(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[7]
C09K 11/06

(11) 공개번호 특2001-0030799
(43) 공개일자 2001년04월16일

(21) 출원번호 10-2000-7003398
(22) 출원일자 2000년03월29일
번역문제출일자 2000년03월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/19989
(87) 국제공개번호 WO 1999/16847
(86) 국제출원출원일자 1998년09월24일
(87) 국제공개일자 1999년04월08일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 핀랜드 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비쏘

국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀랜드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투칼 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 베트남 가나 감비아 크로아티아 인도네시아 유고슬라비아 짐바브웨 우즈베키스탄

(30) 우선권주장 8/939,065 1997년09월29일 미국(US)
(71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩쳐링 캄파니 스프레이그 로버트 월터
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터
(72) 발명자 번스데이비드엠.
미합중국미시간주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
올슨데이비드비.
미합중국미시간주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
파벨카리에이.
미합중국미시간주55133-3427세인트폴피.오.박스33427
(74) 대리인 김승호, 나영환

심사청구 : 없음

(54) 형광 염료 혼합물

요약

본 발명은 중합체 매트릭스에 용해될 수 있고, CIE 및 ASTM의 색도 요구에 부합되며, 5보다 큰 형광 휘도 팩터를 갖는 형광 황록색 염료 및 N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료의 혼합물을 포함하는 형광 황색 물품, 및 그러한 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 제1 면 및 제2 면을 갖는 착색 층을 포함하는 형광 역반사 물품으로서, 이 물품이 착색 층의 한 면에 역반사 성분을 포함하거나, 착색 층의 한 면에 부착된 역반사 기재 시트를 포함하며, 착색 층이 전술한 형광 황색 물품을 포함하는 형광 역반사 물품에 관한 것이다.

대표도

도1

색인어

형광 염료 혼합물

명세서

기술분야

본 발명은 형광 착색제에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 형광 황색 물품의 제공에 관한 것이다.

배경기술

형광색이 최상의 조명 상태에서 뿐만아니라 특히 좋지 못한 자연 조명 상태에서도 시각적 신호를 위한 증가된 가시도를 제공한다는 것은 일반적으로 공지되어 있다. 상기 낮은 자연 조명 상태는 황혼 및 일출시에 발생하며, 교통 신호 제조업자에게 도전을 제시한다. 물품의 증가된 가시도가 요구될 때, 그 물품은 종종 형광 착색제로 착색된다. 형광색은 향상된 가시도를 제공한다. 왜냐하면, 형광색이 주위 환경과 만드는 시각적 대조는 그 물품을 통상의 비-형광 물품보다 눈에 띄게 한다. 형광색으로 착색된 교통 신호는 자동차 운전자의 안전을 증대시키는 신호의 가시도를 증가시키는데 효과적이다.

형광 신호가 자동차 운전자의 안전을 증대시킴에도 불구하고, 진정한 형광 황색을 얻는 것이 어렵기 때문에 형광 황색 신호의 사용은 제한되어 왔다. 지금까지, 형광 착색제는 제한된 색상의 범위 내에서 만 이용되었다. 예를 들어, 형광 착색제는 상업적으로 구입할 수 있고, 형광 적색, 형광 오렌지색 및 형광 황록색을 포함한다. 그러나, CIE(Commission Internationale de l'eclairage) 및 ASTM의 색도 요구에 부합하는 진정한 형광 황색은 쉽게 구입할 수 없다. 당업계에 공지된 바와 같이, CIE는 시각적 신호를 위한 표면 색에 대한 국제적 권고를 제공한다.

통상의 착색제 또는 종래의 착색제를 사용하여 색을 내는 것은 주지되어 있다. 통상의 착색제는 빛을 방사하지 않는다. 따라서, 통상의 착색제를 사용하여 색을 낼 때, 고려되는 중요한 파라미터는 착색제의 광-흡수성 및 광-반사성이다. 한편, 형광색은 빛을 방사한다. 따라서, 형광 착색제를 사용하여 색을 낼 때, 고려되는 중요한 파라미터는 형광 착색제의 광-흡수성, 광-반사성 및 광-방사성이다. 통상의 착색제 및 형광 착색제 사이의 이러한 차이로 인하여, 형광 염료를 사용하여 색을 낼 때 추가적 고려가 필요하다.

통상의 착색제로부터 색을 내는 기술은 잘 발달되어 있다. 예를 들어, 청색 착색제와 적색 착색제의 혼합물은 자주색을 제공할 것이라는 것은 공지되어 있다. 그러나, 형광 착색제로부터 색을 내는 기술은 잘 정의되지 않는다. 로저(Rohser)에 의하여 출원된 U.S 특허 제4,443,226호는 티오인디고(thioindigo) 및/또는 티오인디고의 적색 및 분홍색 계열의 유도체와 특정의 황색 분산 염료를 배합하여서 요구되는 바와 같은 형광 오렌지-적색의 쉐이드(shade)를 수득하여 빛에 대한 정착, 휘도 및 색점(color point)을 충족시키는 것을 기술한다.

시각적 신호, 예를 들어, 교통신호 등에 유용한 것과 같은 형광 황색 물품의 필요가 존재한다. 현재의 기술은 그러한 형광 황색 물품이나 그들을 얻기 위한 명백한 방법을 제시하지 않는다.

발명의 상세한 설명

발명의 요약

물체의 가시도는 보여지는 배경이나 주변과 물체 사이의 시각적 대조의 기능이다. 연구보고는 휘도 대조 및 색상 대조 양자가 환경에서의 물체, 예를 들어, 차도 상의 교통 신호의 가시도를 결정한다고 지적한다. 용어 "가시도 (visibility)" 및 "눈에 띔(conspicuity)"은 종종 부정확하게 일반적인 사용에 있어서 상호 교체 가능하게 사용된다. 기술적으로, "가시도"는 물체 감지의 시초라고 언급된다. 그것은 관찰자가 물체를 적극적으로 찾음에 의하여 주변으로부터 그 물체를 확실하게 구별할 수 있는 거리의 의미로 대개 종종 정의된다. 용어 "눈에 띔"은 물체가 발견되기 용이하다는 것이다. 관찰자가 적극적으로 물체를 찾거나 물체가 나타날 것을 기대하지 않을 지라도, 눈에 띄는 물체는 관찰자의 주의를 끄는 외견을 갖는다. 눈에 띄는 것은 물체와 배경사이의 대조 정도의 기능이다. 주변에 대한 그들의 대조가 증가될 수록, 시각 영역에서 물체는 보다 눈에 띄게 되며, 보다 두드러지게 된다. 일반적으로, 그의 휘도 및 채도(색채 강도)가 주위에 비해 증가할 수록 물체의 가시도 및 눈에 띔은 증가한다. 복합적인 시각 환경에서, "가시도" 및 "눈에 띔"은 시각적 지각의 체계를 나타낸다. 그것은 물체가 보일 수 있게 하나, 아직 확실한 것은 아니다. 그러나, 눈에 띄는 물체가 잘 보이는 것과는 다른 어떤 것이 되는 것은 불가능하다.

수많은 연구는 형광 신호 색채의 우수한 일광 가시도 성능이 형광색의 주변에 비해 높은 휘도에 기인하는 것이라는 것을 설명하였다. 통상의 착색된 물질의 휘도는 물질이 입사 일광을 반사하는 효율에 의하여 측정된다. 그러나, 형광 견본의 휘도는 두개의 양, 즉, 반사광에 기인하는 휘도와 형광성(재-방사된 광)에 기인하는 휘도의 총합이다. 형광성 휘도는 가시적 신호를 위해 사용되는 형광 물질의 고 가시성에 중추적인 역할을 한다. 형광성은 이용 가능한 태양 에너지를 휘도로 전환시키는, 착색된 물질의 효율을 증대시키는 메카니즘이라고 생각할 수 있다. 시각적 신호의 관점에서 형광 물질의 중요한 성질은 그들의 탁월한 상대 휘도(최고 휘도 대조)이고, 그래서, 그 필요가 가장 높을 때, 예를 들어, 황혼 또는 비가 올 때 및 흐릴 때와 같은 좋지 못한 일광 가시도 조건하에서도 가장 우수한 가시도 및 눈에 띄는 성능을 나타낸다. 고속도로 주의 신호와 같은 안전 신호에의 적용을 위하여, 좋지 못한 가시도 조건하에서도 높은 가시도를 나타내는 것이 매우 요망된다.

본 발명은 CIE 및 ASTM 요구 내의 색도 좌표 및 가시 신호를 위해 요구되는 형광 휘도를 갖는 황색을 갖는 형광 물품을 제공한다. 각각의 물품은 중합체 매트릭스, 및 물품에 사용되는 중합체 매트릭스를 위해 특히 선택되는 2종 이상의 상이한 염료의 혼합물을 포함한다. 또한, 형광 황색 역반사 시트(retroreflective sheeting) 및 그러한 시트를 제조하는 방법을 제공한다.

따라서, 본 발명의 첫 번째 실시 양태는 중합체 매트릭스; N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료; 및 형광 황록색 염료를 포함하는 형광 황색 물품에 관한 것이다. 여기에서, 상기 염료들은 중합체 매트릭스 중에 용해될 수 있고, 상기 물품은 CIE 1931 표준 색채 시스템의 관점에서 (0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.557, 0.440) 및 (0.500, 0.410)으로 정의되고, 0/45 조명/조망 기하학(또는 상응하는 45/0)을 사용하여 측정되며, CIE 표준 광원 D65를 사용하여 평가된 영역 내의 색도 좌표(x,y) 및 5 보다 큰 형광 휘도 팩터를 갖는다.

본 발명의 두 번째 실시 양태는 제1 및 제2 면을 갖는 착색 층을 포함하는 형광 역반사 물품에 관한 것이다. 상기 물품은 착색 층의 한 면상의 역반사 성분 또는 착색층의 한 면상에 부착된 역반사 기재 시트를 포함하며, 상기 정의된 형광 황색 물품을 포함한다.

본 발명의 세 번째 실시 양태는 중합체 매트릭스 중에서 형광 황록색 염료와 N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료를 혼합하여 고용체를 형성하는 단계; 및 그 고용체를 압출시켜 필름을 형성하는 단계를 포함하는 형광 황색 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 여기에서, 상기 필름은 중합체 매트릭스; N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료; 및 형광 황록색 염료를 포함하는 형광 황색 물품을 포함하며, 상기 염료들은 중합체 매트릭스 중에 용해될 수 있고, 상기 물품은 CIE 1931 표준 색채 시스템의 관점에서 (0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.557, 0.440) 및 (0.500, 0.410)으로 정의되고, 0/45 기하학을 사용하여 측정되며, CIE 표준 광원 D65를 사용하여 평가된 영역 내의 색도 좌표(x,y) 및 5 보다 큰 형광 휘도 팩터를 갖는다.

본 발명은 또한 도면과 관련하여 설명된다.

상세한 설명

정의

본원에서 언급된 바와 같은 용어 "착색제"는 안료 또는 염료, 또는 물품에 색상 및 채도 및 명도를 제공하는데 사용되는 다른 물질을 의미한다.

본원에서 언급된 바와 같은 용어 "종래의 착색제" 또는 "통상의 착색제"는 본원에서 서로 교체하여 사용될 수 있으며, 형광성을 나타내지 않는 착색제를 의미한다.

본원에서 언급된 바와 같은 용어 "염료"는 광의 선택적 흡수에 의하여 기재에 색채를 부여하는 물질을 의미한다. 염료는 적어도 일시적으로는 채색 물질의 어떤 결정 구조를 파괴하는 적용 방법을 통해 진행되고/되거나 용해될 수 있다. 염료는 흡수, 용해 및 기계적 보유에 의하여, 또는 이온 화학 결합이나 공유 화학 결합에 의하여 기재 내에 보유된다.

본원에서 언급된 바와 같은 용어 "형광 염료"는 제1 파장에서 빛을 흡수하고, 제1 파장 보다 긴 제2 파장에서 방사하는 염료를 의미한다.

본원에서 언급된 바와 같은 용어 "황색"은 CIE 1931 표준 색채 시스템의 관점에서 도 4에 도시되어 나타내어진 4개의 CIE 색도 좌표에 의하여 정의되고, 0/45 기하학을 사용하여 측정되며, CIE 표준 광원 D65를 사용하여 평가된 영역 내에 있는 색을 의미한다:

x	y
.500	.410
.425	.480
.465	.535
.557	.440

그 영역은 색도 좌표(x, y): 바람직하게, (0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.557, 0.440) 및 (0.500, 0.410); 보다 바람직하게, (0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.532, 0.465) 및 (0.480, 0.430); 및 가장 바람직하게 (0.440, 0.500), (0.465, 0.535), (0.532, 0.465) 및 (0.500, 0.443)에 의하여 정의된다. 가장 바람직한 영역은 고 포화 색채(highly saturated colors)로 규정된다.

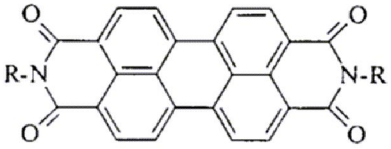
형광 휘도 팩터(Y_F)

휘도 팩터(CIE 트리스티뮬러스 값 Y)는 빛을 발광감(luminous sensation)으로 전환시키는 눈의 능력에 의하여 부여된 표면으로부터 방사되는 빛의 양(정상 인간 관찰자에 의하여 시각적으로 감지될 수 있는 전기 자기 방사력)의 표준 측정치이다. 그것은 견본의 휘도 대 동일한 조건 하에서 조사되고 조망된 완전한 방사기의 휘도의 총 비율로서 정의 된다. 형광 물질에 대하여, 휘도 팩터는 두개의 양, 즉, 반사된 휘도 팩터(Y_R) 및 형광 휘도 팩터(Y_F)의 총합이다. 형광 휘도 팩터(Y_F)는 견본의 형광 휘도(방사된 빛에 기인한 휘도) 대 유사하게 조사되어 조망된 완전한 방사기에 의하여 반사된 휘도의 비율이다. 어떤 특정 조사 및 조망 조건하에서, $Y=Y_R+Y_F$ 이다. 견본의 비-형광 대응부 및 다른 비-형광 고 휘도 착색된 물질로부터 형광 착색 견본을 구별짓는 형광 휘도($Y_F>0$)가 존재한다. 특정한 조사 및 조망 조건 하에서 측정된 형광 휘도 팩터(Y_F)는 흡수된 전기 자기 방사력을 발광감 (luminous sensation)으로 전환시키는 물질 효율의 측정치이다.

본 발명은 형광 황록색 염료를 중합체 매트릭스 중에서 N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료와 배합하여 얻어진다. 여기에서, 상기 염료들의 혼합물은 중합체 매트릭스 중에 용해 가능하다.

형광 황색 물품의 페릴렌 이미드 염료 성분은, 어떤 용해성 형광 황록색 염료와의 혼합물이 5 보다 큰 Y_F를 가질 것을 확보하기 위하여, 중합체 매트릭스 중에서 용해되어야 하고, 중합체 매트릭스 중에서 5 보다 큰 형광 휘도 팩터(Y_F)를 가져야 한다.

그러한 페릴렌 이미드 염료는 예를 들어 화학식(I)의 성분이다:



(I)

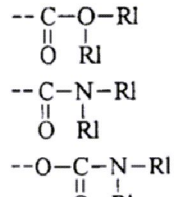
상기 식에서 R은

$-C_{1-20}$ 알킬;

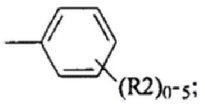
$-C_{3-20}$ 사이클로알킬;

1종 이상의 --OH

$--OC_{1-6}$ 알킬



-- 페닐;



에 의하여 치환된 $-C_{1-20}$ 알킬이고;

여기에서,

각각의 R1은 독립적으로 H 또는 C_{1-20} 알킬이며,

각각의 R2는 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{1-6} 알콕시 또는 할로이다.

용어 "알킬"은 상기에 나타낸 수의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄를 포함한다.

용어 "알콕시"는 상기에 나타낸 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 측쇄 알콕시를 포함한다.

용어 "할로"는 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도를 포함한다.

바람직한 페릴렌 이미드 염료는 R이 2-하이드록시에틸; n-펜틸: n-도데실; n-옥타데실; 사이클로도데실; 2,3-디하이드록시프로필; 프로필-2,3-디옥타데실카바메이트; 6-옥타데실헥사노에이트; 6-옥타데실헥산아미드; 2-에틸페닐; 2-이소프로필페닐; 2,6-디에틸페닐; 2,4,6-트리메틸페닐 및 2-메틸펜탄-5-N-(3,5,5-트리메틸헥스아미드)인 화학식(I)의 화합물이다. 보다 바람직한 것은 R이 2-에틸페닐; 2-이소프로필페닐; 2,6-디에틸페닐; 및 2,4,6-트리메틸페닐인 화학식(I)의 이미드 염료이다.

임의의 형광 황록색 염료는 그것이 페릴렌 이미드 염료와의 혼합물로서 중합체 매트릭스 중에서 용해될 수 있다면 본 발명에서 사용될 수 있다. 적당한 황록색 염료는 400 내지 500nm 내의 여기 범위, 380 내지 450nm 내의 흡수 범위 및 450 내지 550nm 내의 방사 범위를 가져야 한다. 그래서, 상기 임의의 페릴렌 이미드 염료는 1종 이상의 형광 황록색 염료, 예를 들어, 루모겐(Lumogen) F 황색 083 (독일의 루드빅샤펜에 소재하는 BASF로부터 구입 가능); CI 용매 황색 98; CI 용매 황색 160:1; 오라셋(Oraset) 황색 8GF(스위스의 바셀에 소재하는 시바-게이지(Ciba-Geigy)로부터 구입 가능); CI 용매 녹색 4; CI 용매 녹색 5; CI 안료 황색 101; 황금색 D-304(오하이오의 클리블랜드에 소재하는 데이-글로(Day-Glo)로부터 구입 가능); 및 CI 용매 황색 131 등과 배합될 수 있다.

본 발명의 중합체 매트릭스 성분은 일반적으로 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리비닐, 폴리아크릴레이트 및 그들의 혼합물 및 공중합체를 포함한다. 중합체의 선택은 그 안의 염료들의 용해도에 좌우되기 때문에, 본 발명자들은 페릴렌 이미드 염료 및 중합체 매트릭스의 가장 적당한 일정 배합을 밝혀냈다. 하기 표 및 추가의 설명은 특히 적당한 매트릭스를 예시한다.

[표]

염료 번호	화학식(I)에서 R기	우수한 용해도를 갖는 중합체	나쁜 용해도를 갖는 중합체
1	N,N'-비스(2-하이드록시에틸)	PC, PEST, PU	
2	N,N'-비스(n-펜틸)	PC, PEST, PO	
3	N,N'-비스(n-도데실)	PC, PO, PEST	
4	N,N'-비스(사이클로도데실)	PC, PEST	PO
5	N,N'-비스(2,3-디하이드록시-프로필)	PC, PEST	
6	N,N'-비스(프로필-2,3-디옥타데실카바메이트)	PC, PEST	
7	N,N'-비스(6-옥타데실헥사노에이트)	PC, PEST	PO
8	N,N'-비스(6-옥타데실헥산아미드)	PC, PEST	PO
9	N,N'-비스(2-에틸페닐)	PC, PO, PEST	
10	N,N'-비스(2-이소프로필페닐)	PC, PO, PEST, PU	
11	N,N'-비스(2,6-디에틸페닐)	PC, PEST	
12	N,N'-비스(2,4,6-트리메틸페닐)	PC, PU, PEST	
13	N,N'-비스(2-메틸펜탄-5-N-(3,5,5-트리메틸헥스아미드)	PC, PEST	PU, PO

PC …폴리카보네이트

PEST …폴리에스테르

PO … 폴리올레핀

PU …폴리우레탄

하기 염료들은 단독으로 또는 형광 황록색 염료와 배합하여 지시된 중합체 매트릭스 중에서 평가되었다.

폴리올레핀 공중합체

본 발명에서 1종 이상의 페릴렌 이미드 및 1종 이상의 황록색 염료와 함께 사용되는 폴리올레핀 공중합체는 예를 들어, 폴리(에틸렌-코-아크릴산), 예컨대, 프리마코 (Primacor) 3440(MI의 미들랜드에 소재하는 다우 케미칼 컴패니로 부터 구입 가능) 및 폴리(에틸렌-코-메타크릴산), 예컨대, 뉴크렐(Nucrel) 699(DE의 윌밍톤에 소재하는 E.I. 듀퐁 네머스로부터 구입 가능)를 포함할 수 있다. 폴리올레핀 공중합체에서 유용한 페릴렌 이미드 염료의 예시적 예는 N,N'-비스(2,6-디-이소프로필페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)로 믿어지는 루모겐(Lumogen) F240 (BASF로부터 구입 가능)이 있다.

폴리카보네이트

폴리카보네이트는 본 발명에서 유용한 매트릭스이다. FCR-2407(바이엘 코오퍼레이션으로부터 구입 가능)과 같은 비스페놀 A 폴리카보네이트가 특히 유용하다. N,N'-비스(2,6-디-이소프로필페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드), N,N'-비스(옥타데실)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)로 믿어지는 루모겐(Lumogen) F240 (BASF로부터 구입 가능) 및 N,N'-비스(펜에틸)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)와 같은 페릴렌 이미드 염료는 폴리카보네이트 매트릭스에서 유용한 예시적 예이다.

폴리에스테르

폴리에스테르는 본 발명에서 유용한 매트릭스이다. 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트는 예를 들어, 셀라(Selar) PT7001 및 셀라(Selar) PT8111(듀퐁사로부터 구입 가능)와 같은 코폴리에스테르로서 유용하다. 폴리에틸렌 나프탈레이트 폴리에스테르 및 그들의 공중합체 및 혼합물, 예를 들어, 나프탈렌 디카복실산 및 이소프탈산과 에틸렌 글리콜 또는 디메탄올사이클로헥산과 같은 폴리올과의 공중합체가 또한 사용될 수 있다. N,N'-비스(2,6-디-이소프로필페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 및 N,N'-비스(옥타데실)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)로 믿어지는 루모겐 (Lumogen) F240 (BASF로부터 구입 가능)과 같은 페릴렌 이미드 염료는 폴리에스테르 매트릭스에서 유용하다.

폴리카보네이트/폴리에스테르 혼합물

이스탈로이(Eastalloy) DA003(TN의 킹스포트에 소재하는 이스트만 케미칼 컴패니로부터 구입 가능)과 같은 폴리에스테르/폴리카보네이트 혼합물(alloy; blend)은 본 발명에서 유용한 매트릭스이다. N,N'-비스(2,6-디-이소프로필페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)로 믿어지는 루모겐 (Lumogen) F240 (BASF로부터 구입 가능) 및 N,N'-비스(옥타데실)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)와 같은 페릴렌 이미드 염료는 이들 폴리카보네이트 혼합물 매트릭스에서 유용하다.

폴리아크릴레이트

폴리메틸 메타크릴레이트와 같은 폴리아크릴레이트는 본 발명에서 유용하다. 사용될 수 있는 폴리메틸 메타크릴레이트의 예로는 플렉시글라스(Plexiglas) V045 및 플렉시글라스(Plexiglas) V825(PA의 브리스톨에 소재하는 아토하스로부터 구입 가능), 퍼스펙스(Perspex) CP924(MO의 세인트 루이스에 소재하는 ICI 아크릴릭스로부터 구입 가능) 및 루사이트(Lucite) 47K(듀퐁사로부터 구입 가능)가 있다.

폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체 및 폴리메틸 메타크릴레이트와의 혼합물은 또한 본 발명에서 유용하다. 예로는 솔레프(Solef) 1010 (SA 부루셀에 소재하는 솔베이로부터 구입 가능) 및 그의 플렉시글라스 V045와의 혼합물이 있다. N,N'-비스(2,6-디-이소프로필페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)로 믿어지는 루모겐 (Lumogen) F240 (BASF로부터 구입 가능) 및 N,N'-비스(2,6-디에틸페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)와 같은 페릴렌 이미드 염료는 폴리아크릴레이트 매트릭스에서 유용하다.

폴리우레탄

단량체(1)-(3), 즉, (1)디이소시아네이트, 예를 들어, 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트, 사이클로헥실 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 이들 디이소시아네이트의 배합물, (2) 폴리디올, 예를 들어, 폴리펜틸렌아디페이트 글리콜, 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜, 폴리카프롤락톤디올, 폴리-1,2-부틸렌 옥사이드 글리콜 및 이들 폴리디올의 배합물, 및 (3) 사슬 증량제, 예를 들어, 부탄디올 및 헥산디올로부터 유도되는 방향족 및 지방족 폴리우레탄은 본 발명에서 유용한 중합체 매트릭스이다. 상업적으로 구입 가능한 우레탄 중합체는 모탄(Morthane) L424.167 및 모탄(Morthane) PN-03(뉴 햄프셔의 시브룩에 소재하는 모르톤 인터내셔날 아이엔씨로부터 구입 가능)을 포함한다. N,N'-비스(2,6-디-이소프로필페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)로 믿어지는 루모겐(Lumogen) F240(BASF로부터 구입 가능)과 같은 페릴렌 이미드 염료는 그러한 폴리우레탄 매트릭스에서 유용하다.

N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(카복스이미드) 염료, 예컨대, 화학식(I)에 포함된 것은 상업적인 방법으로 구입할 수 있거나, 당업계에 주지된 유기 반응 방법에 따라 제조할 수 있다. 두가지 표준 방법이 지방족 치환된 염료 및 방향족 치환된 염료를 제조하기 위하여 사용되었다. 이들은 실시예 부분에 기술한다.

염료 비율 및 적하

황록색 염료 대 페릴렌 이미드 염료의 비율은 매우 넓은 범위에 걸쳐서 변화될 수 있다. 본 발명의 염료 혼합물은 적당한 비율에서 시각 신호용 황색을 위한 ASTM의 제한 및 CIE의 제한 양자를 포함하는 상기에서 정의된 바와 같은 황색의 색도 좌표 내의 황색 형광색을 제공할 수 있을 것이다. 형광 황색을 얻기 위한 황록색 염료 대 페릴렌 이미드 염료의 범위는 페릴렌 이미드 염료 약 100 중량부 대 황록색 염료 약 1 중량부 내지 페릴렌 이미드 염료 약 10 중량부 대 황록색 염료 약 100 중량부의 범위이다. 당업자는 선택되는 실질적인 비율이 의도되는 본 발명의 최종 용도에 따라 다양하게 변화될 수 있음을 인식할 것이다. 이것은 사용되는 특정 염료의 흡수 특성(예를 들어, 몰 흡수율) 및 몰중량을 포함하며, 필름이 구성된다면, 또한 필름 두께와 같은 제품 구성을 포함한다. 본 발명이 역반사 시트 구성에 사용된다면, 황록색 염료 대 페릴렌 이미드 염료의 비율은 사용되는 배킹 층(backing layer)의 용도에 따라 또한 달라져서, 이하에서 보다 상세히 기술되는 미세구, 큐브 등과 같은 역반사체를 얻을 수 있다.

전형적으로 약 0.01 내지 약 2.00 중량%, 바람직하게 약 0.05 내지 약 1.00 중량%, 및 가장 바람직하게 약 0.1 내지 0.6 중량%의 형광 염료 혼합물이 본 발명의 물품에 함유된다. 이러한 범위 밖의 염료 하중을 갖는 물품도 본 발명에 따라 사용될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 염료 적하가 최종 적용에 따라 달라질 수 있음에도 불구하고, 이러한 적하로 전형적으로 약 0.075 내지 0.25mm의 두꺼운 필름이 된다. 염료를 더 많이 적하한 물품은 동일한 염료를 더 조금 적하한 물품보다 더 밝은 형광 및/또는 더 깊은 색채를 나타낼 것이다. 그러나, 형광 염료를 너무 많이 적하한 물품은 그 형광 염료의 분자가 이웃하는 형광 염료 분자에 의하여 방사되는 에너지를 흡수할 때 발생하는 자기-퀀칭 현상(self-quenching phenomenon)을 나타낼 수 있다. 이러한 자기-퀀칭은 바람직하지 않은 형광 밝기의 감소를 초래한다.

몇몇 실시 양태에 있어서, 본 발명의 물품은 필름이다. 다른 실시 양태에 있어서, 이들 본 발명의 필름은 역반사를 한다. 티타늄 옥사이드 또는 칼슘 카보네이트와 같은 불투명화제를 함유하지 않는 본 발명의 필름은 투명하다. 그러한 능력은 착색 층(12)의 제2 면(16) 상에 역반사 성분(20)을 형성시킴에 의하여 도 1에 나타낸 바와 같이 하여 얻을 수 있고, 또는 별법으로서 역반사 기재 시트(42)를 (또는, 투명한 중간체 점착층(40)과 함께) 착색 층(32)의 제2 면(36)에 부착함에 의하여 도 2에 나타낸 바와 같이 하거나, 기재 시트 및 착색 층을 다른 하나와 직접 접촉시켜서 적층시킴(나타내지 안았음)에 의하여 얻을 수 있다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 역반사 기재 시트(42)는 그의 뒷면 상에 형성된 큐브-코너 역반사 성분(46)을 갖는 멤버를 포함한다. 다른 실시 양태에 있어서, 역반사 기재 시트는 미세구-기초 역반사 구조를 포함할 수 있다. 예컨대, 투명한 미세구의 단일 층 및 착색 층으로서 단일층의 반대 면상에 부착된 반사 수단을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 스크린 층/착색 층 배합물은 U.S. 특허 제3,190,178호 (맥켄지: McKenzie)에 기술된 바와 같은 캡슐화된-렌즈 역반사 시트의 커버 필름의 앞쪽 표면에 적층될 수 있고, 또는 심지어 캡슐화된-렌즈 시트의 커버로서 사용될 수 있다. 스크린 층은 투명한 중합체의 오버레이(overlay)이고, UV-흡수제를 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, 본 발명에서 임의적이다. 역반사 실시 양태에 있어서, 착색층 또는 역반사 성분 및 스크린 층 사이의 역반사 성분으로부터 배치된 적어도 그 부분은 가시 광선에 대해 거의 투명해야 한다.

도 3은 본 발명의 다른 역반사 실시 양태를 나타낸다. 여기에서 본 발명의 물품은 "버톤-타입(button-type)"의 역반사체이다. 물품(50)은 제1 면(54) 및 제2 면(56)을 갖는 착색 층(52), 제1 면(54)에 부착된 스크린 층(58) 및 기재 멤버(60)를 포함하여 착색 층(52)을 에워싸는 기재 멤버(60) 및 스크린 층(58)을 갖는다. 제2 면(56)은 거기에 형성된 역반사 성분(62)을 갖는다. 스크린 층(58) 및 착색 층(52)은 나타낸 바와 같이 서로 간격이 띄워져 배치될 수 있고, 또는 별법으로서 서로 접촉되어 배치될 수도 있다. 제1 면(54)이 스크린 층(58)과 함께 조망 및 역반사 효과를 위하여 존재하는 것과 같이, 물

품(50)은 배킹(나타내지 않았음), 예컨대, 사인 판상에 장착될 수 있다.

경우에 따라, 본 발명의 물품은 실질적으로 단단하거나 가요성 형태로 만들 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시 양태에 있어서, 물품은 약 1 센티미터의 직경을 갖는 굴대에 의하여 구부러질 정도로 충분히 가요성일 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 역반사 구현예의 일부의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 다른 역반사 구현예의 일부의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 역반사 구현예의 단면도이다.

도 4는 본원에서 황색으로서 정의되는 색채 영역을 정의하는 CIE 1931 색도 도표이다.

실시예

하기 약어가 실시예에서 사용된다.

약어 (또는 번호)[1]	의미
0240	BASF로부터 구입한 루모겐(Lumogen) F240-오렌지 페릴렌 염료
YPPE	N,N'-비스(펜에틸)-3,4:9,10-페릴렌비스(다카복스이미드)
YP18	N,N'-비스(옥타데실)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
4	N,N'-비스(사이클로도데실)-3,4:9,10-페릴렌비스(다카복스이미드)
6	N,N'-비스(프로필-2,3-디옥타데실카바메이트)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
13	N,N'-비스[2-메틸펜탄-5-N-(3,5,5-트리메틸헥스아미드)]-3,4:9,10-페릴렌비스(다카복스이미드)
12	N,N'-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
11	N,N'-비스(2,6-디에틸페닐)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
8	N,N'-비스(6-옥타데실헥산아미드)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
3	N,N'-비스(n-도데실)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
2	N,N'-비스(n-펜틸)-3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드)
6961A	시바-게이지로부터 구입한 크로모프탈 레드 6961A
L083	BASF로부터 구입한 루모겐 F 황색 083 - 페릴렌 염료
SY98	훽스트로부터 구입한 CI 용매 황색 98 - 티오크산텐 염료
SY160	바이엘로부터 구입한 CI 용매 황색 160:1 - 벤족사졸쿠마린 염료
08GF	시바-게이지로부터 구입한 오라셋 황색 8GF - 메틴 염료
SG4	BASF로부터 구입한 CI 용매 녹색 4 - 크산텐 염료
SG5	BASF로부터 구입한 CI 용매 녹색 5 - 페릴렌 염료
PY101	BASF로부터 구입한 CI 안료 황색 101 - 아조메틴 염료
D304	데이-글로 칼라로부터 구입한 황금색 D-304 - 티오크산텐 염료
SY131	데이-글로 칼라로부터 구입한 CI 용매 황색 131 - 나프탈이미드 염료
PC	비스페놀 A 폴리카보네이트
PO	폴리올레핀 공중합체

PMMA	폴리메틸메타크릴레이트
PEST	폴리에스테르
PC/PEST	폴리카보네이트 및 폴리에스테르의 혼합물
PUR	폴리우레탄
PVDF/PMMA	폴리비닐리딘 플루오라이드 및 폴리메틸메타크릴레이트의 혼합물

[1]전술한 표의 염료 구조를 참조하라.

색채 측정

색도 좌표(x,y)는 0/45 조명/조망 기하학을 사용하여 형광 견본의 색채 측정을 위한 ASTM E991:표준 방법에 따라 측정하였다. CIE는 CIE 표준 광원 D65를 실현하기 위한 인공적인 광원을 권고하지 않지만, ASTM E991은 적절한 D65 자극을 평가하는 방법을 기술한다. 기구의 광원 순응 팩터(SCF; source conformance factor)의 측정은 이들 방법중 하나이다. 사용된 분광 광도계의 견본 부에서 측정된 CIE 광원 D65의 자극의 광원 순응 팩터는 300 내지 700nm 범위에 대해 17.9이고, 300 내지 380nm 범위에 대해 35.9이며, 380 내지 700nm 범위에 대해 9.2 였다. 색도 좌표는 CIE 표준 광원 D65 및 CIE 1931 (2°) 표준 관찰기에 대해 측정되었다.

유리 필름(free film)의 색채는 3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이트 브랜드 VIP 반사 시트 백색 3990, 또는 400 내지 700nm 범위에 대해 약 80%의 광학 반사를 갖는 백색 세라믹 타일 상에 장착된 필름을 사용하여 측정하였다.

형광 및 형광 휘도 팩터

형광 휘도 팩터(Y_F)는 하기 분광 광도 기구 방법을 사용하여 측정하였다:

(1) 샘플의 총 휘도 팩터(Y)는 CIE 1931(2°) 표준 관찰기에 대한 Y 값을 산출하는 CIE 광원 D65에 대해 ASTM 프랙티스 E991에 따라 측정하였다.

(2) 400 내지 700nm 범위의 파장 범위에 대한 샘플의 반사된 분광 방사 팩터(β_R)는 유진 알렌에 의한 논문 "형광 샘플의 분광 방사 팩터 커브의 반사 및 형광 성분으로의 분리"(저널 Applied Optics(Vol. 12 No.2)의 페이지 289-293(1973)에 공개됨)에 기술된 방법을 사용하여 측정하였다. 형광-약화 및 형광-제거 필터로 샤프 컷-오프 롱 패스 필터를 사용하였다. 필터의 분광 투과 특성은 하기와 같았다:

	지시된 투과율(%)에서 파장(nm)		
필터 확인/설명	0%T	5%T	10%T
형광-약화	490	505	507
형광-제거	540	562	565

(3) 샘플의 반사 휘도 팩터(Y_R)는 반사된 분광 방사 팩터로부터 CIE 광원 D65 및 CIE 1931(2°) 표준 관찰기에 대해 측정하였다.

(4) CIE 광원 D65 및 CIE 1931(2°) 표준 관찰기에 대한 샘플의 형광 휘도 팩터(Y_F)는 하기 방정식을 사용하여 계산하였다:

$$Y_F = Y - Y_R$$

또한, 샘플을 자연 일광하에서 관찰하여, 샘플이 나안에 대해 형광을 나타내는지 여부를 측정하였다. 샘플은 가시적인 형광이 절단 말단을 따라 나오는 듯한지 고려되었다.

실시예 1

실시예 1은 염료 하중 범위를 갖는 폴리카보네이트 매트릭스 중의 본 발명의 실시 양태를 설명한다.

하기와 같이 실시예 1을 위한 필름을 제조하였다. 형광 염료들을 표 1 에 나타낸 중량% 하중으로 폴리카보네이트 수지 펠릿과 혼합하였다. 사용된 수지 펠릿은 마크롤론(Makrolon) FCR-2407(PA의 피츠버그에 소재하는 바이엘 코오퍼레이션으로부터 구입 가능)이었다. 염료/수지 혼합물을 밤새도록 건조시켜서 습기를 제거하였다. 밤새 건조시킨 후, 260℃, 260℃ 및 304℃에서 세개의 가열 영역 셋트 및 304℃에서 필름 다이 셋트를 갖는 단일 스크류 압출기를 사용하여, 그 혼합물을 약 4 mil(0.1mm) 두께의 필름으로 압출하였다. 상기 압출기는 독일의 칼스류흐에 소재하는 해크로부터 구입할 수 있는 바와 같은 해크 레오코드(Haake Rheocord)용 3/4 인치 단일 스크류 압출기였다.

그 후, 샘플 1H, 1I 및 1J에 대해, 필름을 MN의 세이트 폴에 소재하는 3M 컴패니에 의하여 제조된 3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이드 브랜드 LDP 역반사 시트 3970 구조 상에 적층시켰다.

샘플 1A 내지 1G는 두개의 4mil(0.10mm) 착색된 필름을 함께 열 적층시키고, 생성된 착색 필름의 제1 표면에 2mil(0.05mm) 투명 PMMA 오버레이를 적층시킴에 의하여 제조하였다. 역반사 성분을 착색된 필름의 제2 표면으로 압형하였다. 2mil(0.05mm) 오버레이는 시바-게이지 코오퍼레이션으로부터 구입한 1.8중량% 티뉴빈(Tinuvin) 327 을 함유하였다.

색채는 상기에서 기술된 바와 같은 각각의 샘플에 대해 측정하였고, 결과를 표 1에 나타낸다. 샘플들은 절단 말단을 따라 가시적인 형광을 나타내었다.

[표 1]

샘플 번호	염료 1	염료 1 (중량%)	염료 2	염료 2 (중량%)	색도 좌표 (Chromaticity Coordinates)		
					x	y	Y_F
1A	0240	0.1	SY98	0.1	0.515	0.478	50.0
1B	YPPE	0.1	SY98	0.1	0.525	0.468	41.9
1C	YP18	0.067	SY98	0.1	0.517	0.475	43.6
1D	YP18	0.067	SY98	0.12	0.506	0.486	49.8
1E	YP18	0.083	SY98	0.12	0.514	0.478	45.7
1F	YP18	0.1	SY98	0.12	0.522	0.470	41.7
1G	YP18	0.12	SY98	0.12	0.526	0.466	34.9
1H	YP18	0.05	SY98	0.09	0.457	0.496	미 측정
1I	YP18	0.067	SY98	0.12	0.473	0.497	미 측정
1J	YP18	0.083	SY98	0.15	0.483	0.496	미 측정

실시예 2

실시예 2는 염료 하중 범위를 갖는 폴리메타크릴레이트 매트릭스 중의 본 발명의 실시 양태를 설명한다.

사용된 중합체 매트릭스가 폴리카보네이트 대신 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA)이었던 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 바와 같이 실시예 2를 위한 필름을 제조하였다. 사용된 PMMA는 ICI 아크릴릭스(MO의 세인트 루이스 소재)로부터 구입한 퍼스펙스(Perspex) CP924 또는 CP923, 또는 듀퐁(DE의 윌밍톤 소재)으로부터 구입한 루사이트(Lucite) 47K이었고, 모두 벤조트리아졸 타입의 UV 흡수제 약 0.3중량%를 함유하였다. 필름을 압출이나 용매 캐스팅에 의하여 만들었다. PMMA를 위한 압출 온도는 249℃ 내지 260℃였다. 용매 캐스트 필름은 테트라하이드로퓨란 및 메틸 에틸 케톤의 혼합물 중에 수지 및 염료를 용해시키고, 실온에서 천천히 건조시킴에 의하여 제조하였다. 사용된 염료 및 하중은 표 2에 나타낸 바와 같다. 필름 샘플은 4mil(0.10mm) 착색된 필름을 역반사 시트 샘플(3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이드 브랜드 LDP 시트 3970)에 적층시킴에 의하여 만들었다. 각각의 샘플의 색도 좌표를 상기에 기술된 바와 같이 측정하였고, 결과를 표 2에 나타낸다. 샘플들은 절단 말단을 따라 가시적인 형광을 나타내었다.

[표 2]

샘플 번호	염료 1	염료 1 (중량%)	염료 2	염료 2 (중량%)	색도 좌표	
					x	y
2A	0240	0.20	D304	0.02	0.504	0.471
2B	0240	0.10	PY101	0.10	0.487	0.498
2C	0240	0.10	SY160	0.10	0.508	0.480
2D	0240	0.10	SG4	0.10	0.496	0.457
2E	0240	0.10	SY98	0.25	0.508	0.474
2F	0240	0.10	D304	0.10	0.513	0.476

실시예 3

실시예 3은 염료 하중 범위를 갖는 폴리우레탄 매트릭스 중의 본 발명의 실시 양태를 나타낸다.

사용된 중합체 매트릭스가 폴리카보네이트 대신 폴리우레탄 (PUR)이었던 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 바와 같이 실시예 3을 위한 필름을 제조하였다. 사용된 PUR은 시브룩에 소재하는 모르톤 인터내셔날 아이엔씨로부터 구입한 모탄 I 424.167 이었다. 사용된 염료 및 하중은 표 3에 나타낸 바와 같다. PUR에 대한 압출 조건은 154-199℃였다. 역반사 시트 샘플은 4mil(0.10mm) 착색된 필름을 3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이드 브랜드 LDP 역반사 시트 3970에 적층시킴에 의하여 만들었다. 색채 측정은 각각의 적층된 샘플 상에서 및 유리 필름(free film) 상에서 수행하였고, 백색 세라믹 타일을 사용하여 백업 측정하였다.

[표 3]

샘플 번호	염료 1	염료 1 (중량%)	염료 2	염료 2 (중량%)	적층 구조		유리 필름 (Free Film)		
					색도 좌표		색도 좌표		Y_F
					x	y	x	y	
3A	0240	0.10	SY98	0.10	0.495	0.471	0.484	0.440	18.3
3B	0240	0.08	SY98	0.12	0.505	0.477	0.483	0.446	28.1
3C	0240	0.07	SY98	0.13	0.510	0.464	0.481	0.424	17.3

실시예 4

실시예 4는 염료 하중 범위를 갖는 폴리카보네이트/폴리에스테르 혼합물 매트릭스 중의 본 발명의 실시 양태를 설명한다.

사용된 중합체 매트릭스가 폴리카보네이트 대신 폴리카보네이트/폴리에스테르(PC/PEST)이었던 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 바와 같이 실시예 4를 위한 필름을 제조하였다. 사용된 PC/PEST는 TN의 킹스포트에 소재하는 이스트만 케미칼 컴패니로부터 구입한 이스탈로이(Eastalloy) DA003이었다. 압출 조건은 270-290℃였다. 사용된 염료 및 그의 하중은 표 4에 나타낸 바와 같다.

역반사 시트 샘플은 4mil(0.10mm) 착색된 필름을 3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이드 브랜드 LDP 역반사 시트 3970에 적층시킴에 의하여 만들었다. 색채 측정은 각각의 적층된 샘플 상에서 및 유리 필름(free film) 상에서 수행하였고, 백색 세라믹 타일을 사용하여 백업 측정하였다.

[표 4]

샘플 번호	염료 1	염료 1 (중량%)	염료 2	염료 2 (중량%)	적층 구조		유리 필름 (Free Film)		
					색도 좌표		색도 좌표		Y_F
					x	y	x	y	
4A	YP18	0.10	SY98	0.10	0.498	0.480	0.446	0.434	22.2
4B	YP18	0.07	SY98	0.12	0.490	0.493	0.475	0.472	22.9
4C	YP18	0.05	SY98	0.15	0.476	0.501	0.466	0.478	20.4
4D	YP18	0.15	SY98	0.05	0.506	0.465	0.481	0.425	20.6

실시예 5

실시예 5는 폴리올레핀 공중합체 매트릭스 중의 본 발명의 실시 양태를 설명한다.

사용된 중합체 매트릭스가 폴리카보네이트 대신 폴리(에틸렌-코-아크릴산) (EAA)이었던 것을 제외하고는 실시예 1에서 기술된 바와 같이 실시예 5를 위한 필름을 제조하였다. 사용된 EAA는 MI의 미들랜드에 소재하는 다우 케미칼 컴패니로 부터 구입한 프리마코 (Primacor) 3440이었다. EAA에 대한 압출 조건은 175-215℃였다. 사용된 염료 및 그의 하중은 표 5에 나타낸 바와 같다.

역반사 시트 샘플은 4mil(0.10mm) 착색된 필름을 3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이드 브랜드 LDP 역반사 시트 3970에 적층시킴에 의하여 만들었다. 색채 측정은 각각의 적층된 샘플 상에서 및 유리 필름(free film) 상에서 수행하였고, 백색 세라믹 타일을 사용하여 백업 측정하였다.

[표 5]

샘플 번호	염료 1	염료 1 (중량%)	염료 2	염료 2 (중량%)	적층 구조		유리 필름 (Free Film)		
					색도 좌표		색도 좌표		Y_F
					x	y	x	y	
5A	0240	0.10	SY98	0.10	0.460	0.475	0.433	0.420	17.5
5B	0240	0.10	PY101	0.10	0.510	0.461	0.464	0.445	16.2

실시예 6

실시예 6은 염료 하중 범위를 갖는 폴리카보네이트 매트릭스 중의 본 발명의 실시 양태를 설명한다.

하기와 같이 실시예 6을 위한 필름을 제조하였다. 형광 염료들을 표 6 에 나타낸 중량% 하중으로 폴리카보네이트 수지 펠릿과 혼합하였다. 사용된 수지 펠릿은 마크롤론(Makrolon) FCR-2407(PA의 피츠버그에 소재하는 바이엘 코오퍼레이션으로부터 구입 가능)이었다. 염료/수지 혼합물을 밤새도록 건조시켜서 습기를 제거하였다. 밤새 건조시킨 후, 260℃, 260℃ 및 304℃에서 세개의 가열 영역 셋트 및 304℃에

서 필름 다이 셋트를 갖는 단일 스크류 압출기를 사용하여, 그 혼합물을 약 4 mil(0.1mm) 두께의 필름으로 압출하였다. 상기 압출기는 독일의 칼스류흐에 소재하는 해크로부터 구입할 수 있는 바와 같은 해크 레오코드(Haake Rheocord)용 3/4 인치 단일 스크류 압출기였다.

샘플들은 두개의 4mil(0.10mm) 착색된 필름을 함께 열 적층시키고, 생성된 착색 필름의 제1 표면에 2mil(0.05mm) 투명 PMMA 오버레이를 적층시킴에 의하여 제조하였다. 역반사 성분을 착색된 필름의 제2 표면으로 압형하였다. 2mil(0.05mm) 오버레이는 시바-게이지 코오퍼레이션으로부터 구입한 1.8중량% 티뉴빈(Tinuvin) 327 을 함유하였다.

색채는 상기에서 기술된 바와 같은 각각의 샘플에 대해 측정하였고, 결과를 표 6에 나타낸다. 또한 각각의 샘플에 대해 형광 시험을 행하였으며, 각각의 샘플에서 관찰하였다.

[표 6]

샘플 번호	염료 1	염료 1 (중량%)	염료 2	염료 2 (중량%)	색도 좌표		Y_F
					x	y	
6A	6961A	0.05	SY98	0.15	0.485	0.503	59.6
6B	6961A	0.10	SY98	0.10	0.501	0.488	57.3
6C	6961A	0.12	SY98	0.12	0.510	0.482	54.9

실시예 7

하기 필름을 제조하고 시험하여, 형광 황록색 염료가 존재하지 않는 다양한 중합체 매트릭스중에서 다양한 페릴렌 이미드 염료의 색도 및 형광 휘도 팩터(Y_F)를 측정하였다. 필름은 실시예 1-6 에서 기술된 바와 같은 각각의 중합체의 압출에 의하여 만들었다. 필름의 색채는 3M 스카칠라이트 브랜드 다이아몬드 그레이드 브랜드 VIP 역반사 시트 백색 3990 상에 장착된 필름을 사용하여 측정하였다. 표 7은 그 결과를 나타낸다.

[표 7]

염료 ID	염료(중량%)	중합체 ID	Y_F	x	y
염료 5	0.2	PC (FCR-2407)	26.5	0.540	0.433
염료 6	0.2	PC (FCR-2407)	28.8	0.470	0.424
염료 8	0.2	PC (FCR-2407)	20.8	0.491	0.406
염료 11	0.1	PC (FCR-2407)	38.0	0.484	0.454
염료 11	0.3	PC (FCR-2407)	36.1	0.517	0.464
염료 12	0.1	PC (FCR-2407)	38.3	0.481	0.456
염료 12	0.3	PC (FCR-2407)	34.9	0.518	0.464
염료 13	0.2	PC (FCR-2407)	22.8	0.542	0.424
YP18	0.2	PC (FCR-2407)	31.2	0.534	0.441
YPPE	0.2	PC (FCR-2407)	34.1	0.528	0.442
염료 2	0.1	PO (프리마코 3340)	10.5	0.498	0.384
염료 3	0.01	PO (프리마코 3340)	15.1	0.369	0.371
염료 3	0.1	PO (프리마코 3340)	9.2	0.449	0.367
염료 4	0.2	PO (프리마코 3340)	4.3	0.504	0.343
염료 8	0.2	PO (프리마코 3340)	5.4	0.411	0.347
염료 11	0.01	PO (프리마코 3340)	17.6	0.357	0.382
염료 11	0.1	PO (프리마코 3340)	26.0	0.445	0.417
염료 12	0.01	PO (프리마코 3340)	9.1	0.345	0.355
염료 12	0.1	PO (프리마코 3340)	21.5	0.453	0.412
염료 12	0.3	PO (프리마코 3340)	11.1	0.491	0.388
염료 13	0.2	PO (프리마코 3340)	2.9	0.449	0.346
O240	0.1	PO (프리마코 3340)	34.5	0.445	0.442
O240	0.3	PO (프리마코 3340)	33.5	0.492	0.436
YPPE	0.2	PO (프리마코 3340)	4.0	0.336	0.383
YP18	0.2	PEST (CHMD CoPEN)[a]	35.8	0.527	0.404
O240	0.2	PEST(셀라 PT 7001)	45.6	0.527	0.440
YP18	0.2	PEST(셀라 PT 7001)	34.8	0.538	0.431
O240	0.2	PEST (셀라 PT 8111)	43.3	0.524	0.432
YP18	0.2	PEST (셀라 PT 8111)	34.9	0.535	0.429
O240	0.2	PMMA/PVDF [b]	37.6	0.497	0.449
YP18	0.2	PMMA/PVDF [b]	6.4	0.548	0.365
염료 3	0.1	PMMA (플렉시글라스 V825)	35.7	0.484	0.441
염료 12	0.1	PMMA (플렉시글라스 V825)	48.5	0.477	0.466
염료 12	0.3	PMMA (플렉시글라스 V825)	44.6	0.516	0.465
염료 11	0.1	PMMA (플렉시글라스 V825)	49.6	0.492	0.466
염료 11	0.3	PMMA (플렉시글라스 V825)	42.9	0.527	0.466
O240	0.2	PMMA (플렉시글라스 VO45)	50.4	0.498	0.466
염료 4	0.2	PMMA (플렉시글라스 VO45)	19.5	0.563	0.417
O240	0.2	PMMA (퍼스펙스 CP-924)	54.6	0.493	0.464
YP18	0.06	PMMA (퍼스펙스 CP-924)	19.2	0.372	0.389
O240	0.25	PUR (모탄 L424.167)	38.0	0.513	0.447
O240	0.2	PUR (모탄 PNO3)	37.8	0.526	0.423

[a] 나프탈렌 디카복실산 50몰%, 에틸렌 글리콜 30몰% 및 사이클로헥산디메탄올 (CHMD) 20몰%의 코폴리에스테르;

[b] 솔레프(Solef) 1010 및 프렉시글라스(Plexiglas) V045의 60/40(중량) 혼합물.

실시예 8

지방족 염료:

형광 염료 YP18을 제조하기 위한 하기 방법은 모두 지방족 치환된 염료를 제조하기 위하여 사용되는 표준 방법이었다.

3리터 삼목 둥근 바닥 플라스크는 기계적 교반기 및 냉수 응축기 및 전기 열 맨틀을 구비하였다. 그 플라스크에 3,4:9,10-페릴렌 테트라카복실산 무수물 157g(0.40몰), 옥타데실아민 210g(0.78몰) 및 DMF 1500g을 첨가하였다. 반응물을 고속으로 교반하였다. 적당한 속도로 혼합물을 가열하여 140℃의 배치(batch) 온도로 만들었다. 배치에 지나친 열을 가하면 반응물의 기포가 형성될 수 있다. 기포가 발생되면, 기포가 가라앉을 때까지 열을 줄인 후, 다시 차차로 열을 적용한다. 일단 반응 온도가 140℃에 도달하면, 배치를 5시간 동안 우수한 교반 상태로 유지하였다. 이때, IR을 사용하여 배치를 시험하여 잔류 무수물 %를 측정하였다. 일단 반응이 완결되면, 배치를 15℃로 냉각시키고, 여과하여 적색 고체 생성물을 수집하였다. 물 1000g을 반응 플라스크에 첨가하고, 80℃로 가열한 후, 이를 사용하여 케이크를 완전히 세척하였다. 110℃이고, 완전히 진공인 진공 오븐 중에서 생성물을 건조시켜서 오렌지-적색 분말 330g(92%)을 수득하였다.

유사한 방법을 사용하여 하기의 지방족 염료를 제조하였는 바, 하기와 같은 변경이 있었고, 그 염료의 숫자는 표 1에 언급된 염료들이다.

염료 1을 제조하기 위하여, 옥타데실아민 대신에 동몰량의 에탄올아민을 사용하였다.

염료 2를 제조하기 위하여, 옥타데실아민 대신에 동몰량의 아밀아민을 사용하였다.

염료 3을 제조하기 위하여, 옥타데실아민 대신에 동몰량의 도데실아민을 사용하였다.

염료 4를 제조하기 위하여, 옥타데실아민 대신에 동몰량의 사이클로도데실아민을 사용하였다.

염료 5를 제조하기 위하여, 옥타데실아민 대신에 동몰량의 3-아미노-1,2-프로판 디올을 사용하였다.

실시예 9

염료 6의 제조

500㎖ 삼목 둥근 바닥 플라스크는 기계적 교반기 및 응축기를 구비하였다. 염료5 5.4g(0.01몰), 옥타데실아민 11.8g(0.04몰), 디부틸틴 디라우레이트 1 방울 및 크실렌 200g을 첨가하였다. 혼합물을 가열하여 총 29시간 동안 환류시켰다. IR은 소량의 잔류 이소시아네이트를 나타내었다. 실온으로 냉각시키고, 고체를 여과하였다. 끓는 DMF로부터 재결정하여 어두운 적-자색 고체 생성물을 수득하였다.

실시예 10

염료 7의 제조

1리터 삼목 둥근 바닥 플라스크는 기계적 교반기 및 냉수 응축기 및 전기 열 맨틀을 구비하였다. 그 플라스크에, 3,4:9,10-페릴렌 테트라카복실산 무수물 39.2g(0.10몰), 5-아미노카프로산 27.5g(0.21몰) 및 N-메틸 피롤리돈 500g을 첨가하였다. 반응물을 고속으로 교반하였다. 적당한 속도로 혼합물을 가열하여 200℃의 배치(batch) 온도로 만들고, 배치를 5시간 동안 우수한 교반 상태로 유지하였다. 배치를 실온으로 냉각시키고, 여과하여 적색 고체 생성물을 수집하였다. 물 500g을 반응 플라스크에 첨가하고, 80℃로 가열한 후, 이를 사용하여 케이크를 완전히 세척하였다. 110℃이고, 완전히 진공인 진공 오븐 중에서 생성물을 건조시켜서 오렌지-적색 분말(중간체 1) 43.5g(70%)을 수득하였다.

기계적 교반기 및 딘-스탁 트랩/응축기를 구비한 삼목 둥근 바닥 플라스크 중에서, 상기 중간체 12.4g(0.02몰)을 옥타데칸올 75g(0.28몰) 및 파라 톨루엔 설폰산 1.0g과 혼합하였다. 18시간 동안 120℃로 가열하였다. 실온으로 냉각시키고, 메틸 에틸 케톤 400g을 첨가하였다. 가열하여 1시간 동안 환류시킨 후, 냉각시키고, 고체 생성물을 버크너 깔대기(buchner funnel) 상에서 여과하였다. 추가의 따뜻한 MEK로 세척한 후, 오븐-건조시켜서 깊은 적색 착색 생성물 15.8g을 수득하였다.

실시예 11

염료 8의 제조

100㎖ 둥근-바닥 플라스크 중에서, 중간체 1(실시예 10에서 제조됨) 12.4g (0.02몰)을 옥타데실아민 25g(0.093몰) 및 디글림 75㎖와 혼합하였다. 150℃로 가열하여 18시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 물 400g을 첨가한 후, 여과하였다. 상기 고체를 MEK 400g 중으로 적하하고, 가열하여 환류시킨 후, 냉각시키고, 여과하고, 건조시켜 어두운 적색 생성물 20.3g을 수득하였다.

실시예 12

염료 13의 제조

500㎖ 삼목 둥근 바닥 플라스크는 기계적 교반기, 딘-스탁 트랩/냉수 응축기 및 전기 열 맨틀을 구비하였다. 그 플라스크에 2-메틸-1,5-디아미노펜탄 116g(1.0몰) 및 3,5,5-트리메틸헥산산 79g(0.5몰)을 첨가하였다. 150-160℃로 가열한 후, GC (가스 크로마토그래피) 하였다; 5시간 후, 비거록스 컬럼(Vigeraux column) 및 진공 펌프를 사용하여 혼합물을 증류시켰다. 150-160℃의 헤드 온도 및 0.25㎜Hg의 진공에서 생성물(중간체 2)을 수집하였다.

500㎖ 삼목 둥근 바닥 플라스크는 기계적 교반기 및 냉수 응축기 및 전기 열 맨틀을 구비하였다. 그 플라스크에 3,4:9,10-페릴렌 테트라카복실산 무수물 11.7g(0.03몰), 중간체2 15.0g(0.06몰) 및 DMF 200g을 첨가하였다. 반응물을 고속으로 교반하였다. 적당한 속도로 혼합물을 가열하여 환류 온도로 만들었다; 20 시간 동안 배치를 우수한 교반 상태로 유지하였다. 배치를 실온으로 냉각시키고, 여과시켜 적색 고체 생성물을 수집하였다. 물 500g을 반응 플라스크에 첨가하고, 80℃로 가열한 후, 이를 사용하여 케이크를 완전히 세척하였다. 110℃의 진공 오븐 중에서 생성물을 건조시켜서 적색 분말 20.8g(80%)을 수득하였다.

실시예 13

하기 방법을 사용하여 염료 10을 합성하였다. 하기 방법은 방향족 치환된 염료를 제조하는데 사용되는 일반적인 방법이다.

1 리터 삼목 둥근 바닥 플라스크는 기계적 교반기, 딘-스탁 트랩/냉수 응축기, 질소 하제, 온도 탐침 및 전기 열 맨틀을 구비하였다. 그 플라스크에 3,4:9,10-페릴렌 테트라카복실산 무수물 50g(0.127몰), 2-이소프로필 아닐린 68.9g (0.51몰), 아세트산 아연 17.7g(0.09몰) 및 퀴놀린 500g을 첨가하였다. 반응물을 고속으로 교반하였다. 약간의 질소 스트림을 사용하고 적당한 속도로 혼합물을 가열하여 240℃의 배치(batch) 온도로 만들었다. 4시간 동안 배치를 이 온도로 유시켰다. 배치를 70℃로 냉각시키고, 메탄올 400g을 첨가한 후, 잘 교반하였다. 여과하여 적색 고체 생성물을 수집하였다. 상기 고체를 메탄올 600g과 함께 플라스크에 다시 넣은 후, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 여과하여 고체를 수집하였

다. 상기 고체를 물 700g 및 소듐 카보네이트 100g과 함께 플라스크에 다시 넣은 후, 80℃로 가열하였다. 2시간 동안 유지킨 후, 버크너(buchner) 상에서 여과한 후, 추가의 물로 잘 세척하였다. 110℃이고, 완전히 진공인 진공 오븐 중에서 생성물을 건조시켜서 적색 분말 69g(86%)을 수득하였다.

염료 9는 2-이소프로필 아닐린 대신에 동몰량의 2-에틸 아닐린을 사용한 것을 제외하고는 상기와 유사한 방법으로 제조하였다.

염료 11은 2-이소프로필 아닐린 대신에 동몰량의 2,6-디에틸 아닐린을 사용한 것을 제외하고는 상기와 유사한 방법으로 염료 11을 제조하였다.

염료 12는 2-이소프로필 아닐린 대신에 동몰량의 2,4.6-트리메틸 아닐린을 사용한 것을 제외하고는 상기와 유사한 방법으로 염료 12를 제조하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 중합체 매트릭스;

(b) N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료; 및

(c) 형광 황록색 염료

를 포함하는 형광 황색 물품으로서,

여기에서,

(i) 상기 염료들은 중합체 매트릭스 중에 용해될 수 있고,

(ii) 상기 물품은 CIE 1931 표준 색채 시스템의 관점에서 (0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.557, 0.440) 및 (0.500, 0.410)으로 정의되고, 0/45 기하학을 사용하여 측정되며, CIE 표준 광원 D65를 사용하여 평가된 영역 내의 색도 좌표(x,y) 및 5 보다 큰 형광 휘도 팩터를 갖는 형광 황색 물품.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 폴리올레핀 공중합체, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 공중합체 혼합물(alloy), 폴리아크릴레이트, 폴리메트크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리비닐클로라이드, 또는 그들의 혼합물을 포함하는 물품.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 폴리카보네이트를 포함하는 물품.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 중합체 매트릭스가 폴리에스테르를 포함하는 물품.

청구항 5

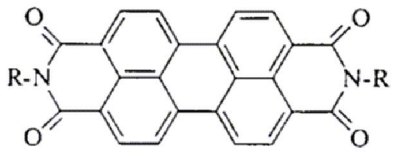
제 2 항에 있어서, 폴리아크릴레이트가 폴리메틸메타크릴레이트인 물품.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 중합체 혼합물(alloy)이 폴리에스테르/폴리카보네이트 또는 폴리메틸메티아크릴레이트/폴리비닐리덴 디플루오라이드의 혼합물(blend)인 물품.

청구항 7

제 1 항에 있어서, N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(카복스이미드) 염료가 하기 화학식을 갖는 물품:



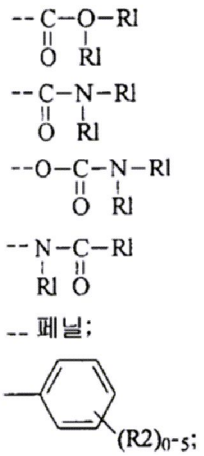
상기 식에서 R은

$-C_{1-20}$ 알킬;

$-C_{3-20}$ 사이클로알킬;

1종 이상의 --OH

$--OC_{1-6}$ 알킬



에 의하여 치환된 $-C_{1-20}$ 알킬이고;

여기에서,

각각의 R1은 독립적으로 H 또는 C_{1-20} 알킬이며,

각각의 R2는 독립적으로 C_{1-20} 알킬, C_{1-6} 알콕시 또는 할로이다.

청구항 8

제 7 항에 있어서, R이 2-하이드록시에틸, n-펜틸, n-도데실, n-옥타데실, 사이클로도데실, 2,3-디하이드록시프로필, 프로필-2,3-디옥타데실카바메이트, 6-옥타데실헥사노에이트, 6-옥타데실헥산아미드, 2-에틸페닐, 2-이소프로필페닐, 2,6-디에틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐 및 2-메틸펜탄-5-N-(3,5,5-트리메틸헥스아미드)로 구성되는 군으로부터 선택되는 물품.

청구항 9

제1 및 제2 면을 갖는 착색 층을 포함하는 형광 역반사 물품으로서,

여기에서,

상기 물품은 상기 착색 층의 한 면상의 역반사 성분 또는 상기 착색 층의 한 면상에 부착된 역반사 기재 시트를 포함하고,

상기 착색 층은 제 1 항의 황색 물품을 포함하는 형광 역반사 물품.

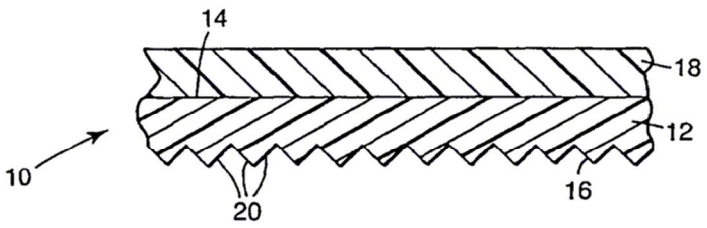
청구항 10

a) 중합체 매트릭스 중에서 N,N'-이치환된 3,4:9,10-페릴렌비스(디카복스이미드) 염료와 형광 황록색 염료를 혼합하여 고용체를 형성하는 단계; 및

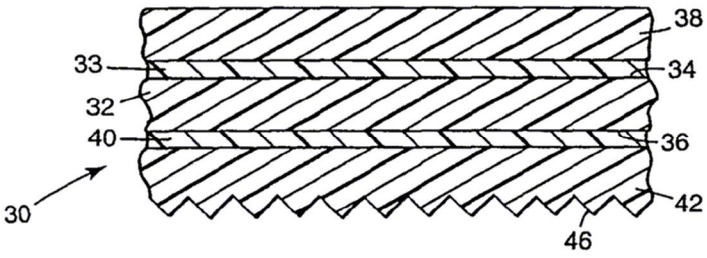
b) 상기 고용체를 압출시켜 필름을 형성[여기에서, 형성된 필름은 CIE 1931 표준 색채 시스템의 관점에서 (0.425, 0.480), (0.465, 0.535), (0.557, 0.440) 및 (0.500, 0.410)으로 정의되고, 0/45 기하학을 사용하여 측정되며, CIE 표준 광원 D65를 사용하여 평가된 영역 내의 색도 좌표(x,y) 및 5 보다 큰 형광 휘도 팩터를 갖는다]하는 단계를 포함하는 형광 황색 물품의 제조 방법.

도면

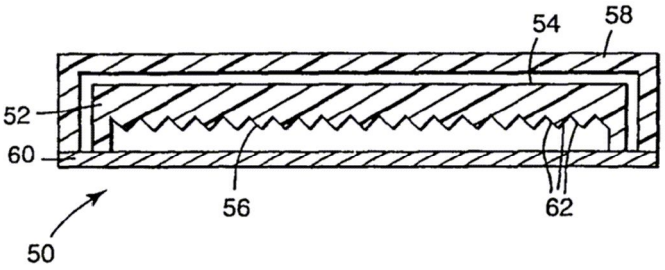
도면1



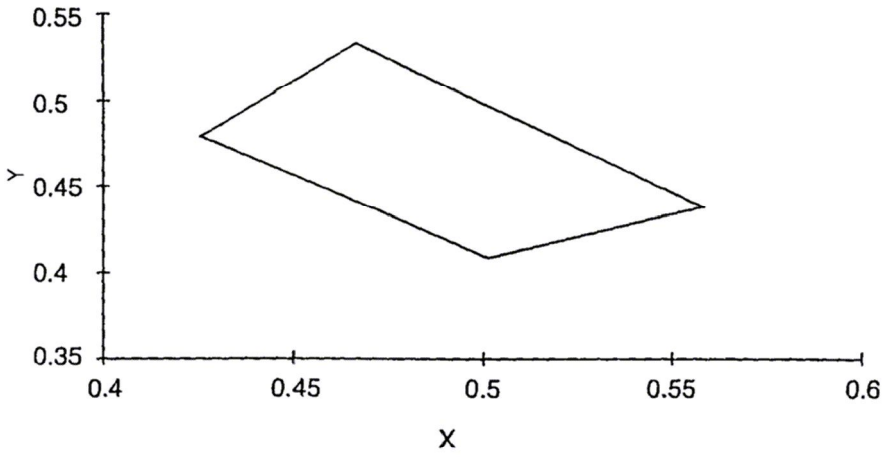
도면2


38
33
34
32
40
36
30
42
46

도면3


54
58
52
60
56
62
50

도면4


0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
Y
0.4
0.45
0.5
0.55
0.6
X