(19) **Bundesrepublik Deutschland**
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 698 32 512 T2** 2006.08.10

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 019 460 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 32 512.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/19989**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 951 935.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/016847**
(86) PCT-Anmeldetag: **24.09.1998**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **08.04.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.07.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.11.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.08.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09K 11/06*** (2006.01)
***C08K 5/00*** (2006.01)
***C09B 67/00*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
**939065** **29.09.1997** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**BE, CH, DE, ES, FR, GB, LI, NL, SE**

(73) Patentinhaber:
**Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:
**derzeit kein Vertreter bestellt**

(72) Erfinder:
**BURNS, M., David, Saint Paul, US; OLSON, B., David, Saint Paul, US; PAVELKA, A., Lee, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **FLUORESZIERENDER GELBER GEGENSTAND UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft fluoreszierende Farbgebung. Die Erfindung betrifft speziell das Bereitstellen von fluoreszierenden gelben Gegenständen.

**[0002]** Es ist allgemein bekannt, dass fluoreszierende Farben erhöhte Sichtbarkeit für visuelle Signalgebung unter den meisten Lichtverhältnissen, jedoch insbesondere unter schwachen natürlichen Lichtverhältnissen, bereitstellen. Diese schwachen natürlichen Lichtverhältnisse treten in der Abenddämmerung und auch bei Sonnenaufgang auf und stellen eine Herausforderung für die Hersteller von Verkehrsschildern dar. Wenn erhöhte Sichtbarkeit eines Gegenstandes gewünscht wird, wird der Gegenstand häufig mit fluoreszierenden Farbmitteln gefärbt. Fluoreszierende Farben ermöglichen eine erhöhte Sichtbarkeit, da der visuelle Kontrast, den die fluoreszierenden Farben mit der Umgebung erzeugen, die Materialien auffälliger als gewöhnliche nichtfluoreszierende Gegenstände macht. Fluoreszierend gefärbte Verkehrsschilder sind bei der Erhöhung der Sichtbarkeit der Schilder effektiv, was die Sicherheit der Kraftfahrer erhöht.

**[0003]** Obwohl fluoreszierende Schilder die Sicherheit der Kraftfahrer erhöhen, ist ihre Verwendung für gelbe Schilder aufgrund der Schwierigkeit, ein wahres fluoreszierendes Gelb zu erhalten, limitiert. Bis heute sind fluoreszierende Farbmittel nur in einem limitierten Bereich von Farbtönen erhältlich. Fluoreszierende Farbmittel sind zum Beispiel im Handel erhältlich und umfassen fluoreszierendes Rot, fluoreszierendes Orange und fluoreszierendes Gelbgrün. Ein wahres fluoreszierendes Gelb, das die Farbartanforderungen der Commission Internationale de l'eclairage (CIE) und ASTM erfüllt, ist jedoch nicht leicht erhältlich. Wie in dem Fachgebiet bekannt ist, stellt die CIE internationale Empfehlungen für Oberflächenfarben für visuelle Signalgebung bereit.

**[0004]** Das Formulieren von Farben unter Verwendung von gewöhnlichen oder herkömmlichen Farbmitteln ist gut bekannt. Gewöhnliche Farben strahlen kein Licht ab. Beim Formulieren von Farben mit gewöhnlichen Farbmitteln sind daher die wichtigen Parameter, die zu betrachten sind, die lichtabsorbierenden und lichtreflektierenden Eigenschaften der Farbmittel. Andererseits strahlen fluoreszierende Farben Licht ab. Beim Formulieren mit fluoreszierenden Farbmitteln sind daher die wichtigen Parameter, die zu betrachten sind, die lichtabsorbierenden, lichtreflektierenden und lichtabstrahlenden Eigenschaften der fluoreszierenden Farbmittel. Aufgrund dieses Unterschieds zwischen gewöhnlichen und fluoreszierenden Farben, ist eine zusätzliche Erwägung notwendig, wenn Farben mit fluoreszierenden Farbstoffen formuliert werden.

**[0005]** Die Kunst des Formulierens von Farben aus gewöhnlichen Farbmitteln is gut entwickelt. Es ist zum Beispiel bekannt, dass eine Mischung eines blauen Farbmittels mit einem roten Farbmittel eine lila Farbe ergibt. Die Kunst des Formulierens von Farben aus fluoreszierenden Farbmitteln ist jedoch nicht gut definiert. US-Patentschrift Nummer 4.443.226, ausgegeben an Rohser, beschreibt das Kombinieren von Thioindigo und/oder Derivaten der roten und rosaroten Reihe von Thioindigo mit spezifischen gelben dispersen Farbstoffen, um eine fluoreszierende orangerote Farbtönung zu erhalten, wie sie erforderlich ist, um Farbpunkt, Leuchtdichte und Lichtechtheit zu erfüllen.

**[0006]** Es besteht ein Bedarf an fluoreszierenden gelben Gegenständen, wie denen, die zur visuellen Signalgebung, zum Beispiel Verkehrsregelung durch Verkehrsschilder, nützlich sind. Die Kunst besitzt zurzeit weder derartige fluoreszierende gelbe Gegenstände noch eine offensichtliche Art und Weise, diese zu erlangen.

**[0007]** Die Sichtbarkeit eines Objekts ist eine Funktion des visuellen Kontrasts zwischen dem Objekt und dem Hintergrund oder der Umgebung, gegen die es betrachtet wird. Forschungsarbeit deutet darauf hin, dass sowohl Leuchtdichtekontrast als auch Farbkontrast die Sichtbarkeit von Objekten in der Umgebung, zum Beispiel Verkehrsschilder an der Fahrbahn, bestimmen. Die Begriffe „Sichtbarkeit" und „Auffälligkeit" werden häufig, und falsch, im allgemeinen Sprachgebrauch ausstauschbar verwendet. Genau genommen bezieht sich „Sichtbarkeit" auf den Erkennungsgrenzwert eines Objekts. Sie wird am häufigsten bezüglich des Abstandes, bei dem das Objekt gerade noch mit Sicherheit von der Umgebung von einem Beobachter, der aktiv nach dem Objekt sucht, differenziert werden kann, definiert. Der Begriff „Auffälligkeit" bezieht sich auf die Leichtigkeit, mit der ein Objekt entdeckt wird. Ein auffälliges Objekt weist die offensichtliche Fähigkeit auf, die Aufmerksamkeit von Beobachtern anzuziehen – selbst wenn sie das Objekt weder aktiv suchen noch das Erscheinen des Objekts erwarten. Auffälligkeit ist eine Funktion der Größe des Kontrastes zwischen dem Objekt und dem Hintergrund. Objekte werden auffälliger, hervortretender in dem Sichtfeld, wenn sich ihr Kontrast zu der Umgebung erhöht. Im Allgemeinen erhöht sich die Sichtbarkeit und Auffälligkeit eines Objektes, wenn seine Leuchtdichte und Sättigung (Farbintensität) relativ zu der Umgebung erhöht wird. In komplexen visuellen Umgebungen, stellen „Sichtbarkeit" und „Auffälligkeit" eine Hierarchie der visuellen Wahrnehmung dar. Es ist möglich, dass ein Objekt sichtbar, jedoch nicht auffällig ist. Ein auffälliges Objekt kann dagegen nur sehr gut sichtbar sein.

**[0008]** Zahlreiche Studien haben demonstriert, dass die Basis für das bessere Tagessichtbarkeitsverhalten von fluoreszierenden Signalfarben ihre hohe Leuchtdichte relativ zu der Umgebung ist. Die Leuchtdichte eines gewöhnlichen gefärbten Materials wird durch die Effizienz, mit der das Material einfallendes Tageslicht reflektiert, bestimmt. Die Leuchtdichte einer fluoreszierenden Probe ist jedoch die Summe von zwei Größen – der Leuchtdichte aufgrund des reflektierten Lichts und der Leuchtdichte aufgrund von Fluoreszenz (wieder abgestrahltem Licht). Die Fluoreszenz-Leuchtdichte spielt die zentrale Rolle bei den hohen Sichtbarkeitseigenschaften von fluoreszierenden Materialien, die zur visuellen Signalgebung verwendet werden. Man kann Fluoreszenz als einen Mechanismus betrachten, der die Effizienz eines gefärbten Materials, die verfügbare Solarenergie in Leuchtdichte umzuwandeln, erhöht. Eine wichtige Eigenschaft von fluoreszierenden Materialien vom Gesichtspunkt der visuellen Signalgebung ist, dass ihre größte relative Leuchtdichte (der höchste Leuchtdichtekontrast) und somit das beste Sichtbarkeits- und Auffälligkeitsverhalten, unter schlechten Tagessichtbarkeitsbedingungen stattfindet, wenn der Bedarf am größten ist, zum Beispiel während der Dämmerung oder regnerischen und bewölkten Bedingungen. Für Sicherheitsschildanwendungen, wie Straßenwarnschilder, ist hohe Sichtbarkeit unter schlechten Sichtbarkeitsbedingungen äußerst wünschenswert.

**[0009]** Die Erfindung stellt fluoreszierende Gegenstände, die eine gelbe Farbe mit Farbkoordinaten innerhalb der CIE- und ASTM-Anforderungen aufweisen, und mit der erforderlichen Fluoreszenz-Leuchtdichte für visuelle Signalgebung bereit. Jeder Gegenstand besteht aus einer polymeren Matrix und einem Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Farbstoffen, die speziell für die polymere Matrix, die in dem Gegenstand verwendet wird, ausgewählt sind. Eine fluoreszierende gelbe retroreflektierende Folienbahn und Verfahren zur Herstellung einer derartigen Folienbahn werden auch bereitgestellt.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung ist dementsprechend in ihrem ersten Gesichtspunkt ein fluoreszierender gelber Gegenstand, der eine polymere Matrix; ein N,N'-disubstituiertes 3,4:9,10-Perylenbisdicarboximid als Farbstoff und einen fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoff umfasst, wobei die Farbstoffe in der polymeren Matrix löslich sind und der Gegenstand gemäß dem farbmetrischen Normsystem CIE 1931 bei Vermessung in der Beleuchtungs-/Betrachtungsgeometrie 0/45 (oder äquivalent 45/0) und Bewertung mit der CIE Normlichtart D65 Farbkoordinaten (x, y) in dem durch (0,425, 0,480), (0,465, 0,535), (0,557, 0,440) and (0,500, 0,410) definierten Bereich hat und einen Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz größer 5 aufweist.

**[0011]** Ein zweiter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist ein fluoreszierender retroreflektierender Gegenstand, der eine Farbschicht mit ersten und zweiten Seiten enthält, wobei der Gegenstand retroreflektierende Elemente auf einer Seite der Farbschicht oder eine auf einer Seite der Farbschicht angeordnete retroreflektierende Trägerbahn umfasst und den oben definierten fluoreszierenden gelben Gegenstand enthält.

**[0012]** Ein dritter Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines fluoreszierenden gelben Gegenstandes, das die Schritte des Mischens eines N,N'-disubstituierten 3,4:9,10-Perylenbisdicarboximid-Farbstoffs und eines fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoffs in einer polymeren Matrix, um eine feste Lösung zu bilden; und Extrudieren der Lösung, um eine Folie zu bilden, wobei die Folie einen fluoreszierenden gelben Gegenstand, der eine polymere Matrix enthält; einen N,N'-disubstituierten 3,4:9,10-Perylenbisdicarboximid-Farbstoff und einen fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoff umfasst, wobei die Farbstoffe in der polymeren Matrix löslich sind und der Gegenstand gemäß dem farbmetrischen Normsystem CIE 1931 bei Vermessung in der Geometrie 0/45 und Bewertung mit der CIE Normlichtart D65 Farbkoordinaten (x, y) in dem durch (0,425, 0,480), (0,465, 0,535), (0,557, 0,440) und (0,500, 0,410) definierten Bereich hat und einen Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz größer 5 aufweist, umfasst.

**[0013]** Die Erfindung wird ferner unter Bezugnahme auf die Zeichnungen erklärt, wobei:

**[0014]** Fig. 1 eine Querschnittsdarstellung eines Teils einer retroreflektierenden Ausführungsform der Erfindung ist;

**[0015]** Fig. 2 eine Querschnittsdarstellung eines Teils einer weiteren retroreflektierenden Ausführungsform der Erfindung ist;

**[0016]** Fig. 3 eine Querschnittsdarstellung einer weiteren retroreflektierenden Ausführungsform der Erfindung ist; und

**[0017]** Fig. 4 ein CIE 1931 Farbdiagramm ist, das das Gebiet des Farbraums definiert, das hierin als gelb definiert ist.

Definitionen

**[0018]** Wie hierin erwähnt, soll der Begriff „Farbmittel" für ein Pigment oder Farbstoffe oder andere Substanzen stehen, die verwendet werden, um einem Gegenstand Farbton und Chrominanz und Wert zu verleihen.

**[0019]** Wie hierin erwähnt, werden die Begriffe „herkömmliches Farbmittel" oder „gewöhnliches Farbmittel" hierin austauschbar verwendet und sollen für Farbmittel stehen, die keine Fluoreszenzeigenschaften aufweisen.

**[0020]** Wie hierin erwähnt, soll der Begriff „Farbstoff" für Substanzen stehen, die einem Substrat durch selektive Absorption von Licht Farbe verleihen. Farbstoffe sind löslich und/oder durchlaufen einen Anwendungsprozess, der mindestens zeitweise jegliche Kristallstruktur der Farbsubstanzen zerstört. Farbstoffe werden in dem Substrat durch Absorption, Lösung und mechanische Zurückhaltung oder durch ionische oder kovalente chemische Bindungen zurückbehalten.

**[0021]** Wie hierin erwähnt, soll der Begriff „fluoreszierender Farbstoff" für einen Farbstoff stehen, der Licht bei einer ersten Wellenlänge absorbiert und eine zweite Wellenlänge abstrahlt, die länger ist als die erste Wellenlänge.

**[0022]** Wie hierin erwähnt, soll der Begriff „gelb" für die Farbe stehen, die innerhalb des Bereiches ist, der durch die vier CIE-Farbkoordinaten definiert ist, die in **Fig. 4** graphisch dargestellt und gezeigt sind und bezogen sind auf das farbmetrische Normsystem CIE 1931 bei Vermessung in der Geometrie 0/45 und Bewertung mit der CIE Normlichtart D65:

| x | y |
|---|---|
| 0,500 | 0,410 |
| 0,425 | 0,480 |
| 0,465 | 0,535 |
| 0,557 | 0,440 |

**[0023]** Der Bereich ist vorzugsweise durch die Farbkoordinaten (x, y) (0,425, 0,480), (0,465, 0,535), (0,557, 0,440) und (0,500, 0,410); noch bevorzugter (0,425, 0,480), (0,465, 0,535), (0,532, 0,465) und (0,480, 0,430) und insbesondere (0,440, 0,500), (0,465, 0,535), (0,532, 0,465) und (0,500, 0,443) definiert. Der am meisten bevorzugte Bereich definiert hochgesättigte Farben.

Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$)

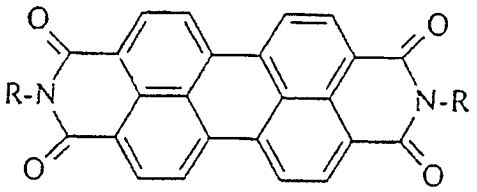
**[0024]** Der Leuchtdichtefaktor (CIE Tristimulus-Wert Y) ist ein Standardmaß der Lichtmenge (elektromagnetische Strahlungsleistung, die durch den normalen menschlichen Beobachter visuell wahrnehmbar ist), die von einer Oberfläche abgestrahlt wird, gewichtet durch die Effizienz des Auges, das Licht in Lichtempfindung umzuwandeln. Er ist als das Verhältnis der Gesamtleuchtdichte einer Probe zu der eines perfekten Streukörpers, der unter den gleichen Bedingungen beleuchtet und beobachtet wird, definiert. Für ein fluoreszierendes Material ist der Leuchtdichtefaktor die Summe von zwei Größen, dem reflektierten Leuchtdichtefaktor ($Y_R$) und dem Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$). Der Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$) ist das Verhältnis der Fluoreszenz-Leuchtdichte (Leuchtdichte aufgrund von abgestrahltem Licht) der Probe zu der Leuchtdichte, die durch einen perfekten Streukörper reflektiert wird, der in gleicher Weise beleuchtet und beobachtet wird. Unter beliebigen vorgegebenen Beleuchtungs- und Beobachtungsbedingungen ist $Y = Y_R + Y_F$. Es ist die Existenz von Fluoreszenz-Leuchtdichte ($Y_F > 0$), die fluoreszierende Farbproben von deren nichtfluoreszierenden Gegenstücken und anderen nichtfluoreszierenden gefärbten Materialien mit hoher Leuchtdichte differenziert. Der Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$), der unter vorgegebenen Beleuchtungs- und Beobachtungsbedingungen gemessen wird, ist ein Maß für die Effizienz eines Materials, absorbierte elektromagnetische Strahlungsleistung in Lichtempfindung umzuwandeln.

**[0025]** Die Erfindung wird durch Kombinieren eines fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoffs mit N,N'-disubstituiertem 3,4:9,10-Perylenbisdicarboximid-Farbstoff in einer polymeren Matrix, worin das Gemisch der Farbstoffe löslich ist, erhalten.

**[0026]** Die Perylenimid-Farbstoffkomponente des fluoreszierenden gelben Gegenstandes muss nicht nur in der polymeren Matrix löslich sein, sondern sollte einen Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$) größer 5 in der polymeren Matrix aufweisen, um zu gewährleisten, dass das resultierende Gemisch mit einem beliebigen lösli-

chen fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoff einen $Y_F$ größer 5 aufweist.

**[0027]** Derartige Perylenimid-Farbstoffe sind eine Komponente der Formel



I

wobei R 2-Hydroxyethyl; n-Pentyl; n-Dodecyl; Cyclododecyl; 2,3-Dihydroxypropyl; Propyl-2,3-dioctadecylcarbamat; 6-Octadecylhexanoat; 6-Octadecylhexanamid; 2-Ethylphenyl; 2-Isopropylphenyl; 2,6-Diethylphenyl; 2,4,6-Trimethylphenyl und 2-Methylpentan-5-N-(3,5,5-trimethylhexamid) ist. Bevorzugt sind Imid-Farbstoffe der Formel I, wobei R 2-Ethylphenyl; 2-Isopropylphenyl; 2,6-Diethylphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl ist.

**[0028]** Ein beliebiger fluoreszierender gelbgrüner Farbstoff kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, solange er in der polymeren Matrix als ein Gemisch mit dem Perylenimid-Farbstoff löslich ist. Geeignete gelbgrüne Farbstoffe sollten einen Anregungsbereich innerhalb von 400 bis 500 nm, einen Absorptionsbereich innerhalb von 380 bis 450 nm und einen Emissionsbereich innerhalb von 450 bis 550 nm aufweisen. Ein beliebiger der obigen Perylenimid-Farbstoffe kann daher mit mindestens einem fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoff, wie zum Beispiel Lumogen F Yellow 083, erhältlich von BASF aus Ludwigshafen, Deutschland; CI Solvent Yellow 98; CI Solvent Yellow 160:1; Oraset Yellow 8GF, erhältlich von Ciba-Geigy aus Basel, Schweiz; CI Solvent Green 4; CI Solvent Green 5; CI Pigment Yellow 101; Golden Yellow D-304, erhältlich von Day-Glo aus Cleveland, Ohio und CI Solvent Yellow 131 kombiniert werden.

**[0029]** Die Polymermatrixkomponente der vorliegenden Erfindung umfasst im Allgemeinen Polycarbonate, Polyurethane, Polyolefine, Polyester, Polyvinyle, Polyacrylate und Gemische und Copolymere davon. Da die Wahl des Polymers von der Löslichkeit des Farbstoffs darin abhängt, haben wir gefunden, dass bestimmte Kombinationen der Perylenimid-Farbstoffe und Polymermatrix am besten geeignet sind. Die folgende Tabelle und weitere Beschreibung der besonders geeigneten Matrizen sind veranschaulichend.

Tabelle

| Farbstoff Nr. | Gruppe R in Formel I | Polymer mit guter Löslichkeit | Polymer mit schlechter Löslichkeit |
|---|---|---|---|
| 1 | N,N'-Bis(2-hydroxyethyl) | PC,PEST,PU | |
| 2 | N,N'-Bis(n-pentyl) | PC,PEST,PO | |
| 3 | N,N'-Bis(n-dodecyl) | PC,PO,PEST | |
| 4 | N,N'-Bis(cyclododecyl) | PC,PEST | PO |
| 5 | N,N'-Bis(2,3-dihydroxypropyl) | PC,PEST | |
| 6 | N,N'-Bis(propyl-2,3-dioctadecylcarbamat) | PC,PEST | |
| 7 | N,N'-Bis(6-octadecylhexanoat) | PC,PEST | PO |
| 8 | N,N'-Bis(6-octadecylhexanamid) | PC,PEST | PO |
| 9 | N,N'-Bis(2-ethylphenyl) | PC,PO,PEST | |
| 10 | N,N'-Bis(2-isopropylphenyl) | PC,PO,PEST,PU | |
| 11 | N,N'-Bis(2,6-diethylphenyl) | PC,PEST | |
| 12 | N,N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl) | PC,PU,PEST | |
| 13 | N,N'-Bis(2-methylpentan-5-N-(3,5,5-trimethylhexamid) | PC,PEST | PU,PO |

PC ... Polycarbonat
PEST ... Polyester
PO ... Polyolefin
PU ... Polyurethan

**[0030]** Die folgenden Farbstoffe wurden in den angegebenen polymeren Matrizen entweder allein oder in Kombination mit einem fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoff bewertet.

Polyolefin-Copolymere

**[0031]** Die Polyolefin-Copolymere können zum Beispiel Poly(ethylen-co-acrylsäure), wie Primacor 3440 von

Dow Chemical Company aus Midland, MI, und Poly(ethylen-co-methacrylsäure), wie Nucrel 699, erhältlich von E. I. duPont Nemours aus Wilmington, DE, in der vorliegenden Erfindung umfassen, mit mindestens einem Perylenimid und mindestens einem gelbgrünen Farbstoff. Ein veranschaulichendes Beispiel eines Perylenimid-Farbstoffs, der in Polyolefin-Copolymeren nützlich ist, ist Lumogen F240, erhältlich von BASF, bei dem man annimmt, dass es sich um N,N'-Bis(2,6-di-isopropylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid handelt.

Polycarbonat

**[0032]** Polycarbonat ist eine Matrix, die in der Erfindung nützlich ist. Besonders nützlich sind Bisphenol-A-Polycarbonate, wie FCR-2407, erhältlich von Bayer AG. Perylenimid-Farbstoffe, wie Lumogen F240, erhältlich von BASF, bei dem man annimmt, dass es sich um N,N'-Bis(2,6-di-isopropylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid handelt, N,N'-Bis(octadecyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid und N,N'-Bis(phenethyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid, sind veranschaulichende Beispiele, die in Polycarbonat-Matrizen nützlich sind.

Polyester

**[0033]** Polyester ist eine Matrix, die in der Erfindung nützlich ist. Polyethylenterephthalate sind zum Beispiel nützlich, sowie Copolyester, zum Beispiel Selar PT7001 und Selar PT8111, erhältlich von DuPont Co. Polyethylennaphthalat-Polyester und dessen Copolymere und Gemische, zum Beispiel Copolyester von Naphthalendicarbonsäure und Isophthalsäure mit Polyolen, wie Ethylenglycol oder Dimethanolcyclohexan, können auch verwendet werden. Perylenimid-Farbstoffe, wie Lumogen F240, erhältlich von BASF, bei dem man annimmt, dass es sich um N,N'-Bis(2,6-di-isopropylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid handelt und N,N'-Bis(octadecyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid sind in Polyestermatrizen nützlich.

Polycarbonat/Polyester-Gemische

**[0034]** Polyester/Polycarbonat-Legierungen (Gemische), wie Eastalloy DA003, erhältlich von Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, ist eine Matrix, die in der Erfindung nützlich ist. Perylenimid-Farbstoffe, wie Lumogen F240, erhältlich von BASF, bei dem man annimmt, dass es sich um N,N'-Bis(2,6-di-isopropylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid handelt und N,N'-Bis(octadecyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid sind in diesen Polycarbonatgemischmatrizen nützlich.

Polyacrylate

**[0035]** Polyacrylate, wie Polymethylmethacrylat, sind in der Erfindung nützlich. Beispiele für Polymethylmethacrylate, die verwendet werden können, sind Plexiglas V045 und Plexiglas V825, erhältlich von Atohaas, Bristol PA, Perspex CP924, erhältlich von ICI Acrylics, St. Louis, MO, und Lucite 47K, erhältlich von DuPont Co.

**[0036]** Polyvinylidenfluorid-Polymere und Gemische mit Polymethylmethacrylaten sind auch in der Erfindung nützlich. Beispiele sind Solef 1010, erhältlich von Solvay SA, Brüssel, und seine Gemische mit Plexiglas V045. Perylenimid-Farbstoffe, wie Lumogen F240, erhältlich von BASF, bei dem man annimmt, dass es sich um N,N'-Bis(2,6-di-isopropylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid handelt, und N,N'-Bis(2,6-diethylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid sind in Polyacrylatmatrizen nützlich.

Polyurethan

**[0037]** Aromatische und aliphatische Polyurethane, abgeleitet von den folgenden Monomeren (1)–(3):(1) Diisocyanate, wie Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und Kombinationen dieser Diisocyanate, (2) Polydiole, wie Polypentylenadipatglycol, Polytetramethylenetherglycol, Polycaprolactondiol, Poly-1,2-butylenoxidglycol und Kombinationen dieser Polydiole und (3) Kettenverlängerer, wie Butandiol und Hexandiol sind nützliche Polymermatrizen in der Erfindung. Im Handel erhältliche Urethanpolymere umfassen: Morthane L424.167 und Morthane PN-03 von Morton International, Inc. aus Seabrook, New Hampshire, Perylenimid-Farbstoff, wie Lumogen F240, erhältlich von BASF, bei dem man annimmt, dass es sich um N,N'-Bis(2,6-di-isopropylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid handelt, ist in derartigen Polyurethanmatrizen nützlich.

**[0038]** N,N'-Disubstituierte 3,4:9,10-perylenbiscarboximid-Farbstoffe, z.B. die, die in der Formel I enthalten sind, können von Handelsquellen erworben werden oder können nach gut bekannten organischen Reaktionsschemen, die im Fachgebiet beschrieben sind, hergestellt werden. Zwei Standardverfahren wurden verwendet, um aliphatische substituierte und aromatische substituierte Farbstoffe herzustellen. Diese sind in dem Bei-

spielabschnitt beschrieben.

Farbstoffverhältnisse und -beladungen

**[0039]** Das Verhältnis des gelbgrünen Farbstoffs zu dem Perylenimid-Farbstoff kann über eine breiten Bereich variieren. In geeigneten Anteilen stellen Farbstoffgemische der Erfindung eine gelbe fluoreszierende Farbe innerhalb der Farbkoordinaten für Gelb, wie oben definiert, die sowohl die ASTM- als auch die CIE-Grenzen für visuelles Signalgebungsgelb umfassen, bereit. Der Bereich von gelbgrünem Farbstoff zu Perylenimid-Farbstoff, um ein fluoreszierendes Gelb zu erhalten, liegt im Bereich von etwa 100 Gewichtsteile Perylenimid-Farbstoff zu 1 Gewichtsteil gelbgrüner Farbstoff bis etwa 10 Gewichtsteile Perylenimid-Farbstoff zu 100 Gewichtsteile gelbgrüner Farbstoff. Der Fachmann erkennt, dass das wirkliche gewählte Verhältnis von Variablen abhängt, die von der beabsichtigten Endanwendung der Erfindung abhängen. Dies umfasst das Molekulargewicht und die Absorptionscharakteristiken (wie molarer Absorptionskoeffizient) der spezifischen eingesetzten Farbstoffe und umfasst auch Produktkonstruktionsvariablen, wie Foliendicke, wenn eine Folie konstruiert wird. Wenn die Erfindung in retroreflektierenden Folienbahnkonstruktionen verwendet wird, kann das Verhältnis des gelbgrünen zu dem Perylenimid-Farbstoff auch von der Verwendung von Unterlagenschichten, die verwendet werden, um die Retroreflektion zu erzielen, wie Mikrokugeln, Würfel und desgleichen, die nachstehend ausführlicher beschrieben werden, abhängen.

**[0040]** Typischerweise sind zwischen etwa 0,01 und etwa 2,00 Gewichtsprozent und vorzugsweise zwischen etwa 0,05 und etwa 1,00 Gewichtsprozent und insbesondere zwischen etwa 0,1 und 0,6 Gewichtsprozent des fluoreszierenden Farbstoffgemischs in dem Gegenstand der vorliegenden Erfindung enthalten. Es versteht sich, dass Gegenstände mit Farbstoffbeladungen außerhalb dieses Bereichs in Übereinstimmung mit der Erfindung verwendet werden können. Obwohl Farbstoffbeladungen in Abhängigkeit von der Endanwendung variieren können, sind diese Beladungen typisch für eine etwa 0,075 bis 0,25 mm dicke Folie. Gegenstände mit höheren Farbstoffbeladungen zeigen hellere Fluoreszenz und/oder tiefere Farbe als Gegenstände mit geringeren Farbstoffbeladungen des gleichen Farbstoffs. Gegenstände mit sehr hohen Fluoreszenzfarbstoffbeladungen können jedoch ein Selbstlöschungsphänomen aufweisen, das auftritt, wenn Moleküle des Fluoreszenzfarbstoffs die Energie absorbieren, die durch benachbarte Fluoreszenzfarbstoffmoleküle abgestrahlt wird. Dieses Selbstlöschen führt zu einer unerwünschten Abnahme der Fluoreszenzhelligkeit.

**[0041]** In einigen Ausführungsformen sind die Gegenstände der Erfindung Folien. In noch einer anderen Ausführungsform sind diese Folien der Erfindung retroreflektierend. Die Folien der Erfindung ohne Trübungsmittel, wie Titanoxid oder Calciumcarbonat, sind transparent. Eine derartige Fähigkeit kann, wie in Fig. 1 gezeigt, durch das Bilden von retroreflektierenden Elementen **20** auf der zweiten Seite **16** der Farbschicht **12** oder alternativ, wie in Fig. 2 gezeigt, durch Befestigen einer retroreflektierenden Trägerbahn **42** an der zweiten Seite **36** der Farbschicht **32**, entweder mit der transparenten Klebstoffzwischenschicht **40**, wie gezeigt, oder durch Laminieren der Trägerbahn und Farbschicht in direktem Kontakt miteinander (nicht gezeigt), erzielt werden. Wie in Fig. 2 gezeigt, umfasst die retroreflektierende Trägerbahn **42** einen Teil mit würfeleckenförmigen retroreflektierenden Elementen, die auf der Rückseite **46** davon ausgebildet sind. In anderen Ausführungsformen kann die retroreflektierende Trägerbahn eine mikrokugelbasierende retroreflektierende Struktur umfassen, die z.B. eine monomolekulare Schicht transparenter Mikrokugeln und reflektierende Mittel, die auf der gegenüberliegenden Seite der monomolekularen Schicht als die Farbschicht angeordnet sind, umfassen. Eine Schutzschicht/Farbschicht-Kombination der Erfindung kann zum Beispiel auf die Stirnfläche der Deckfolie einer retroreflektierenden Folienbahn mit eingekapselten Linsen, wie in der US-Patentschrift Nr. 3,190,178 (McKenzie) offenbart, laminiert werden oder sie kann sogar als die Abdeckung einer Folienbahn mit eingekapselten Linsen verwendet werden. Eine Schutzschicht ist ein Überzug aus klarem Polymer und kann einen UV-Absorber enthalten oder nicht und ist in der vorliegenden Erfindung wahlweise. In retroreflektierenden Ausführungsformen wird die Farbschicht oder mindestens der Teil davon, der nach innen hin von den retroreflektierenden Elementen angeordnet ist, d.h. zwischen den retroreflektierenden Elementen und der Schutzschicht, sollte im Wesentlichen transparent für sichtbares Licht sein.

**[0042]** Fig. 3 veranschaulicht eine weitere retroreflektierende Ausführungsform der Erfindung, wobei der Gegenstand der Erfindung ein „knopfartiger" Retroreflektor ist. Der Gegenstand **50** umfasst die Farbschicht **52** mit einer ersten Seite **54** und einer zweiten Seite **56**, die Schutzschicht **58**, die auf der ersten Seite **54** angeordnet ist, und Basisteil **60**, wobei die Schutzschicht **58** und Basisteil **60** die Farbschicht **52** einschließen. Die zweite Seite **56** weist retroreflektierende Elemente **62**, die darin ausgebildet sind, auf. Die Schutzschicht **58** und die Farbschicht **52** können mit einem Abstand von einander angeordnet werden, wie gezeigt, oder können alternativ in Kontakt miteinander platziert werden. Der Gegenstand **50** kann auf einer Unterlage (nicht gezeigt), z.B. einer Schildtafel, derartig befestigt werden, dass die erste Seite **54** zur Betrachtung und für den retroreflektie-

renden Effekt präsentiert wird, mit Schutzschicht **58**.

**[0043]** Falls gewünscht, können die Gegenstände der Erfindung in im Wesentlichen starrer oder flexibler Form hergestellt werden. Zum Beispiel kann in einigen Ausführungsformen der Gegenstand hinreichend flexibel sein, um um einen Dorn mit einem Durchmesser von etwa 1 Zentimeter gewickelt zu werden.

## BEISPIELE

**[0044]** Die folgenden Abkürzungen werden in den Beispielen verwendet:

| Abkürzung (oder Nr.)[1] | Bedeutung |
|---|---|
| 0240 | Lumogen F240 – oranger Perylen-Farbstoff von BASF |
| 4 | N,N'-Bis(cyclododecyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 6 | N,N'-Bis(propyl-2,3-dioctadecylcarbamat)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 13 | N,N'-Bis[2-methylpentan-5-N-(3,5,5-trimethylhexamid)]-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 12 | N,N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 11 | N,N'-Bis(2,6-diethylphenyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 8 | N,N'-Bis(6-octadecylhexanamid)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 3 | N,N'-Bis(n-dodecyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| 2 | N,N'-Bis(n-pentyl)-3,4:9,10-perylenbisdicarboximid |
| L083 | Lumogen F Yellow 083 – Perylen-Farbstoff von BASF |
| SY98 | CI Solvent Yellow 98 – Thioxanthen-Farbstoff von Hoechst |
| SY 160 | CI Solvent Yellow 160:1 – Benzoxazolcumarin-Farbstoff von Bayer |
| O8GF | Oraset Yellow 8GF – Methin-Farbstoff von Ciba Geigy |
| SG4 | CI Solvent Green 4 – Xanthen-Farbstoff von BASF |
| SG5 | CI Solvent Green 5 – Perylen-Farbstoff von BASF |
| PY 101 | CI Pigment Yellow 101 – Azomethin-Farbstoff von BASF |
| D304 | Golden Yellow D-304 – Thioxanthen-Farbstoff von Day-Glo Color |
| SY131 | CI Solvent Yellow 131 – Naphthalimid-Farbstoff von Day-Glo Color |
| PC | Bisphenol-A-Polycarbonat |
| PO | Polyolefin-Copolymer |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PEST | Polyester |
| PC/PEST | Gemisch aus Polycarbonat und Polyester |
| PUR | Polyurethan |
| PVDF/PMMA | Gemisch aus Polyvinylidenfluorid und Polymethylmethacrylat |

[1]Siehe vorhergehende Tabelle für Farbstoffstrukturen

## Farbmessung

**[0045]** Die Farbkoordinaten (x, y) wurden in Übereinstimmung mit ASTM E991: Normverfahren zur Farbmessung von fluoreszierenden Proben unter Verwendung der Beleuchtungs/Beobachtungsgeometry 0/45 bestimmt. Während die CIE keine Empfehlung für eine künstliche Quelle zum Erzielen der CIE Normlichtart D65 hat, beschreibt ASTM E991 Verfahren, um die Angemessenheit der D65-Simulation zu bewerten. Die Bestim-

mung des Quellenkonformitätsfaktors (SCF) des Geräts ist eines dieser Verfahren. Der Quellenkonformitätsfaktor der Simulation der CIE Lichtart D65, der an der Probenöffnung des verwendeten Spektralphotometers gemessen wurde, betrug 17,9 über den Bereich von 300 bis 700 nm, 35,9 über den Bereich von 300 bis 380 nm und 9,2 über den Bereich von 380 bis 700 nm. Die Farbkoordinaten wurden für die CIE Normlichtart D65 und den CIE 1931 (2°) Normalbeobachter berechnet.

**[0046]** Die Farbe von freien Folien wurde gemessen, indem die Folien auf einer reflektierenden Folienbahn der Marke Scotchlite Diamond Grade VIP Reflective Sheeting White 3990 von 3 M oder einer weißen Keramikfliese mit einem spektralen Reflektionsgrad von ungefähr 80% über dem Bereich von 400 bis 700 nm befestigt wurden.

Fluoreszenz und Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz

**[0047]** Der Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$) wurde unter Verwendung des folgenden spektralphotometrischen instrumentellen Verfahrens bestimmt:

(1) Der Gesamtleuchtdichtefaktor (Y) der Probe wurde in Übereinstimmung mit dem ASTM-Verfahren E991 für CIE Lichtart D65 gemessen, wobei der Wert für Y für den CIE 1931 (2°) Normalbeobachter berechnet wurde.

(2) Die reflektierten spektralen Strahldichtefaktoren ($\beta_R$) der Probe über den Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm wurden unter Verwendung des Verfahrens, das in der Veröffentlichung "Separation of the spectral radiance factor curve of fluorescent specimens into reflected and fluoresced components" von Eugene Allen, die in der Zeitschrift Applied Optics (Band 12 Nr. 2) auf den Seiten 289–293 (1973) veröffentlicht wurde, bestimmt. Langpassfilter mit scharfer Absperrung wurden für die fluoreszenzabschwächenden und fluoreszenzauslöschenden Filter verwendet. Die spektralen Transmissionscharakteristiken der Filter betrugen:

| | Wellenlänge (nm) bei der angegebenen % Transmission | | |
|---|---|---|---|
| Filterkennzeichnung/ Beschreibung | 0% T | 5% T | 10% T |
| fluoreszenzabschwächend | 490 | 505 | 507 |
| fluoreszenzauslöschend | 540 | 562 | 565 |

(3) Der Leuchtdichtefaktor Reflektion ($Y_R$) der Probe wurde für die CIE Lichtart D65 und den CIE 1931 (2°) Normalbeobachter aus den reflektierten spektralen Strahldichtefaktoren berechnet.

(4) Der Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$) der Probe für die CIE Lichtart D65 und den CIE 1931 (2°) Normalbeobachter wurde berechnet unter Verwendung der Gleichung:

$$Y_F = Y - Y_R$$

**[0048]** Die Proben wurden auch unter der natürlichen Tageslichtbeleuchtung betrachtet, um zu bestimmen, ob die Proben dem nackten Auge fluoreszierend erschienen. Die Proben wurden als sichtbar fluoreszierend angesehen, wenn sie entlang einer geschnittenen Kante zu leuchten schienen.

Beispiel 1 (kein Beispiel der Erfindung)

**[0049]** Beispiel 1 demonstriert Ausführungsformen der Erfindung in einer Polycarbonat-Matrix mit einer Reihe von Farbstoffbeladungen.

**[0050]** Folien wurden für Beispiel 1 wie folgt hergestellt. Die Fluoreszenzfarbstoffe wurden mit Polycarbonatharzpellets bei den Gewichtsprozentbeladungen, die in Tabelle 1 angegeben sind, gemischt. Bei den verwendeten Harzpellets handelte es sich um Makrolon FCR-2407, erhältlich von Bayer Corporation aus Pittsburgh, PA. Die Farbstoff/Harz-Mischung wurde über Nacht getrocknet, um Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dem Trocknen über Nacht wurde die Mischung in eine Folie von etwa 4 mil (0,1 mm) Dicke unter Verwendung eines Einschneckenextruders mit drei Heizzonen, die auf 260°C, 260°C und 304°C eingestellt waren, und einer Foliendüse, die auf 304°C eingestellt war, extrudiert. Der Extruder war ein 3/4 Inch Einschneckenextruder für das Haake Rheocord, erhältlich von Haake aus Karlsruhe, Deutschland.

**[0051]** Für die Proben 1H, 1I und 1J wurde die Folie dann auf eine retroreflektierende Folienbahnkonstruktion der Marke 3M Scotchlite Diamond Grade LDP Retroreflective Sheeting 3970, hergestellt von 3M Company aus St. Paul, MN, laminiert.

**[0052]** Die Proben 1A bis 1G wurden hergestellt, indem zwei 4 mil (0,10 mm) gefärbte Folien zusammen heißlaminiert wurden und eine 2 mil (0,05 mm) klare PMMA Deckschicht auf eine erste Oberfläche der resultierenden gefärbten Folie laminiert wurde. Retroreflektierende Elemente wurden in die zweite Oberfläche der gefärbten Folie geprägt. Die 2 mil (0,05 mm) Deckschicht enthielt 1,8 Gew.-% Tinuvin 327 von Ciba-Geigy Corp.

**[0053]** Die Farbe wurde für jede Probe wie oben beschrieben bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Proben erschienen sichtbar fluoreszierend entlang einer geschnittenen Kante.

Tabelle 1

| Proben-nummer | Farb-stoff 1 | Farb-stoff 1 Gew.-% | Farb-stoff 2 | Farb-stoff 2 Gew.-% | Farbkoordinaten | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | x | y | $Y_F$ |
| 1A | 0240 | 0,1 | SY98 | 0,1 | 0,515 | 0,478 | 50,0 |

Beispiel 2 (kein Beispiel der Erfindung)

**[0054]** Beispiel 2 demonstriert Ausführungsformen der Erfindung in einer Polymethacrylat-Matrix mit einer Reihe von Farbstoffbeladungen.

**[0055]** Die Folien für Beispiel 2 wurden wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass es sich bei der verwendeten polymeren Matrix um Polymethylmethacrylat (PMMA) anstelle von Polycarbonat handelte. Bei dem verwendeten PMMA handelte es sich entweder um Perspex CP924 oder CP923 von ICI Acrylics (St. Louis, MO) oder um Lucite 47K von Dupont (Wilmington, DE), alle enthielten etwa 0,3 Gew.-% UV-Absorber einer Benzotriazol-Art. Die Folien wurden entweder durch Extrusion oder durch das Gießfilmverfahren (Solvent Casting) hergestellt. Extrusionstemperaturen für das PMMA betrugen 249°C bis 260°C. Mit dem Gießfilmverfahren hergestellte Folien wurden durch Auflösen des Harzes und der Farbstoffe in einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und Methylethylketon und langsames Trocknen bei Raumtemperatur hergestellt. Die verwendeten Farbstoffe und Beladungen waren wie in Tabelle 2 angegeben. Folienproben wurden durch Laminieren der 4 mil (0,10 mm) gefärbten Folien auf eine retroreflektierende Folienbahnprobe (3M Scotchlite Diamond Grade LDP Sheeting 3970) hergestellt. Die Farbkoordinaten jeder Probe wurden wie oben beschrieben bestimmt und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Proben erschienen sichtbar fluoreszierend entlang einer geschnittenen Kante.

Tabelle 2

| Proben-nummer | Farb-stoff 1 | Farb-stoff 1 Gew.-% | Farb-stoff 2 | Farb-stoff 2 Gew.-% | Farbkoordinaten | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 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 |

Beispiel 3 (kein Beispiel der Erfindung)

**[0056]** Beispiel 3 zeigt Ausführungsformen der Erfindung in einer Polyurethan-Matrix mit einer Reihe von Farbstoffbeladungen.

**[0057]** Die Folien für Beispiel 3 wurden wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, dass es sich bei der verwendeten polymeren Matrix um Polyurethan (PUR) anstelle von Polycarbonat handelte. Bei dem verwendeten PUR handelte es sich um Morthane 1.424.167 von Morton International Inc., Seabrook, NH. Die verwendeten Farbstoffe und Beladungen sind wie in Tabelle 3 angegeben. Die Extrusionsbedingungen für das PUR betrugen 154–199°C. Retroreflektierende Folienbahnproben wurden durch Laminieren von 4 mil (0,10 mm) gefärbten Folien auf eine reflektierende Folienbahn der Marke Scotchlite Diamond Grade LDP Reflective Sheeting 3970 von 3M hergestellt. Farbmessungen wurden an jeder laminierten Probe und an den freien Folien, die mit einer weißen Keramikfliese unterstützt gemessen wurden, durchgeführt.

Tabelle 3

| Proben-nummer | Farb-stoff 1 | Farb-stoff 1 Gew.-% | Farb-stoff 2 | Farb-stoff 2 Gew.-% | Laminierte Konstruktion | | Freie Folie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Farbkoor-dinaten | | Farbkoor-dinaten | | $Y_F$ |
| | | | | | 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 |

Beispiel 5 (kein Beispiel der Erfindung)

**[0058]** Beispiel 5 demonstriert Ausführungsformen der Erfindung in einer Polyolefin-Copolymer-Matrix.

**[0059]** Die Folien für Beispiel 5 wurden wie in Beispiel 1 zusammengefasst hergestellt, mit der Ausnahme, dass es sich bei der verwendeten polymeren Matrix um Poly(ethylen-co-acrylsäure) (EAA) anstelle von Polycarbonat handelte. Bei dem verwendeten EAA handelte es sich um Primacor 3440 von Dow Chemical Company, Midland, MI. Die Extrusionsbedingungen für das EAA betrugen 175–215°C. Die verwendeten Farbstoffe und Beladungen waren wie in Tabelle 5 angegeben.

**[0060]** Retroreflektierende Folienbahnproben wurden durch Laminieren von 4 mil (0,10 mm) gefärbten Folien auf eine reflektierende Folienbahn der Marke Scotchlite Diamond Grade LDP Reflective Sheeting 3970 von 3M hergestellt. Farbmessungen wurden an jeder laminierten Probe und an den freien Folien, die mit einer weißen Keramikfliese unterstützt gemessen wurden, durchgeführt.

Tabelle 5

| Proben-nummer | Farb-stoff 1 | Farb-stoff 1 Gew.-% | Farb-stoff 2 | Farb-stoff 2 Gew.-% | Laminierte Konstruktion | | Freie Folie | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Farbkoor-dinaten | | Farbkoor-dinaten | | $Y_F$ |
| | | | | | 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 |

Beispiel 7

**[0061]** Die folgenden Folien wurden hergestellt und geprüft, um den Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz ($Y_F$) sowie die Chromatizität von verschiedenen Perylenimid-Farbstoffen in verschiedenen Polymermatrizen ohne Gegenwart eines fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoffs zu messen. Die Folien wurden durch Extrusion jedes Polymers, wie in den Beispielen 1–6 beschrieben, hergestellt. Die Farbe der Folien wurde gemessen, indem die Folien auf einer reflektierenden Folienbahn der Marke Scotchlite Diamond Grade VIP Reflective Sheeting White 3990 von 3M befestigt wurden. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 7

| Farbstoff-kennzeichnung | Gew.-% Farbstoff | Polymer-kennzeichnung | $Y_F$ | x | y |
|---|---|---|---|---|---|
| Farbstoff 5 | 0,2 | PC(FCR-2407) | 26,5 | 0,540 | 0,433 |
| Farbstoff 6 | 0,2 | PC(FCR-2407) | 28,8 | 0,470 | 0,424 |
| Farbstoff 8 | 0,2 | PC(FCR-2407) | 20,8 | 0,491 | 0,406 |
| Farbstoff 11 | 0,1 | PC(FCR-2407) | 38,0 | 0,484 | 0,454 |
| Farbstoff 11 | 0,3 | PC(FCR-2407) | 36,1 | 0,517 | 0,464 |
| Farbstoff 12 | 0,1 | PC(FCR-2407) | 38,3 | 0,481 | 0,456 |
| Farbstoff 12 | 0,3 | PC(FCR-2407) | 34,9 | 0,518 | 0,464 |
| Farbstoff 13 | 0,2 | PC(FCR-2407) | 22,8 | 0,542 | 0,424 |
| Farbstoff 2 | 0,1 | PO(Primacor 3440) | 10,5 | 0,498 | 0,384 |
| Farbstoff 3 | 0,01 | PO(Primacor 3440) | 15,1 | 0,369 | 0,371 |
| Farbstoff 3 | 0,1 | PO(Primacor 3440) | 9,2 | 0,449 | 0,367 |
| Farbstoff 4 | 0,2 | PO(Primacor 3440) | 4,3 | 0,504 | 0,343 |
| Farbstoff 8 | 0,2 | PO(Primacor 3440) | 5,4 | 0,411 | 0,347 |
| Farbstoff 11 | 0,01 | PO(Primacor 3440) | 17,6 | 0,357 | 0,382 |
| Farbstoff 11 | 0,1 | PO(Primacor 3440) | 26,0 | 0,445 | 0,417 |
| Farbstoff 12 | 0,01 | PO(Primacor 3440) | 9,1 | 0,345 | 0,355 |
| Farbstoff 12 | 0,1 | PO(Primacor 3440) | 21,5 | 0,453 | 0,412 |
| Farbstoff 12 | 0,3 | PO(Primacor 3440) | 11,1 | 0,491 | 0,388 |
| Farbstoff 13 | 0,2 | PO(Primacor 3440) | 2,9 | 0,449 | 0,346 |
| O240* | 0,1 | PO(Primacor 3440) | 34,5 | 0,445 | 0,442 |
| O240* | 0,3 | PO(Primacor 3440) | 33,5 | 0,492 | 0,436 |
| O240* | 0,2 | PEST(Selar PT | 45,6 | 0,527 | 0,440 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 7001) | | | |
| O240* | 0,2 | PEST(Selar PT 8111) | 43,3 | 0,524 | 0,432 |
| O240* | 0,2 | PMMA/PVDF[b] | 37,6 | 0,497 | 0,449 |
| YP18 | 0,2 | PMMA/PVDF[b] | 6,4 | 0,548 | 0,365 |
| Farbstoff 3 | 0,1 | PMMA(Plexiglas V825) | 35,7 | 0,484 | 0,441 |
| Farbstoff 12 | 0,1 | PMMA(Plexiglas V825) | 48,5 | 0,477 | 0,466 |
| Farbstoff 12 | 0,3 | PMMA(Plexiglas V825) | 44,6 | 0,516 | 0,465 |
| Farbstoff 11 | 0,1 | PMMA(Plexiglas V825) | 49,6 | 0,492 | 0,466 |
| Farbstoff 11 | 0,3 | PMMA(Plexiglas V825) | 42,9 | 0,527 | 0,466 |
| O240 | 0,2 | PMMA(Plexiglas VO45) | 50,4 | 0,498 | 0,466 |
| Farbstoff 4 | 0,2 | PMMA(Plexiglas VO45) | 19,5 | 0,563 | 0,417 |
| O240* | 0,2 | PMMA(Perspex CP-924) | 54,6 | 0,493 | 0,464 |
| O240* | 0,25 | PUR(Morthane L424.167) | 38,0 | 0,513 | 0,447 |
| O240* | 0,2 | PUR(Morthane PNO3) | 37,8 | 0,526 | 0,423 |

* nicht von der Erfindung
[b] 60 Gew.-%/40 Gew.-%-Gemisch aus Solef 1010 und, Plexiglas VO45.

Beispiel 8

Aliphatische Farbstoffe:

**[0062]** Das folgende Verfahren zur Herstellung des Fluoreszenzfarbstoffs, wobei die Gruppe R in Formel I n-Octadecyl ist, der kein Farbstoff der Erfindung ist, war das Standardverfahren, das zur Herstellung aller aliphatischen substituierten Farbstoffe verwendet wurde.

**[0063]** Ein drei Liter Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer und Kaltwasserkühler und elektrischen Heizmantel ausgestattet. In den Kolben wurden 157 g (0,40 mol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäureanhydrid, 210 g (0,78 mol) Octadecylamin und 1.500 g DMF gegeben. Die Reaktion wurde bei hoher Geschwindigkeit gerührt. Die Mischung wurde mit einer moderaten Geschwindigkeit auf eine Chargentemperatur von 140°C erwärmt. Übermäßige Anwendung von Wärme auf die Charge kann zu Schäumen der Reaktionspartner führen. Wenn Schäumen bemerkt wurde, wurde die Wärme reduziert, bis das Schäumen nachließ, und dann allmählicher angewandt. Sobald die Reaktionstemperatur 140°C erreichte, wurde die Charge bei gutem Rühren für fünf Stunden dort gehalten. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Probe von der Charge entnommen und IR verwendet, um den prozentualen Anteil von verbliebenem Anhydrid zu bestimmen. Sobald die Reaktion vollständig war, wurde die Charge auf 15°C abgekühlt und filtriert, um das rote feste Produkt zu gewinnen. 1.000 g Wasser wurden in den Reaktionskolben gegeben und auf 80°C erwärmt, dann wurde dies verwendet,

um den Kuchen sorgfältig zu waschen. Das Produkt wurde in einem Vakuumofen bei 110°C und vollem Vakuum getrocknet, um 330 g (92%) orangerotes Pulver zu ergeben.

**[0064]** Ähnliche Verfahren wurden verwendet, um die folgenden aliphatischen Farbstoffe herzustellen, wobei die folgenden Änderungen vorgenommen wurden; die Farbstoffzahl bezieht sich auf die Farbstoffe in Tabelle 1:

**[0065]** Für Farbstoff 1 wurde eine äquivalente molare Menge Ethanolamin anstelle von Octadecylamin verwendet.

**[0066]** Für Farbstoff 2 wurde eine äquivalente molare Menge Amylamin anstelle von Octadecylamin verwendet.

**[0067]** Für Farbstoff 3 wurde eine äquivalente molare Menge Dodecylamin anstelle von Octadecylamin verwendet.

**[0068]** Für Farbstoff 4 wurde eine äquivalente molare Menge Cyclododecylamin anstelle von Octadecylamin verwendet.

**[0069]** Für Farbstoff 5 wurde eine äquivalente molare Menge 3-Amino-1,2-propandiol anstelle von Octadecylamin verwendet.

Beispiel 9

Herstellung für Farbstoff 6:

**[0070]** Ein 500 ml Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer und einem Kühler ausgestattet. 5,4 g (0,01 mol) Farbstoff 5, 11,8 g (0,04 mol) Octadecylamin, 1 Tropfen Dibutylzinndilaurat und 200 g Xylene wurden zugegeben. Die Mischung wurde unter Rückfluss für insgesamt 29 Stunden erwärmt. IR zeigte wenig verbleibendes Isocyanat. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Feststoff abfiltriert. Es wurde aus siedendem DMF umkristallisiert, um das Produkt, ein dunkelrot-lila Feststoff, zu erhalten.

Beispiel 10

Herstellung für Farbstoff 7:

**[0071]** Ein ein Liter Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer und Kaltwasserkühler und elektrischen Heizmantel ausgestattet. In den Kolben wurden 39,2 g (0,10 mol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäureanhydrid, 27,5 g (0,21 mol) 5-Aminocapronsäure und 500 g N-Methylpyrrolidon gegeben. Die Reaktion wurde bei hoher Geschwindigkeit gerührt. Die Mischung wurde bei einer moderaten Geschwindigkeit auf eine Chargentemperatur von 200°C erwärmt und die Charge dort bei gutem Rühren für fünf Stunden gehalten. Die Charge wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert, um das rote feste Produkt zu gewinnen. 500 g Wasser wurden in den Reaktionskolben gegeben und auf 80°C erwärmt, dann wurde dies verwendet, um den Kuchen sorgfältig zu waschen. Das Produkt wurde in einem Vakuumofen bei 110°C und vollem Vakuum getrocknet, um 43,5 g (70%) orangerotes Pulver (Zwischenprodukt 1) zu ergeben.

**[0072]** 12,4 g (0,02 mol) des obigen Zwischenprodukts wurden mit 75 g (0,28 mol) Octadecanol und 1,0 g Paratoluensulfonsäure in einem Dreihalsrundkolben, der mit einem mechanischen Rührer und einem Dean-Stark-Wasserabscheider/Kühler ausgestattet war, gemischt. Es wurde für 18 Stunden auf 120°C erwärmt. Es wurde auf Raumtemperatur gekühlt und 400 g Methylethylketon zugegeben. Es wurde für eine Stunde unter Rückfluss erwärmt, dann gekühlt und das feste Produkt mit einem Büchner-Trichter filtriert. Es wurde mit zusätzlichem warmen MEK gewaschen, dann ofengetrocknet, um 15,8 g des teifrot gefärbten Produkts zu gewinnen.

Beispiel 11

Herstellung für Farbstoff 8:

**[0073]** 12,4 g (0,02 mol) des Zwischenproduktes 1 (von Beispiel 10) wurden mit 25 g (0,093 mol) Octadecylamin und 75 ml Diglym in einem 100 ml Rundkolben gemischt. Es wurde auf 150°C erwärmt und dort für 18 Stunden gehalten. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, 400 g Wasser zugegeben und filtriert. Der Fest-

stoff wurde in 400 g MEK aufgenommen und unter Rückfluss erwärmt, dann abgekühlt und filtriert und getrocknet, um 20,3 g des dunkelroten Produkts zu ergeben.

Beispiel 12

Herstellung für Farbstoff 13:

**[0074]** Ein 500 ml Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer, Dean-Stark-Wasserabscheider/Kaltwasserkühler und elektrischen Heizmantel ausgestattet. Es wurden 116 g (1,0 mol) 2-Methyl-1,5-diaminopentan und 79 g (0,5 mole) 3,5,5-Trimethylhexansäure zugegeben. Es wurde auf 150–160°C erwärmt und die Reaktion durch GC (Gaschromatographie) verfolgt; nach fünf Stunden wurde die Mischung unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne und Vakuumpumpe destilliert. Das Produkt (Zwischenprodukt 2) wurde bei einer Kopftemperatur von 150–160°C und einem Vakuum von 0,25 mm Hg gewonnen.

**[0075]** Ein 500 ml Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer und Kaltwasserkühler und elektrischen Heizmantel ausgestattet. In den Kolben wurden 11,7 g (0,03 mol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäureanhydrid, 15,0 g (0,06 mol) Zwischenprodukt 2 und 200 g DMF gegeben. Die Reaktion wurde bei hoher Geschwindigkeit gerührt. Die Mischung wurde bei einer moderaten Geschwindigkeit auf Rückflusstemperatur erwärmt und die Charge dort bei gutem Rühren für zwanzig Stunden gehalten. Die Charge wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert, um das rote feste Produkt zu gewinnen. 500 g Wasser wurden in den Reaktionskolben gegeben und auf 80°C erwärmt, dann wurde dies verwendet, um den Kuchen sorgfältig zu waschen. Das Produkt wurde in einem Vakuumofen bei 110°C getrocknet, um 20,8 g (80%) rotes Pulver zu ergeben.

Beispiel 13

**[0076]** Das folgende Verfahren wurde für die Synthese von Farbstoff 10 verwendet und war das allgemeine Verfahren, das verwendet wurde, um aromatische substituierte Farbstoffe herzustellen.

**[0077]** Ein ein Liter Dreihalsrundkolben wurde mit einem mechanischen Rührer, Dean-Stark-Wasserabscheider/Kaltwasserkühler, einer Stickstoffspülung, einem Temperaturfühler und elektrischen Heizmantel ausgestattet. In den Kolben wurden 50 g (0,127 mol) 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäureanhydrid, 68,9 g (0,51 mol) 2-Isopropylanilin, 17,7 g (0,09 mol) Zinkacetat und 500 g Chinolin gegeben. Die Reaktion wurde bei hoher Geschwindigkeit gerührt. Die Mischung wurde bei einer moderaten Geschwindigkeit auf eine Chargentemperatur von 240°C unter Verwendung eines leichten Stickstoffstroms erwärmt. Die Charge wurde für vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Charge wurde auf 70°C abgekühlt und 400 g Methanol zugegeben und gut gerührt. Es wurde filtriert, um das rote feste Produkt zu gewinnen. Der Feststoff wurde mit 600 g Methanol zurück in den Kolben gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde filtriert, um den Feststoff zu gewinnen. Der Feststoff wurde mit 700 g Wasser und 100 g Natriumcarbonat zurück in den Kolben gegeben und auf 80°C erwärmt. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten, dann auf einen Büchner-Trichter filtriert und mit zusätzlichem Wasser gut gewaschen. Das Produkt wurde in einem Vakuumofen bei 110°C und vollem Vakuum getrocknet, um 69 g (86%) rotes Pulver zu ergeben.

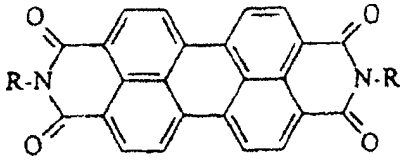
**[0078]** Farbstoff 9 wurde auf eine ähnliche Art und Weise hergestellt, es wurde jedoch eine äquivalente molare Menge 2-Ethylanilin anstelle von 2-Isopropylanilin verwendet.

**[0079]** Farbstoff 11 wurde auf eine ähnliche Art und Weise hergestellt, es wurde jedoch eine äquivalente molare Menge 2,6-Diethylanilin anstelle von 2-Isopropylanilin verwendet.

**[0080]** Farbstoff 12 wurde auf eine ähnliche Art und Weise hergestellt, es wurde jedoch eine äquivalente molare Menge 2,4,6-Trimethylanilin anstelle von 2-Isopropylanilin verwendet.

**Patentansprüche**

1. Fluoreszierender gelber Gegenstand, umfassend:
(a) eine polymere Matrix;
(b) als Farbstoff ein N,N'-disubstituiertes 3,4:9,10-Perylenbisdicarboximid mit der folgenden Formel:



wobei R aus der Gruppe, bestehend aus 2-Hydroxyethyl, n-Pentyl, n-Dodecyl, Cyclododecyl, 2,3-Dihydroxypropyl, Propyl-2,3-dioctadecylcarbamat, 6-Octadecylhexanoat, 6-Octadecylhexanamid, 2-Ethylphenyl, 2-Isopropylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl und 2-Methylpentan-5-N-(3,5,5-trimethylhexamid), ausgewählt ist; und
(c) einen fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoff, wobei:
(i) die Farbstoffe in der polymeren Matrix löslich sind und
(ii) der Gegenstand gemäß dem farbmetrischen Normsystem CIE 1931 bei Vermessung in der Geometrie 0/45 und Bewertung mit der CIE Normlichtart D65 Farbkoordinaten. (x, y) in dem durch (0,425, 0,480), (0,465, 0,535), (0,557, 0,440) und (0,500, 0,410) definierten Bereich hat und einen Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz größer 5 aufweist.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die polymere Matrix ein Polyolefincopolymer, ein Polycarbonat, einen Polyester, eine Polymerlegierung, ein Polyacrylat, ein Polymethacrylat, ein Polyurethan, ein Polyvinylchlorid oder eine Mischung davon umfaßt.

3. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die polymere Matrix ein Polycarbonat umfaßt.

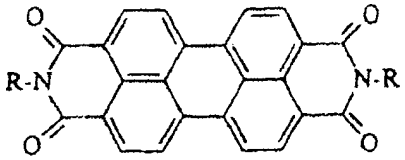
4. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die polymere Matrix ein Polyester umfaßt.

5. Gegenstand nach Anspruch 2, wobei das Polyacrylat Polymethylmethacrylat ist.

6. Gegenstand nach Anspruch 2, wobei die Polymerlegierung ein Gemisch von Polyester/Polycarbonat oder Polymethylmethacrylat/Polyvinylidenfluorid ist.

7. Fluoreszierender retroreflektierender Gegenstand, umfassend eine Farbschicht mit ersten und zweiten Seiten, wobei der Gegenstand retroreflektierende Elemente auf einer Seite der Farbschicht oder eine auf einer Seite der Farbschicht angeordnete retroreflektierende Trägerbahn umfaßt, wobei die Farbschicht den gelben Gegenstand gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 umfaßt.

8. Verfahren zur Herstellung eines fluoreszierenden gelben Gegenstands, umfassend die Schritte:
a) Mischen eines N,N'-disubstituierten 3,4:9,10-Perylenbisdicarboximids mit der folgenden Formel:



wobei R aus der Gruppe, bestehend aus 2-Hydroxyethyl, n-Pentyl, n-Dodecyl, Cyclododecyl, 2,3-Dihydroxypropyl, Propyl-2,3-dioctadecylcarbamat, 6-Octadecylhexanoat, 6-Octadecylhexanamid, 2-Ethylphenyl, 2-Isopropylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl und 2-Methylpentan-5-N-(3,5,5-trimethylhexamid), ausgewählt ist als Farbstoff; und eines fluoreszierenden gelbgrünen Farbstoffs in einer polymeren Matrix, um eine feste Lösung zu bilden und Extrudieren der Lösung, um eine Folie zu bilden, wobei die resultierende Folie gemäß dem farbmetrischen Normsystem CIE 1931 bei Vermessung in der Geometrie 0/45 und Bewertung mit der CIE Normlichtart D65 Farbkoordinaten (x, y) in dem durch (0,425, 0,480), (0,465, 0,535), (0,557, 0,440) und (0,500, 0,410) definierten Bereich hat und einen Leuchtdichtefaktor Fluoreszenz größer 5 aufweist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

**Anhängende Zeichnungen**

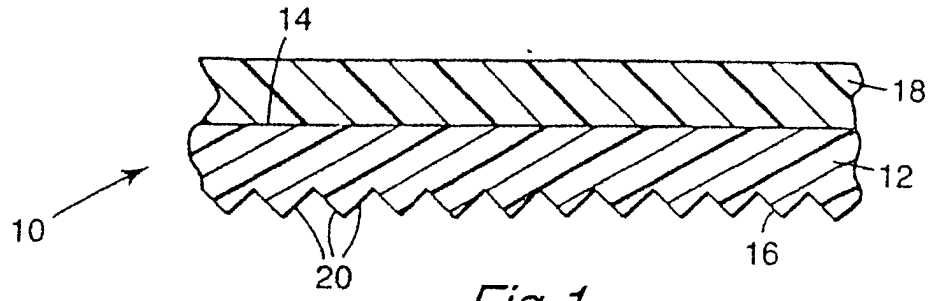



Fig. 1

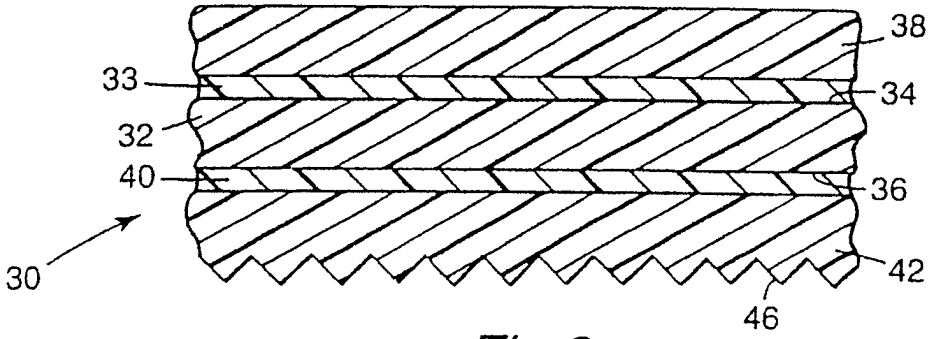



Fig.2

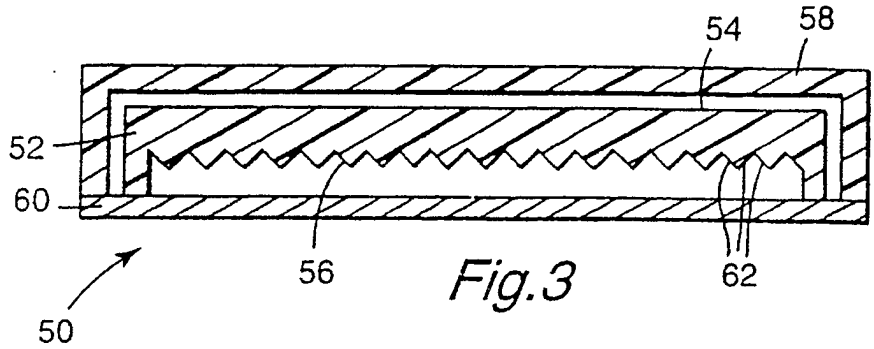



Fig.3

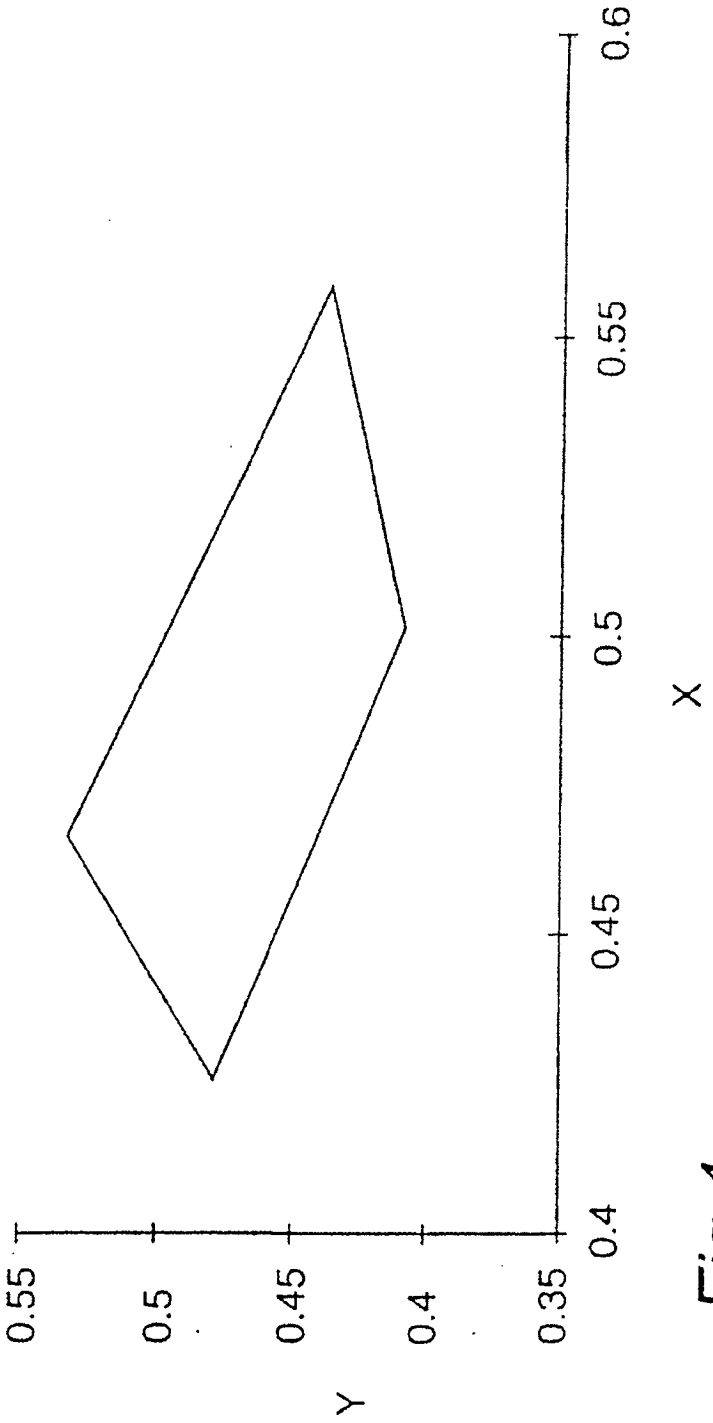



Fig.4