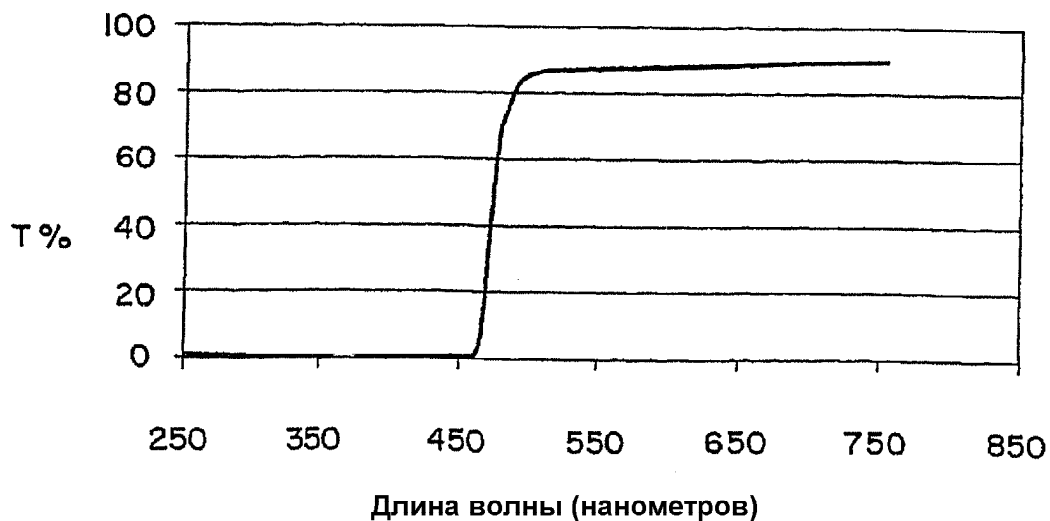
ФИГ.4



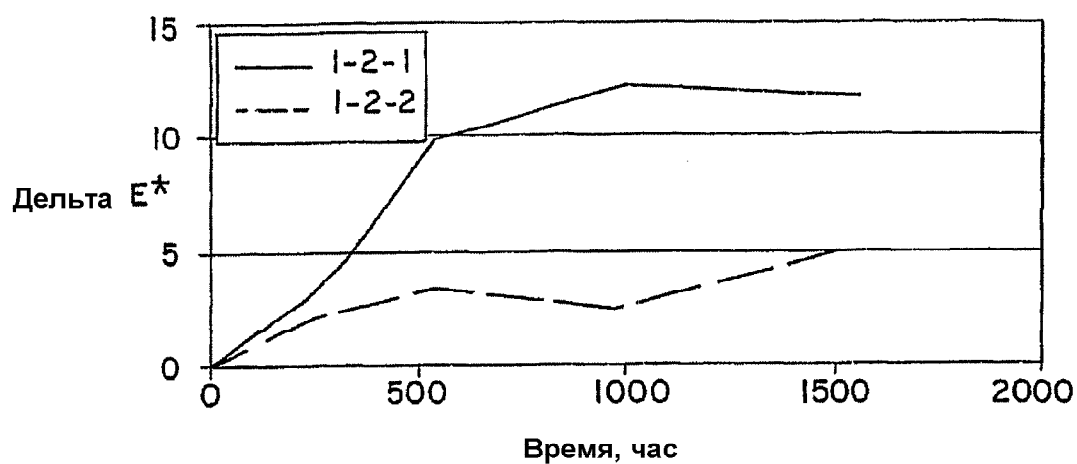
ФИГ.5



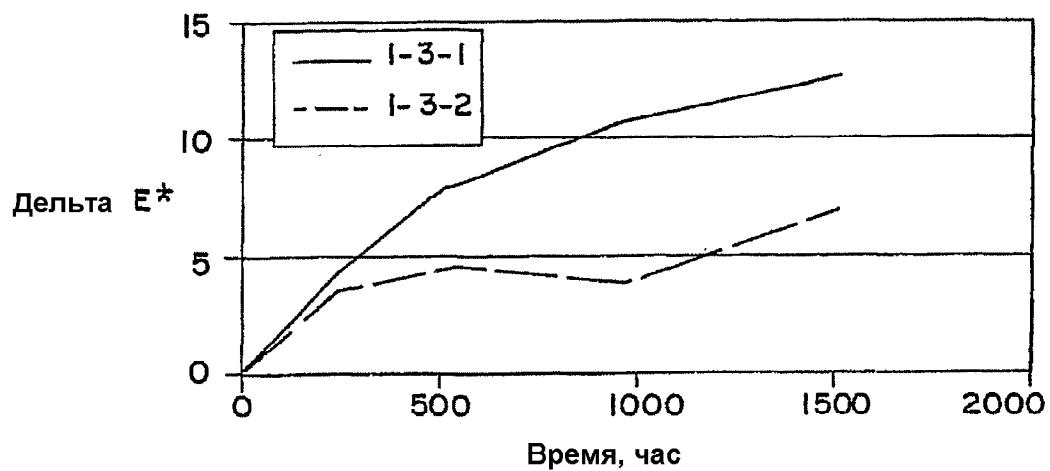
ФИГ.6



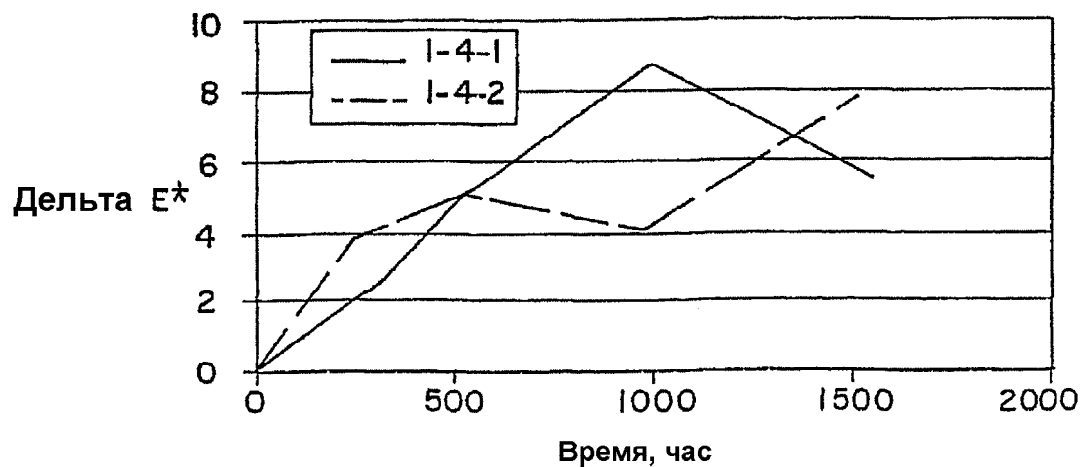
ФИГ.7



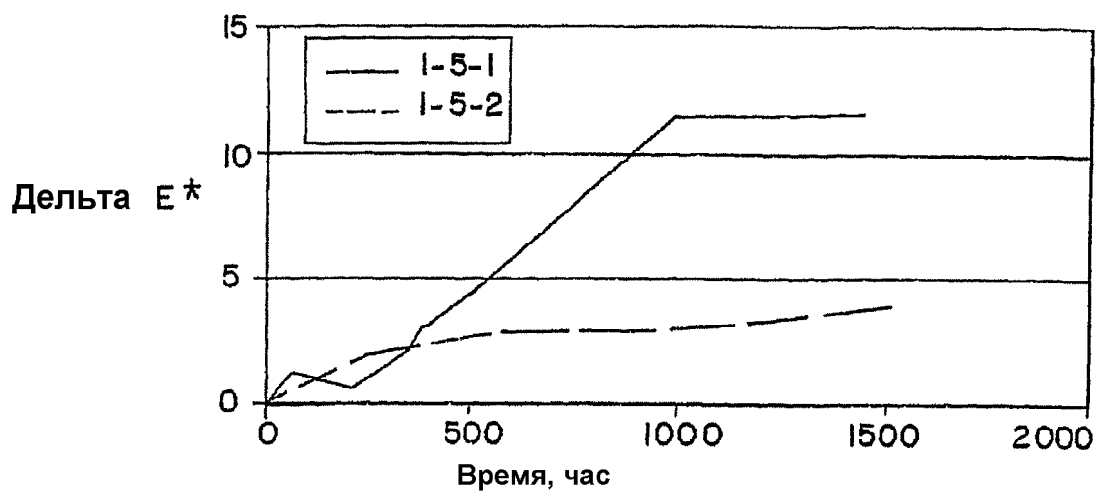
ФИГ.8



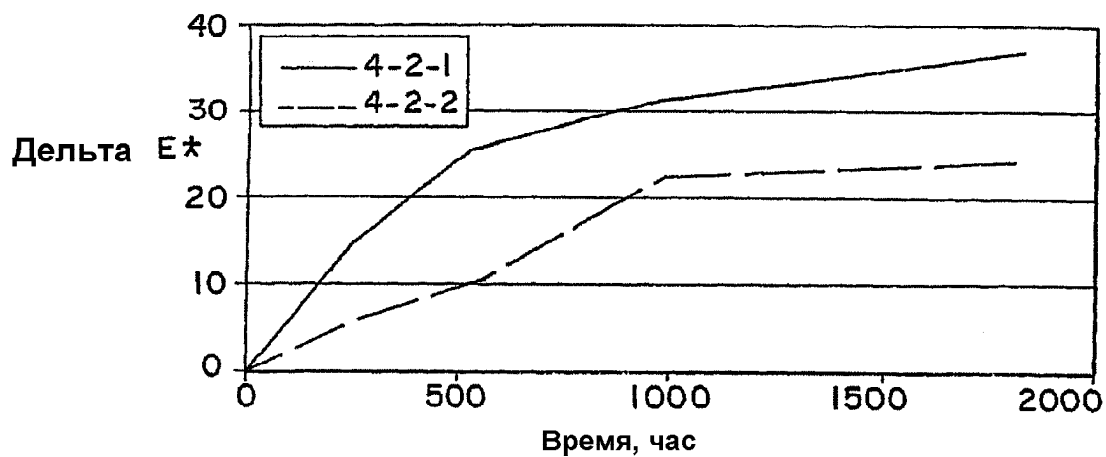
ФИГ.9



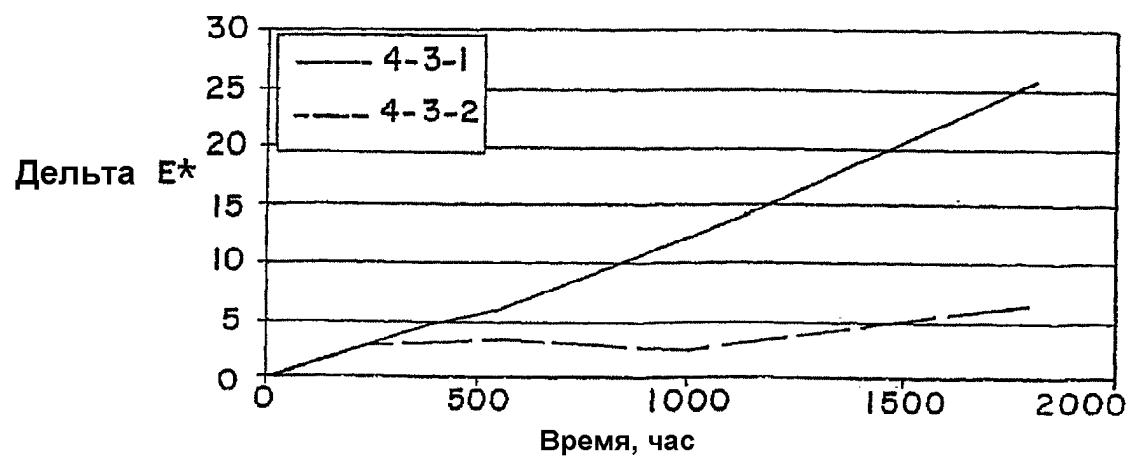
ФИГ.10



ФИГ.11



ФИГ.12



ФИГ.13