

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01818640.8

[51] Int. Cl.

C08F 263/02 (2006.01)
B32B 25/08 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
G03G 15/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281645C

[22] 申请日 2001.11.9 [21] 申请号 01818640.8

[30] 优先权

[32] 2000.11.9 [33] US [31] 09/710,560

[86] 国际申请 PCT/US2001/051359 2001.11.9

[87] 国际公布 WO2002/055570 英 2002.7.18

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.9

[71] 专利权人 艾弗里丹尼森有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 G·-X·韦 D·J·布尼

K·A·多库斯

审查员 王 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏 杨九昌

权利要求书 7 页 说明书 22 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有由紫外光吸收聚合物形成的屏蔽层的荧光聚合物制品

[57] 摘要

公开了一种荧光制品，其中，与含有荧光着色剂的层以可操作屏蔽关系布置一个紫外光屏蔽层，该紫外光屏蔽层包含在其主链中有紫外光吸收部分或者能通过光 - Fries 重排转变成紫外光吸收部分的重复单元的聚合物。与现有技术的仅由紫外光吸收添加剂的紫外光屏蔽层相比，该紫外光屏蔽层出乎预料地提供了改善的荧光性保护。

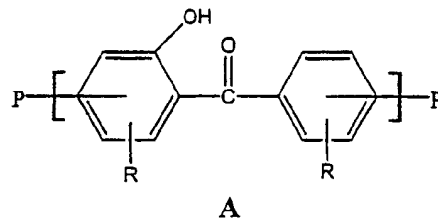
1. 一种多层反射制品，其包括：

a) 包含荧光染料的荧光聚合物层；和

b) 包含聚合树脂的紫外光屏蔽层，所述聚合树脂包含选自以下

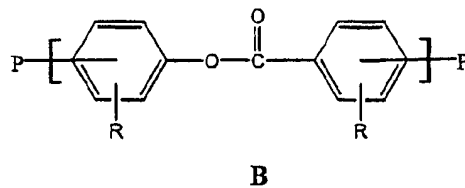
5 聚合物的至少一种聚合物或其混合物：

(i) 具有包含以下重复部分 A 的聚合物主链的聚合物：



其中，R 是无干扰的取代基且 P 是聚合物的其余部分；从而该聚
10 合物能够吸收紫外光；和

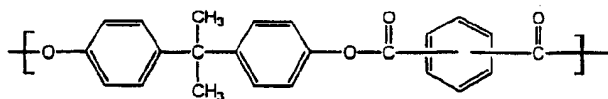
(ii) 具有包含以下重复部分 B 的聚合物主链的聚合物：



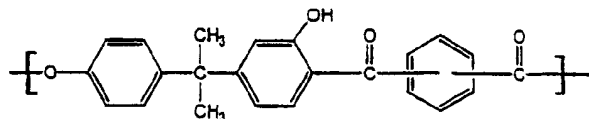
其中，R 是无干扰的取代基且 P 是聚合物的其余部分；所述部分 B
15 可以通过光-弗利斯重排转变为所述部分 A，从而所述包含部分 B 的聚
合物可以转变成包含部分 A 的紫外光吸收聚合物。

2. 权利要求 1 的制品，其中，聚合树脂包含多芳基化合物树脂。

3. 权利要求 2 的制品，其中，多芳基化合物树脂包含选自包含
以下重复结构 I 和 II 之一或之二的多芳基化合物聚合物的至少一种
20 聚合物：



I



II

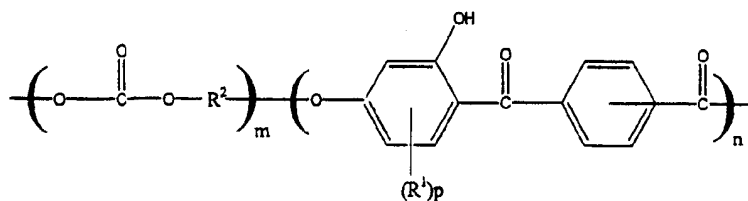
4. 权利要求 1 的制品, 其中, 紫外屏蔽层的聚合树脂包含多芳基化合物和至少一种其它聚合物的共混物。

5. 权利要求 4 的制品, 其中, 所述其它聚合物选自聚碳酸酯、聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯, 及其共混物。

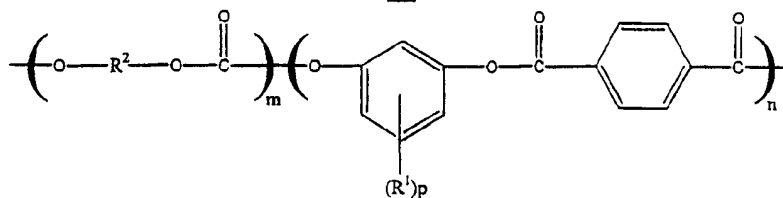
6. 权利要求 4 的制品, 其中, 在紫外光屏蔽层中的所述其它聚合物包括聚碳酸酯。

7. 权利要求 1 的制品, 其中, 在紫外光屏蔽层中的所述至少一种聚合物是具有芳基化合物嵌段和碳酸酯嵌段的嵌段共聚碳酸酯。

8. 权利要求 7 的制品, 其中, 嵌段共聚物具有包含以下重复结构之一或之二的聚合物主链:



III

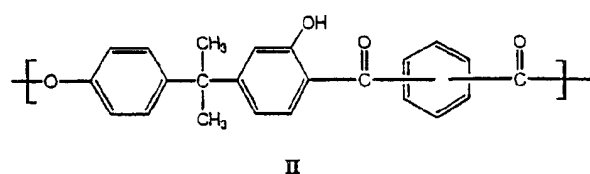
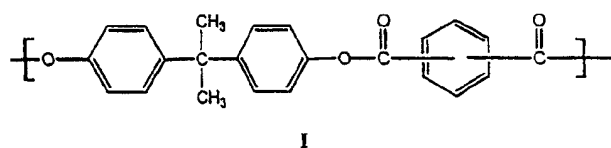


IV

其中, 每个 R^1 独立地是 H 或 $C_1 - C_{12}$ 烷基, p 为 $0 - 3$, 每个 R^2 独立地是二价有机基团; m 为 $2 - 200$; 且 n 为 $30 - 150$ 。

9. 权利要求 1 的制品, 其是反射薄片材料形式的。

10. 权利要求 1 的制品, 其中, 荧光层还包含非荧光着色剂。
11. 权利要求 1 的制品, 其中, 荧光染料选自芘染料、芘酯染料、芘酰亚胺染料、噻吨酮染料、硫代靛青染料、噻吨染料、苯并咕吨染料、苯并噻嗪染料、萘二甲酰亚胺染料、香豆素染料及其混合物。
- 5 12. 权利要求 11 的制品, 其中, 荧光染料包括噻吨染料。
13. 权利要求 12 的制品, 其中, 噻吨染料包括 Solvent Yellow 98。
14. 权利要求 11 的制品, 其中, 荧光染料包括芘酰亚胺或芘酯染料。
- 10 15. 权利要求 14 的制品, 其中, 荧光染料包括 Lumogen F Yellow 083、Lumogen F Orange 240 和 Lumogen F Red 300 中的任一种或多种。
16. 权利要求 11 的制品, 其中, 荧光染料包括苯并咕吨染料。
17. 权利要求 11 的制品, 其中, 荧光染料包括苯并噻嗪染料。
- 15 18. 权利要求 1 的制品, 其中, 荧光层包含选自聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯、聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯、多芳基化合物、含有芳基化合物和碳酸酯嵌段的共聚酯碳酸酯嵌段共聚物、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、丙烯酸聚合物、聚氯乙烯及其共混物的聚合树脂。
- 20 19. 权利要求 18 的制品, 其中, 荧光层包含多芳基化合物。
20. 权利要求 19 的制品, 其中, 多芳基化合物具有包含以下重复结构之一或之二的聚合物主链:



21. 权利要求 18 的制品, 其中, 荧光层用包含聚碳酸酯的聚合树脂制备。
- 25

22. 权利要求 18 的制品, 其中, 荧光层包含选自聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯及其混合物的聚合树脂。

23. 权利要求 19 的制品, 其中, 荧光层包含多芳基化合物和至少一种其它树脂的共混物, 所述其它树脂选自聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯和聚环己烷二甲醇-共聚-聚对苯二甲酸乙二酯。

24. 权利要求 23 的制品, 其中, 荧光层包含多芳基化合物和聚碳酸酯的共混物。

25. 权利要求 23 的制品, 其中, 荧光层包含多芳基化合物和聚对苯二甲酸乙二酯的共混物。

26. 权利要求 1 的制品, 其中, 荧光层包含选自紫外光吸收添加剂和受阻胺光稳定添加剂的一种或多种添加剂, 其中, 所述一种或多种添加剂以与所述层中的聚合树脂的混合物形式存在。

27. 权利要求 1 的制品, 其还包含选自微棱柱直角和玻璃微珠的反射单元。

28. 权利要求 27 的制品, 其中, 所述反射单元是微棱柱直角。

29. 权利要求 28 的制品, 其中, 所述直角在所述荧光层的一个表面上形成。

30. 权利要求 28 的制品, 其包含第三个聚合物层, 所述荧光层处于所述屏蔽层和所述第三个聚合物层之间, 所述直角棱镜位于所述第三个聚合物层的与所述荧光层相反的表面。

31. 权利要求 30 的制品, 其包含按叠层结构位于所述屏蔽层上的第四层。

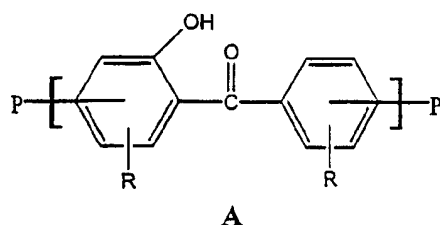
32. 权利要求 27 的制品, 其中, 反射单元是封闭式透镜结构中的微珠。

33. 权利要求 27 的制品, 其中, 反射单元是包封透镜结构中的微珠。

34. 权利要求 2 的制品, 其中, 所述聚合物本身是一种在 375-410 纳米的部分光谱中吸收光的聚合物, 或者能够转变成该聚合物。

35. 权利要求 2 的制品, 其中, 所述聚合物本身是一种在 290-375 纳米的部分光谱中吸收光的聚合物, 或者能够转变成该聚合物。

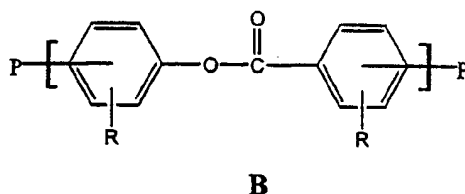
36. 一种反射薄片材料, 其包括: a) 包含荧光染料的荧光聚合物层; 和 (b) 包含聚合树脂的紫外光屏蔽层, 所述聚合树脂包含选自以下聚合物的至少一种聚合物或其混合物: (i) 具有包含以下重复部分 A 的聚合物主链的聚合物:



5

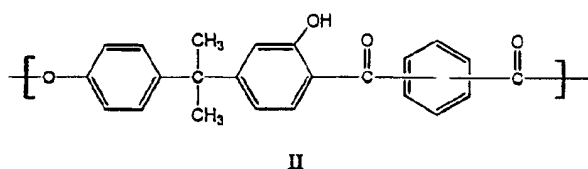
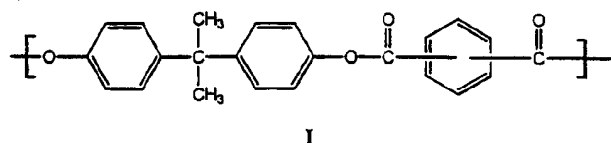
其中, R 是无干扰的取代基且 P 是聚合物的其余部分; 从而该聚合物能够吸收紫外光; 和

(ii) 具有包含以下重复部分 B 的聚合物主链的聚合物:



10 其中, R 是无干扰的取代基且 P 是聚合物的其余部分; 所述部分 B 可以通过在紫外光存在时光-弗利斯重排转变为所述部分 A, 从而所述包含部分 B 的聚合物可以转变成包含部分 A 的紫外光吸收聚合物。

37. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其中, 在紫外屏蔽层中的所述至少一种聚合物包含具有含以下重复结构 (I) 和 (II) 之一或之二的
15 聚合物主链的多芳基化合物:



38. 权利要求 37 的反射薄片材料, 其中, 荧光层包含选自聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯、聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯、多芳基化合物、共聚酯碳酸酯、

含有芳基化合物和碳酸酯嵌段的嵌段共聚物、聚氨基甲酸酯、聚苯乙烯、丙烯酸聚合物、聚氯乙烯及其共混物的聚合树脂。

39. 权利要求 38 的反射薄片材料, 其中, 荧光层包含多芳基化合物。

5 40. 权利要求 39 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包含选自噻吨染料的染料。

41. 权利要求 40 的反射薄片材料, 其中, 所述噻吨染料包含 Solvent Yellow 98。

42. 权利要求 38 的反射薄片材料, 其中, 荧光层包含聚碳酸酯。

10 43. 权利要求 42 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包含选自苯并噻嗪、苯并咕吨和噻吨染料的染料。

44. 权利要求 43 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包括 Solvent Yellow 98。

15 45. 权利要求 38 的反射薄片材料, 其中, 荧光层包含聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯。

46. 权利要求 45 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包括选自噻吨、茈、茈酰亚胺、茈酯和苯并咕吨染料。

20 47. 权利要求 46 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包括 Solvent Yellow 98、Lumogen F Yellow 083、Lumogen F Orange 240 和 Lumogen F Red 300 中的任一种或多种。

48. 权利要求 38 的反射薄片材料, 其中, 荧光层包含多芳基化合物和聚碳酸酯的共混物。

49. 权利要求 48 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包括选自噻吨染料的染料。

25 50. 权利要求 49 的反射薄片材料, 其中, 所述噻吨染料包括 Solvent Yellow 98。

51. 权利要求 38 的反射薄片材料, 其中, 荧光层包含多芳基化合物和聚对苯二甲酸乙二酯的共混物。

30 52. 权利要求 51 的反射薄片材料, 其中, 荧光染料包含选自噻吨染料的染料。

53. 权利要求 52 的反射薄片材料, 其中, 噻吨染料包括 Solvent Yellow 98。

54. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其中, 所述紫外光屏蔽层和所述荧光层按叠层结构布置, 并且所述反射单元位于所述荧光层的与所述屏蔽层相反表面上。

55. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其还包含在所述紫外光屏蔽层和所述荧光层之间的结合层或粘结剂。

56. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其还包含在所述紫外光屏蔽层和所述荧光层之间的粘结剂。

57. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其还包括位于所述紫外光屏蔽层上的第三聚合物层。

58. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其还包含位于所述荧光层后面的第三个聚合物层, 并且所述反射单元位于第三聚合物层的相对于所述荧光层的反面上。

59. 权利要求 58 的反射薄片材料, 其还包含位于所述紫外光屏蔽层上的第四聚合物层。

60. 权利要求 58 的反射薄片材料, 其还包含在所述荧光层与所述紫外光屏蔽层之间的结合层或粘结剂。

61. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其中, 所述紫外光屏蔽层吸收波长在 375 - 410 纳米的光。

62. 权利要求 36 的反射薄片材料, 其中, 所述紫外光屏蔽层吸收波长低于 375 纳米的光。

具有由紫外光吸收聚合物形成的屏蔽层的荧光聚合物制品

技术领域

5 本发明一般涉及具有紫外光屏蔽层以保护荧光层的荧光颜色稳定性的荧光多层聚合物制品。更具体地，本发明涉及优选包含多个反射单元的制品，其中，荧光聚合物层被聚合物紫外光屏蔽层保护，所述聚合物紫外光屏蔽层由紫外光吸收聚合物或者能重排成紫外光吸收聚合物的聚合物制备。

10 背景技术

反射薄片广泛用于交通和道路安全标志。这样的薄片通常以聚合物单层或多层薄片材料提供，其有数千个反射单元，如微棱柱直角棱镜或玻璃微珠，它们反射入射光。向反射薄片引入一种或多种荧光染料以增强诸如由此类薄片材料制造的道路标志制品的可见度是众所周知的。15 荧光颜色增强视觉对比度，这使得荧光着色的材料比没有荧光材料更醒目。遗憾的是，大多数荧光着色剂的紫外光稳定性差。在某些情况下，由于紫外光暴露产生的荧光薄片褪色可能在6个月内发生。由紫外线暴露引起的荧光损失急剧缩短荧光交通和道路标志的使用寿命。因此，在该领域中需要稳定塑料中的荧光着色剂并且寻求20 减少荧光染料褪色的措施，以提供能在苛刻环境中保持明显更长时间的制品，如反射道路标志。

为了提高荧光反射薄片的室外耐久性，常常使用紫外光屏蔽层来保护基础荧光聚合物基质层不受紫外辐射的影响。传统上，通过向透明聚合物基质中引入紫外光吸收化合物来制造紫外光屏蔽层。日本专25 利公开 No. 2-16042、申请 No. 63-165914 (Koshiji 等人) 和美国专利 5,387,458 (Pavelka 等人) 各自公开了由布置在荧光层前面的紫外屏蔽层组成的荧光制品。根据这些参考文献，屏蔽层含有大量紫外光吸收化合物，其吸收确定范围的紫外光(波长为290 - 400 纳米)。

其中紫外光吸收性添加剂处理的屏蔽层布置于含有荧光染料的层前面的这些现有技术多层结构可能产生若干问题。一个问题是引入到30 紫外光屏蔽层中的紫外光吸收性添加剂可能随时间溶出，因为大多数紫外光吸收化合物是较小的分子，并且紫外光屏蔽层通常相当薄。由

于这一现象,屏蔽层可能失去其防护作用,并且在荧光层中的荧光着色剂将会迅速褪色且在暴露于紫外光时失去其荧光性。紫外光吸收性添加剂处理的屏蔽层的另一个问题是其中存在的紫外光吸收化合物可能扩散或迁移到荧光层中。如果不仔细选择紫外光吸收化合物,则该

5 扩散可能实际上加速荧光着色剂的褪色,即使所扩散的化合物是吸收紫外光的。添加剂迁移的问题要求引入到屏蔽层中的紫外光吸收添加剂必需仔细地与荧光着色剂匹配,以便减小迁移的紫外光吸收剂影响制品颜色和荧光任何的趋势。人们可以随机选择能阻断大多数低于400

10 16042、申请 No. 63-165914(Koshiji 等人)和美国专利 5,387,458(Pavelka 等人))没有考虑在屏蔽层中的紫外光吸收剂与着色层中存在的荧光染料之间潜在的相互作用。

基于上述问题,在该领域中,对于其中紫外光屏蔽层可以为含有荧光染料的聚合物层提供更长持续的紫外光防护的聚合物制品,存在

15 强烈的需求。而且,在该领域中,对于制造能选择荧光着色剂而不考虑屏蔽层中存在的紫外光吸收材料种类或者反过来能够选择紫外光吸收材料而不考虑荧光着色剂种类的制品存在需求。

由于上述原因,本发明的一般目的是提供一种聚合物多层制品,其中聚合物紫外光屏蔽层与含荧光染料的层以保护性叠层方式布置

20 (有或没有中间层),以便在含染料层中提供远高于目前由传统紫外光屏蔽层提供的荧光度和颜色稳定性,传统紫外光屏蔽层包含聚合物和紫外光吸收添加剂。

本发明的另一个目的是提供一种聚合物多层反射制品,其中,紫外光屏蔽层用能够吸收紫外辐射的聚合物制备,使得该反射制品可以用来制备荧光的室外耐风化的制品,其在颜色和荧光两方面具有更大的

25 的耐久性。

本发明的再一个目的是提供一种聚合物多层反射制品,其中,紫外光屏蔽层以与在其表面上形成立方角的荧光层处于保护的关系布置,并且紫外光屏蔽层用一种或多种紫外光吸收聚合物或能进行到紫

30 外光吸收聚合物重排的一种或多种聚合物来制造。

本发明的仍然另一个目的是提供一种聚合物反射制品,其中,用紫外光吸收聚合物或者用能重排成紫外光吸收聚合物的聚合物制备的

紫外光屏蔽层可以与包含荧光染料的聚合物层以防护叠层结构连接或者以其它方式排列，以便即使在屏蔽层和/或着色层中没有使用附加的紫外光吸收添加剂和/或光稳定剂，也能在制品暴露于紫外辐射时减少荧光损失。

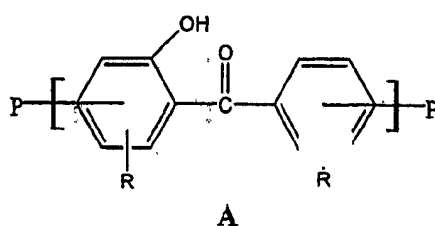
5 本发明的仍然另一个目的是提供一种反射薄片材料，其中，由紫外光吸收聚合物制备的或由能重排成紫外光吸收聚合物的聚合物制备的增强的紫外光屏蔽层可以为底下的荧光层提供显著程度的荧光保护，从而延长此类反射薄片材料的使用寿命，其使用寿命明显超过目前可以获得的含紫外光吸收添加剂的传统屏蔽层。

10 在下文中，这些或其他目的对于本领域技术人员将是显而易见的。

发明内容

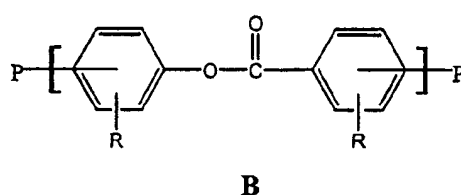
本发明得自我们的以下发现：由紫外光吸收聚合物和/或能进行向紫外光吸收聚合物重排的聚合物制备的紫外光屏蔽层可以为含荧光着色剂的聚合物层的荧光和颜色耐久性提供显著水平的保护。保护水平
15 优于由仅向非紫外光吸收聚合物树脂中加入一种或多种传统紫外光吸收性添加剂（例如二苯甲酮和/或苯并三唑，用或不用受阻胺光稳定剂，等等）的紫外光屏蔽层所提供的保护水平。虽然紫外光吸收树脂已经是已知的（例如多芳基化合物），但是与到目前为止已经使用的紫外
20 添加剂处理的屏蔽层相比，还不能预测这样的树脂在多层荧光反射结构中的使用能够赋予这种意外的紫外保护程度。

因此，我们已经发现，在含有以下组分的多层紫外光保护制品，优选是薄片制品中实现了上述目的：(a) 包含荧光着色剂的聚合物层；和 (b) 在该着色层上布置的并且包含紫外光吸收聚合物或者能进行到
25 紫外光吸收聚合物的光-Fries 重排的聚合物的紫外光屏蔽层。更具体地，用来制备紫外光屏蔽层的聚合物树脂包含至少一种选自以下的聚合物或其混合物：(i) 具有包含以下重复部分 A 的聚合物主链的聚合物：



其中，R 是无干扰的取代基，P 是聚合物的其余部分，并且因此该聚合物能够吸收紫外光；和 (ii) 具有包含以下重复部分 B 的聚合物主链的聚合物：

5



其中，R 和 P 是如上所定义的；所述部分 B 通过光-Fries 重排能转变成所述部分 A，从而所述包含部分 B 的聚合物可以进行到包含部分 A 的紫外光吸收聚合物的重排。

10 术语“无干扰取代基”用来表示不会阻止以上限定部分呈现出紫外光吸收性质的取代基，或者不会阻止上述部分进行到紫外光吸收部分的光-Fries 重排的取代基。

该屏蔽层还可以包含部分 A 和部分 B 聚合物的混合物。不欲受限于任何特定理论，由本发明屏蔽层提供的颜色和荧光保护的增强可以认为至少部分来自直接存在于屏蔽层聚合物主链中的重复的紫外光吸收部分，这不同于与聚合物混合的单独的紫外光吸收化合物。

15

本发明还涉及一种反射薄片材料，其包含许多反射单元、由包含多芳基化合物的聚合物树脂制备的紫外光屏蔽层、以及包含荧光染料和任选的含多芳基化合物树脂的聚合层。

20 本发明的多层制品在反射道路标志中发现了特定的实用性，其包含：(i) 包含荧光染料和任选的多芳基化合物的聚合物层，(ii) 布置在所述荧光层前面并且包含多芳基化合物的聚合物紫外光屏蔽层，和 (iii) 所布置的许多反射单元，使得从汽车前灯发出的入射光被道路标志反射到交通工具的驾驶者。

用于屏蔽层的优选聚合物是多芳基化合物，以及多芳基化合物与一种或多种以下物质的共混物：聚碳酸酯、聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯（“PCT”）、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二酯（“PETG”）和聚对苯二甲酸乙二酯（“PET”）。尽管多芳基化合物主链含有能进行
5 到二苯甲酮型紫外光吸收部分的光-Fries 重排的部分 B，但是，本发明还涉及在其聚合物主链中有二苯甲酮型部分（见以上的部分 A）的聚合物，因此不需要变成紫外光吸收性的重排。

本发明提供了许多优点。例如，它不再需要为了与屏蔽层中所用的紫外光吸收材料种类的相容性而选择荧光层中的荧光着色剂。可以
10 认为，在本发明的结构中所用的紫外光吸收性聚合物层将为荧光层中实际存在的任何荧光着色剂提供优异的保护。另一个优点是明显减少或省去使用单独的紫外光吸收添加剂的能力，从而减少或消除这些添加剂从屏蔽层中溶出或迁移出来的已知问题。本发明的在一个优点是，在其中多芳基化合物在屏蔽层中作为紫外光吸收性聚合物存在的一个优选的实施方案中，聚合物屏蔽层还提供在耐久的反射薄片材料
15 制备中重要的优异性质的组合，如韧性、抗冲击性和耐化学性。

附图简述

图 1 表示本发明的微棱柱形反射薄片材料的截面图，其包含在具有荧光着色剂的层上布置的紫外光吸收性屏蔽层，并且其中反射微棱
20 柱直角棱镜单元在荧光层上形成。

图 2 表示本发明的微棱柱反射薄片材料的截面图，其包含在具有荧光着色剂的层和在其间布置的结合层或粘合层上布置的紫外光吸收性屏蔽层，并且其中反射微棱柱直角单元在荧光层上形成。

图 3 表示本发明的微棱柱反射薄片材料的截面图，其包含紫外光
25 吸收剂屏蔽层、包含荧光着色剂的层和无色反射层，并且其中反射单元是在无色层上形成的微棱柱直角单元。

图 4 表示本发明的微棱柱反射薄片材料的截面图，其包含紫外光吸收剂屏蔽层、包含荧光着色剂的层和无色层，无色层布置在紫外光吸收性屏蔽层上，并且其中反射单元在荧光层上形成。

30 图 5 表示本发明的封闭透镜反射薄片材料的截面图，其中，紫外光吸收屏蔽层和含有荧光着色剂的层布置在封闭透镜结构上。

图 6 表示本发明的包封透镜反射薄片材料的截面图，其中，紫外

光吸收屏蔽层和含有荧光着色剂的层布置在包封的透镜结构上。

实施本发明的最佳方式

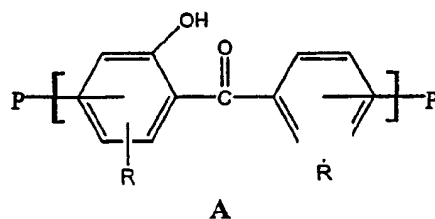
为了本专利的目的，紫外吸收聚合物材料被定义为对于在约 290–410 纳米之间的至少一些波长吸收一定量光能的聚合物材料。

5 一般来说，本发明的制品包含至少两层：含有至少一种荧光着色剂的着色层，和以叠层结构附着、结合或以其它方式布置在荧光层前面的紫外光屏蔽层，即布置在荧光层与入射光源之间。这两层可以直接相互结合，如通过共挤出，或者用热和/或粘结剂层叠。任选可以在荧光层和紫外光屏蔽层之间布置一个或多个中间层。

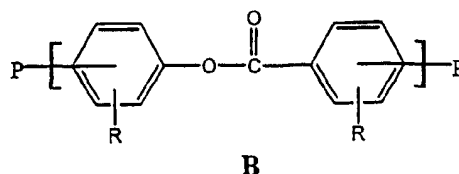
10 如果反射性质是希望的，在反射薄片工业中熟知的反射单元如微棱柱直角单元或玻璃微珠可以设计到制品中。例如，在本发明的一种简单的两层结构中，许多微棱柱直角单元可以直接形成到荧光层的背面，紫外光吸收层可以用作薄片的前面。当本发明的反射制品制成道路标志时，来自迎面而来的交通工具的前灯的光通过其前面进入多层
15 结构中，通过紫外光屏蔽层到达含反射单元的层，并被反射到交通工具的驾驶者。

本发明的中心在于使用紫外光吸收聚合物，优选的是多芳基化合物作为紫外光屏蔽层的聚合物基质的组分。任选地，荧光层也可以含有多芳基化合物。当暴露于光时，多芳基化合物重排成吸收紫外光的
20 在其主链中有羟基二苯甲酮部分的聚合物。我们发现，与由含有紫外光吸收添加剂如羟基二苯甲酮的传统屏蔽层提供的紫外线保护相比，使用在其聚合主链中引入紫外光吸收部分的紫外光吸收聚合物提供了更好和更长的紫外线保护。这是相当意外的，因为形成本发明的紫外光屏蔽层中的聚合物主链片断的紫外光吸收部分(羟基二苯甲酮型部
25 分，见以下的部分 A)与向现有技术的屏蔽层中加入的传统二苯甲酮紫外线添加剂中存在的紫外光吸收部分类似。

稍微更详细地，本发明的制品的紫外光屏蔽层可以用任何聚合物制备，其中，聚合物主链或者包含以下重复的紫外光吸收羟基二苯甲酮部分 A:



或者包含能进行到以上部分的重排的重叠部分。这样的重叠部分的实例是以下的部分 B:



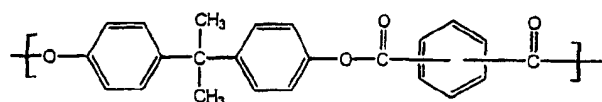
5

含有重复的 B 部分(和/或在光-Fries 重排后的重复 A 部分)的用在本发明紫外光屏蔽层中的特别优选的聚合物类型的一个实例是所谓多芳基化合物。

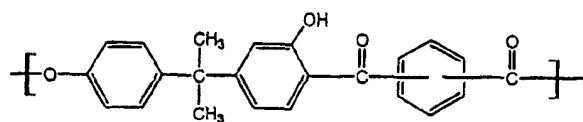
一般来说,多芳基化合物是本领域中众所周知的,并且通过二酚
 10 与二元羧酸的聚合获得。适用于本发明制品中的多芳基化合物包括在 U. S. 4, 598, 130 中所述的那些,并入本文作为参考。如 U. S. 4, 598, 130 中所述的,并且为了说明的目的而不是为了限制,可以用来制备多芳基化合物的合适的二羟基酚是双酚如双(4-羟基苯基)甲烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)、2,2-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、4,4-双(4-羟基苯基)庚烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二氯苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷等;二羟基酚醚如双(4-羟基苯基)醚、双(3,5-二氯-4-羟基苯基)醚等;二羟基联苯基如 p, p'-二羟基联苯基、3,3'-二氯-4,4'-二羟基联苯基等;二羟基芳基砜如双(4-羟基苯基)砜、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜等;二羟基苯、间苯二酚、氢醌、卤-和烷基-取代的二羟基苯如 1,4-二羟基-2,5-二氯苯、1,4-二羟基-3-甲基苯等;
 15 和二羟基二苯基亚砜如双(4-羟基苯基)亚砜、双(3,5-二溴-4-羟基苯基)亚砜等。还可以获得许多另外的二羟基酚,如在 U. S. 2,999,835、3,028,365 和 3,153,008 中所公开的。还合适的是由上述二羟基酚与含卤素的二羟基酚如 2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷等共聚所制备的共聚物。还可以使用两种或多种
 20

不同的二羟基酚或二羟基酚与二元醇或与羟基或酸封端的聚酯或与二元酸的共聚物，以及任何上述材料的共混物。合适的二元羧酸是芳族和脂肪族芳族二元羧酸，如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻-邻苯二甲酸、邻-、间-和对-亚苯基二乙酸；多核芳族酸如联苯甲酸和 1,4-萘二甲酸。

最广泛使用的商品多芳基化合物之一得自双酚 A (2,2-双-(4-羟基苯基)丙烷) 和 50:50 混合物间苯二甲酸/对苯二甲酸的聚合。用于在本发明的紫外光屏蔽层中特别优选的该多芳基化合物以前以商标 “Ardel D100” 从 Amoco Performance Polymers, Inc. 购得，并且现在由 Unitika America Corporation 及其分销商以商标 “U-Polymer U-100” 销售。用在本发明的优选多芳基化合物具有下式 I 和 II。式 I 是在光-Fries 重排之前的多芳基化合物。式 II 是在光-Fries 重排后的多芳基化合物。在屏蔽层中可以存在一种或这两种聚合物：



I



II

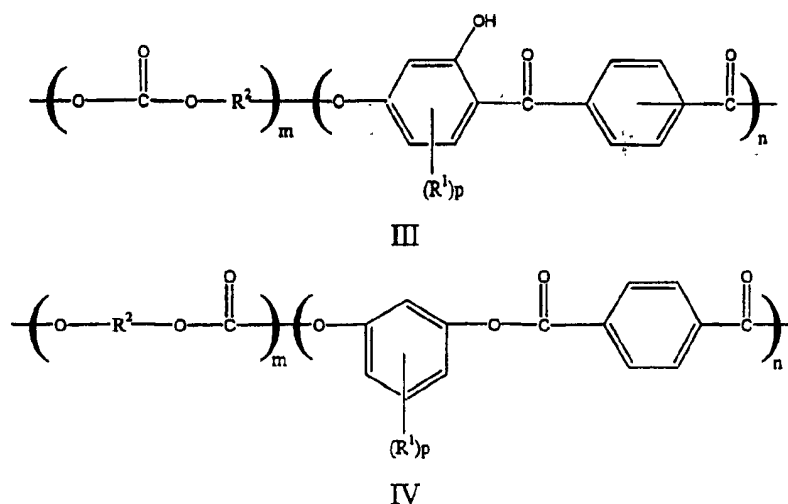
另一组合适的多芳基化合物是基于四甲基双酚-A、4,4'-二羟基二苯甲酮和 5-叔丁基间苯二甲酸二氯化物的那些，如在 Wright 等在 Journal of Membrane Science, vol 124, 第 161 - 174 页 (1997) 中所一般公开的，和其中公开的其它多芳基化合物结构。

多芳基化合物的制备的讨论可以在 L. Robeson 和 J. Tibbet 的题目为 “多芳基化合物的历史 (History of Polyarylates)” 的章节中找到 (在专题论文 High Performance Polymers: Their Origin and Development, 编者为 E. B. Seymour 和 G. S. Kirshenbaum, (1986) 的第 95 页)。例如，生产多芳基化合物的已知方法包括界面聚合，即在搅拌条件下，把芳族二元羧酸二卤化物在有机溶剂中的溶液与双酚的碱水溶液混合，使这些物料反应；溶液聚合，即在有机溶剂中，在脱酸剂如吡啶存在下，使芳族二元羧酸二卤化物与双酚反应；使芳族

二羧酸二苯基酯与双酚反应的熔融聚合；使芳族二元羧酸、碳酸二苯基酯和双酚反应的熔融聚合；使芳族二元羧酸与双酚二乙酸酯反应的熔融聚合，和使芳族二元羧酸与双酚二乙酸酯反应的聚合。制备多芳基化合物的方法可以更详细地参考 Hirose 等人的 U.S. 5, 034, 502 和 Berger 等人的 U.S. 4, 374, 239，二者都并入本文作为参考。

众所周知，在暴露于紫外光时，多芳基化合物进行光-Fries 重排。参见 Korshak 等的“Synthesis and Properties of Self-Protecting Polyarylates”，Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 7, 第 157 - 172 页(1969)，其描述了解释当多芳基化合物暴露于紫外光时发生的作用的机理。作者提出多芳基化合物经过光-Fries 重排，导致羰基和羟基相互邻位，结构上类似于已知的光吸收剂邻羟基二苯甲酮。作为多芳基化合物聚合物主链的一部分的邻羟基二苯甲酮部分可以吸收 95%以上的波长低于 375 纳米的紫外光，大量的紫外光波长在 375 - 410 纳米之间。我们现在已经发现，当这些部分在屏蔽层的聚合物主链内时，与它们作为混入屏蔽层聚合物基质中的添加剂存在时相比，它们作为在屏蔽层后面的另一层中的荧光着色剂的保护剂更好地起作用。

应该理解，虽然上述多芳基化合物是用于本发明的屏蔽层中的优选的紫外光吸收聚合物，但是，任何含有以上部分 A 或 B 的聚合物预计可以用在本发明中，条件是该聚合物具有使其适用于所考虑的特定产品用途中的性质。这样的聚合物的另一个实例是在国际专利申请 W0 00/26275(2000 年 5 月 11 日公开)中所述的嵌段共聚酯碳酸酯，其引入本文作为参考。在 W0 00/26275 申请中描述的共聚酯碳酸酯包括与芳基化合物嵌段交替的有机碳酸酯嵌段，其中，芳基化合物嵌段得自 1, 3-二羟基苯部分和芳族二元羧酸。具体地，具有以上定义的部分 A 和/或部分 B 的嵌段共聚酯碳酸酯聚合物分别具有以下结构 III 和 IV 之一或之二：



其中，每个 R^1 独立地是 H 或 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 p 是 $0 - 3$ ，每个 R^2 独立地是二价有机基团； m 至少为 1，并且优选约为 $2 - 200$ ；且 n 至少约为 4，优选约为 $30 - 150$ 。

- 5 在上述 WO 00/26275 申请中的申请人假定，上述共聚酯碳酸酯的耐候性至少部分归功于发生热或光化学引发的芳基化物嵌段（见以上结构 IV）的光-Fries 重排，以产生邻位-羟基二苯甲酮部分（见以上结构 III）或其类似物，其用作紫外辐射的吸收剂。

能够进行到紫外光吸收性聚合物的重排的其它聚合物描述在
10 Cohen 等人的“Transparent Ultraviolet-Barrier Coatings”，
Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 9, 第 3263 - 3299
页，(1971)（并入作为参考），其描述了许多苯基聚酯，包括多芳基化
合物，其被合成以提供其主链在紫外光下重排成邻-羟基二苯甲酮结构
的分子。

- 15 紫外光吸收聚合物的紫外光吸收性质不必得自光-Fries 重排。例如，如在上述 WO 00/26275 申请中所解释的，合适的羟基二苯甲酮型单体的合成与聚合可以产生其中在聚合物中已经存在紫外光吸收部分 A（参见上文）的聚合物而无需使该聚合物进行光-Fries 重排。

应该理解，在本发明中使用多芳基化合物的情况下，多芳基化合物的紫外光吸收性在紫外辐射存在下需要一段时间来“发展”，用于
20 “发展”的时间取决于环境和紫外辐射的强度。例如，在 Xenon Arc
Weather-0-Meter 中，多芳基化合物通常需要约 50 小时来“发展”。
由于该“发展”时间，尽管不要求，但是在荧光层中或荧光层前面包

含少量紫外光吸收化合物或光稳定剂可能是希望的，以便在紫外光屏蔽层获得其全部保护能力前的期间内提供一些初始的保护。

虽然紫外光屏蔽层的聚合物树脂可以完全由含有部分 A 和/或 B 的上述紫外光吸收聚合物组成，但是，本文还预计使用紫外光吸收聚合物与其它合适的聚合物的共混物，这些其它合适的聚合物在聚合物主链中可以有或没有紫外光吸收部分。例如，可以使用多芳基化合物与选自聚对苯二甲酸乙二醇酯（“PET”）、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二醇酯（“PETG”）、聚碳酸酯和聚环己烷二甲醇对苯二甲酸酯（“PCT”）的共混物。对于某些前述多芳基化合物共混物的更详细讨论，可以参考 Robeson 等人的 U. S. 4, 286, 075 和 4, 259, 458（并入本文作为参考）。

从多芳基化合物和多芳基化合物共混物制备热塑性薄片的方法，以及把这些薄片层叠到其它聚合物层上的方法在本领域中是公知的。例如，参见 Robeson 等人的 U. S. 4, 643, 937。用在该方法中的聚合物薄膜可以用已知的方法制备，例如使用挤出技术。

稍微更详细地，对于其中本发明的制品是薄片材料的那些实施方案，用在本发明中的荧光层可以由具有制备合适的聚合薄片材料的必备性质的任何合适的聚合物制备。适合于制备荧光层的特别优选的聚合物的实例是聚碳酸酯、聚烯烃、多芳基化合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯（“PET”）、聚环己烷二甲醇-共聚-对苯二甲酸乙二醇酯（“PETG”）、聚氨基甲酸乙酯、聚丙烯酸酯（例如聚甲基丙烯酸甲酯）、聚苯乙烯和前述物质的合适的共混物、合金和共聚物（包括嵌段共聚物）。制备前述聚合物的方法以及由其制备薄膜和薄片（包括反射薄片材料）的方法是本领域中众所周知的。用在本发明的荧光层中的特别优选的聚合物是双酚 A 聚碳酸酯，如由 Dow Chemical Company 销售的 Calibre-302。可替代地，用在本发明的荧光层中的另一种特别优选的聚合物是由 Eastman Chemical Company 以 “Estar GN-071” 销售的 PETG 树脂。

优选地，在本发明的反射薄片材料中，许多微棱柱反射单元用已知的方法直接形成在一层薄片材料表面上。例如，Pricone 等人的 U. S. 4, 601, 861 公开了一种改善的方法和设备，用于连续压出具有精确细节的重复图案，特别是在单层薄片的一个表面上或者在透明热塑性材料的层合物的一个表面上压出直角型反射单元，以形成反射薄片。

Pricone 等人公开了一种连续的压花工具，其是柔性薄金属带或圆筒形式的，在其外表面上有压花图案，该图案是要形成的精确光学图案的反转图案。该压花工具以预定的速度沿着封闭过程连续移动，通过加热工位，一部分压花工具的温度在加热工位中被提高到薄片或层合物的玻璃转变温度以上；通过冷却工位，在相当平的条件，压花工具的被加热部分在冷却工位中被冷却到低于该玻璃转变温度。该薄片以预定的速度从其供应处连续移动进入与所述工具上的压花图案的咬合，并且在沿着加热工位顺序地间隔分布的许多加压点连续加压，并且薄片的一个表面碰到并咬合压花图案直至薄片被升温到其玻璃转变温度以上并与一个面上的压花图案一致。使该薄片保持与该工具的咬合直至所述工具通过冷却工位并且该薄片被降温到其玻璃转变温度以下且图案固化。然后把薄片与工具剥离。前述技术的其它细节描述在 Pricone 等人的参考文献中，其并入本文作为参考。

众所周知，许多着色剂，特别是荧光着色剂，对紫外光降解是非常敏感的。由于其提供优异的紫外光屏蔽层，本发明考虑向荧光层中引入一种或多种这样的紫外光敏感的着色剂/染料或其组合，包括已知的这些染料和染料组合。本发明不限于任何特定的染料或着色剂。合适的染料的实例是本领域已知的任何荧光染料，其用于增强道路标志在白天和黑天的可见性。这样的染料的实例是茚、茚酰亚胺、茚酯、噻吨、噻吨酮和硫代靛青化合物。可能合适的其它染料包括苯并咕吨、苯并噻嗪、naphthalimide 和香豆素基化合物。前述染料的共混物也可以考虑。如本领域技术人员所清楚的，当本发明以反射薄片形式实施时，所用的染料是足够透明的，使得不会明显损害薄片的反射功能。

适用于引入到本发明的荧光层中的具体荧光染料的其它实例包括：茚酰亚胺和茚酯染料如 Lumogen F Orange 240、Lumogen F Yellow 083 和 Lumogen F Red 300 (各自得自 BASF, Rensselaer, New York); 噻吨染料，如 Hostasol Yellow 3G (得自 Clariant Corporation, Cleveland, Charlotte, North Carolina 和 Marigold Orange D-315 (Day-Glo Color Corporation, Ohio); 噻吨酮染料如 Hostasol Red GG (Clariant); 硫代靛青染料如 Hostasol Red 5B (Clariant); 香豆素基染料如 Macrolex 10GN (得自 Bayer Corporation) 和 Potomac Yellow D-838 (Day-Glo); 苯并咕吨染料 Lumofast Yellow 3G

(Day-Glo); 和苯并噻嗪染料如 Huron Yellow D-417 (Day-Glo)。

用在荧光层中的特别优选的染料的实例是：噻吨染料如得自 Clariant 的 “Hostasol Yellow 3G” Solvent Yellow 98 染料；二萘嵌苯酯和茚酰亚胺染料如得自 BASF 的 “Lumogen F Yellow 083” 或 “Lumogen F Orange 240”；苯并咕吨染料如得自 Day-Glo Color 的 “Lumofast Yellow 3G”；和苯并噻嗪染料如得自 Day-Glo Color 的 “Huron Yellow D-417”。

除了荧光染料以外，非荧光着色剂也可以用来调节最终产品的颜色。

用在荧光层中的荧光染料量取决于染料种类，通常在约 0.05 - 约 1.5% 范围内，优选在 0.08 - 1.0% 范围内，以荧光层总重量为基准。在某些情况下，荧光染料用量取决于荧光层的规格和希望的具体色调。该用量可以根据本领域技术容易地确定。

为了进一步提高系统的荧光耐久性，荧光层可以任选含有许多熟知的紫外光吸收剂 (UVA) 和受阻胺光稳定剂 (HALS)，尽管本发明使得可以明显减少或省去荧光层中和紫外光屏蔽层中的此类添加剂。合适的紫外光吸收剂包括二苯甲酮、苯并三唑和草酰苯胺。市售二苯甲酮的实例包括：可以商品名 “Lowilite 22” 购自 Great Lakes Chemical Corporation 的 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、商品名 “Uvinul 3049” 得自 BASF 的 2,2-二羟基-4,4-二甲氧基二苯甲酮、和商品名 “Uvinul 3050” 得自 BASF 的 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮。合适的苯并三唑的实例包括以商品名 “Tinuvin 234” 由 Ciba-Geigy 销售的 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)酚、和由 Ciba-Geigy 以 “Tinuvin 1577” 销售的 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5(己基)氧化苯酚。草酰苯胺紫外光吸收剂的实例是以商品名 “Sanduvor VSU” 由 Clariant 销售的 2-乙基,2'-乙氧基-草酰苯胺。本领域技术人员应该认识到，存在许多其它合适的二苯甲酮、苯并三唑和草酰苯胺紫外光吸收剂，并且它们可能适用于本发明中。

适用于本发明的荧光层中的紫外光吸收剂的量在约 0.2 - 约 4% 范围内，优选在约 0.3 - 约 2.0%，以荧光层的总重量为基准。

我们还认为，在本发明中单独使用或与紫外光吸收剂联用低聚的和/或聚合的 HALS 是有利的。合适的 HALS 的实例包括一些得自 Ciba

Specialty Additives 并且由 Ciba Specialty Additives 描述的产品, 如以 “Tinuvin 622” 购自 Ciba Specialty Additives 的带有 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶乙醇的琥珀酸二甲酯聚合物; 以商品名 Chimassorb 944 购自 Ciba Specialty Additives 的聚[[6-
5 [(1, 1, 3, 3-四甲基丁基) 氨基]-仲-三嗪-2, 4-二基][[2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基]亚氨基]六亚甲基[(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]]; 得自 Ciba Specialty Additives 的 “Tinuvin 791” 并且其是聚[[6-[1, 1, 3, 3-四甲基-丁基]氨基]-仲-三嗪-2, 4-二基][[(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]六亚甲基[(2, 2, 6, 6-
10 四甲基-4-哌啶基亚氨基)]和双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-piperidynyl)癸二酸酯的共混物。另一种合适的 HALS 是得自 Clariant 的 “Hostavin N30”。本领域技术人员将会认识到, 许多其它受阻胺光稳定剂可以用在本发明中。

适用于本发明的荧光层的 HALS 的量在约 0.2 - 约 2% 范围内, 并且优选在约 0.3 - 约 1.0%, 以荧光层配方的总重量计。
15

取决于聚合物种类, 荧光层可以通过任何众所周知的薄膜制造方法来制备, 如挤出、压延或浇注。紫外光吸收层通常可以挤出, 尽管可以使用其它成膜技术。对于一些类型的挤出操作, 根据已知的共挤出技术, 可以共同挤出紫外光吸收屏蔽层和荧光层。

20 本发明的紫外光吸收性屏蔽层可以用在若干不同实施方案中。图 1-6 表示反射薄片的不同实施方案, 其中, 紫外光吸收层根据本发明制造, 并且其中反射单元是微棱柱直角(图 1-4)或玻璃微珠(图 5-6)。在每个图中, 箭头 90 表示入射光射线在穿透所述结构、被反射单元反射并通过该结构的前面返回时的路线。

25 图 1 表示根据本发明制备的反射薄片制品的最简单的实施方案, 其是一种两层结构, 具有在其一个表面上带有微棱镜反射单元的荧光层 10 和靠近其反面布置的本发明的紫外光屏蔽层 12。

图 2 表示根据本发明制造的反射薄片制品的一个替代实施方案, 其具有在其一个表面上带有微棱柱反射单元的荧光层 20、以叠层结构布置在所述荧光层 20 上的本发明的紫外光屏蔽层 22、和布置在层 20
30 和 22 之间的结合层 23。结合层的使用在叠层薄片材料领域中是众所周知的, 并且其主要用来改善在层合物的层之间的界面结合性。在反射

薄片如何利用结合层的简单讨论可以参见例如 U. S. 5, 450, 235。在本发明的略有不同的实施方案中，层 23 还可以表示在层 20 和 22 之间的层叠粘结剂。

图 3 表示根据本发明制造的微棱柱反射薄片制品的另一个替代实施方案，其包含荧光层 30、以叠层结构布置在所述荧光层 30 的一个表面上的本发明的紫外光屏蔽层 32、和具有许多微棱柱反射单元的反射层 34，所述层 34 对着荧光层 30 与紫外光屏蔽层 32 相反的表面以叠层结构布置。这样的构造可能是希望的，此时对于在反射层中使用，例如对于其光学性能或其立方体几何形状保持性能，特定的材料可能是优选的，但是该材料不是荧光着色剂的最合适的主体。图 3 的结构使得薄片设计者可以对每个层选择材料，其将优化整个成品薄片结构的性能。

图 4 表示根据本发明制造的微棱柱反射薄片制品的一个替代实施方案，其包括含有许多微棱柱反射单元的荧光层 40、以叠层结构布置在荧光层 40 与反射单元相反的表面上的本发明的紫外光屏蔽层 42、和以叠层结构布置在紫外光屏蔽层 42 上的顶层或层合物表层薄膜 44。顶层或层合物表层薄膜 44 可以选择以具有标志前表面希望的性能，如抗结露性或印刷容易，这些性能在紫外光屏蔽层中不是最佳的。任选的层 45 可以是结合层或层合物表层粘结剂，如本领域已知的。应当理解，这样的任选结合层或层合物表层粘结剂也可以布置在层 40 和 42 之间。

图 5 表示如何把本发明引入到封闭式透镜反射薄片制品中。封闭式反射薄片是本领域众所周知的，其已经早在 U. S. 2, 407, 680 (Palmquist) 中说明，并且包含透镜，如包埋在带有平坦透明覆盖薄膜的薄片结构中的玻璃微珠。在图 5 中的实施方案中，玻璃微珠 51 包埋在包含荧光层 50 和布置在层 50 上的本发明的紫外光吸收层 52 的平坦透明覆盖薄膜 54 中。镜面反射层 55 可以是沉积的铝，正如本领域中熟知的。

图 6 表示如何把本发明引入到包封透镜反射制品中。包封透镜薄片也是本领域中众所周知的，其早在 U. S. 3, 190, 178 (McKenzie) 中已经说明。这样的薄片包含一种粘合剂层，其中，单层的透镜如玻璃微珠部分被包埋，其还包含密封到粘合剂层上的覆盖薄膜，使得透镜被

包封在密封的单元中。在图 6 中所示的实施方案中,玻璃微珠 61 部分包埋在粘合剂层 66 中,并且覆盖薄膜 64 包含两层,即布置在荧光层 60 上面的本发明的紫外光吸收层 62。两层 60 和 62 一起产生包封玻璃微珠反射结构的覆盖层 64。

5 图 1 - 6 的实施方案是为了说明而不是为了限制的。例如,图 2 的结合层 23 也可以用在图 3 - 6 的实施方案中的任何层之间。图 4 的顶层 44 可以在图 1 - 3、5 和 6 的结构中发现实用性。

在本发明的另一个实施方案中,各层之一的一个表面可以预先印刷希望的图例,使得成品叠层结构在其内表面上具有希望的图例,如在 U.S. 5,213,872 和 U.S. 5,310,436 中所公开的,二者整体并入本文作为参考。例如,其上具有预先印刷的图例的层可以布置在图 1 的实施方案的层 10 和 12 之间,或者图例可以预先印刷在图 4 的实施方案的层 42 的上表面上或者在层 44 的下表面上。

其它变化对于反射薄片领域技术人员是显而易见的。

15 仅为了说明的目的提供以下实施例,并且这些实施例不应被认为限制由所附权利要求限定的本发明的范围。

实施例

用在以下实施例的每一个中的紫外光屏蔽层是挤出的 2 密耳多芳基化合物薄膜。但是,应该理解,紫外光屏蔽层可以是含有多芳基化合物的任何透明薄膜或与多芳基化合物具有类似分子结构的聚合物,及其共混物,如多芳基化合物/聚碳酸酯共混物、多芳基化合物/PET 共混物、多芳基化合物/PETG 共混物以及含有以上限定的紫外光吸收部分 A 和/或 B 的聚合物(及其共混物)。在每个实施例中的荧光薄膜配方是用 C.W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer(由 C.W. Brabender Instruments, Inc. of Hackensack, NJ 制造)制造的,通过聚合物树脂和添加剂的熔体混合,然后使用加热的 Carver 压机转变成约 4 - 6 密耳的薄膜。所用的混合温度在约 230 - 300℃ 范围内,这取决于树脂。Brabender 速度为 100 转/分,所用的混合时间在约 3 - 6 分钟范围内。紫外光屏蔽层薄膜使用热层叠法直接层叠到荧光层薄膜的一側上。

在制备样品后,各自放入 Xenon Arc 加速风化单元中并且常规地测定颜色测量。用于 Xenon Arc 风化的测试技术在 ASTM G26-90,

Section 1.3.1 中概述。使用硼硅酸盐内滤光器和外滤光器，并且辐照度在 340 纳米设定为 0.35 W/m^2 。在 Hunter Lab LS6000 仪器上使用 D65 光源、2°观察器和 0/45 几何构型进行颜色测量。为了确定褪色程度和颜色漂移，计算 CIE E^* 色差因子，以便把加速风化暴露后的颜色测量与风化之前的初始测量相比较。CIE E^* 色差因子的值小表明颜色差异小。约 2 或 3 的值对人眼是勉强可检测的。

实施例 1

本实施例证明多芳基化合物屏蔽层保护荧光聚碳酸酯层的荧光性和颜色耐久性的能力，用或不用紫外光保护添加剂和荧光染料。所用的聚碳酸酯树脂颗粒是得自 Dow Chemical Company 的 Calibre-302，与 0.25 重量%的 HALS (得自 Ciba 的 Tinuvin 622) 共混。在样品 1.2a、1.2b 和 1.4a、1.4b 中，聚碳酸酯层还包含 0.3 重量%的 Tinuvin 234 (Ciba) 紫外光吸收剂。所用的荧光染料是 Huron Yellow D-417 和 Lumofast Yellow 3G (LF-3G)，二者均得自 Day-Glo Color Corporation, Cleveland, Ohio。在这些实施例中，D-417 和 LF-3G 在聚碳酸酯层中的用量分别为 0.08 和 0.8 重量%。在屏蔽层中所用的多芳基化合物薄膜由 Westlake Plastics Company, Lenni, Pennsylvania 以商品名 “Ardel” 销售的挤出薄膜形式购买。加速风化结果表示在下表 1 中。

表 1
用多芳基化合物(“PAL”)屏蔽层保护的
荧光聚碳酸酯*层的加速风化结果

样品	荧光染料	在聚碳酸酯中的 UVA	PAL 屏蔽	按所示时间(小时)周期暴露的样品的 ΔE^*		
				500	1000	1500
1.1a	D-417	否	否	8.62	13.21	17.40
1.1b	D-417	否	是	1.70	1.65	1.51
1.2a	D-417	是	否	5.82	14.84	6.76
1.2b	D-417	是	是	1.49	1.23	0.94
1.3a	LF-3G	否	否	8.32	13.38	16.92
1.3b	LF-3G	否	是	9.29	7.36	6.42
1.4a	LF-3G	是	否	14.94	17.12	17.73
1.4b	LF-3G	是	是	12.42	12.29	11.56

5 *与 0.25 重量%HALS 共混的聚碳酸酯。

表 1 中的结果表明,在每对样品中,具有多芳基化合物屏蔽层的样品具有明显更小的 E^* 值,表明更大的荧光性和颜色耐久性。此外,对于染料 D-417,带有多芳基化合物屏蔽层且在聚碳酸酯中没有紫外光吸收添加剂的样品 1.1b 比没有多芳基化合物屏蔽层且在聚碳酸酯中有紫外光吸收添加剂的样品 1.2a 具有更小的 ΔE^* 。类似地,对于染料 Lumofast Yellow 3G,有多芳基化合物屏蔽层且在聚碳酸酯中没有紫外光吸收添加剂的样品 1.3b 比在聚碳酸酯中有紫外光吸收添加剂且没有多芳基化合物屏蔽层的样品 1.4a 具有更低的 ΔE^* 。还令人惊奇的是,对于 Lumofast Yellow 3G,有多芳基化合物屏蔽层且没有紫外光吸收添加剂的样品 1.3b 优于有多芳基屏蔽层且在聚碳酸酯层中有紫外光吸收添加剂的样品 1.4b。应当指出,Lumofast Yellow 3G 在前 40 小时加速风化中的初始颜色漂移约为 $10\Delta E^*$ 单位。在加速风化条件下,多芳基化合物的光-Fries 重排需要约 50 小时达到其作为屏蔽层的全部功能。我们相信,这是多芳基化合物屏蔽层没有防止 Lumofast Yellow 3G 的初始 ΔE^* 漂移的原因。在该初始漂移后,PAL 屏蔽层起作用防止聚碳酸酯中的 Lumofast Yellow 3G 的进一步褪色。

实施例 2

本实施例证明多芳基化合物屏蔽层为用 PETG 制备且含有得自 Clariant 的染料 “Hostasol Yellow 3G” (HY-3G)、得自 BASF 的 “Lumogen Yellow 083” (LY-083)和得自 Day-Glo 的 “Lumofast Yellow 3G” (LF-3G)的任一种的荧光层赋予改善的荧光性质耐久性的能力。所用的 PETG 树脂是得自 Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee 的 “Eastar GN-071”。在样品 2.1a、2.1b 中，荧光层是 PETG 与 0.45 重量%的 Hostasol Yellow 3G 的共混物。在样品 2.2a、2.2b 中，荧光层是 PETG 与 0.8 重量%Lumofast Yellow 3G 的共混物。在样品 2.3a、2.3b 中，荧光层是 PETG 与 0.25 重量%Lumogen Yellow 083 的共混物。没有向 PETG/荧光层中引入光稳定剂或紫外光吸收添加剂。风化结果表示在表 2 中。

表 2
用多芳基化合物 (“PAL”) 屏蔽层保护的
荧光 PETG 层的加速风化结果

样品	染料	PAL 屏蔽	按所示时间 (小时) 周期暴露的样品的 ΔE^*		
			500	1000	1500
2.1a	HY-3G	否	4.60	10.03	11.10
2.1b	HY-3G	是	6.63	6.22	6.38
2.2a	LF-3G	否	11.89	11.34	10.83
2.2b	LF-3G	是	7.30	6.90	7.40
2.3a	LY-083	否	1.78	8.42	7.48
2.3b	LY-083	是	2.87	3.26	3.76

对于每对样品，带有多芳基化合物屏蔽层的样品在延长风化后的 ΔE^* 值都较小，这表明多芳基化合物屏蔽层有效地保护了 PETG 基质中的不同荧光染料不受紫外光影响。

实施例 3

本实施例证明多芳基化合物屏蔽层为由荧光多芳基化合物制备的荧光层赋予改善的荧光性质耐久性的能力。该荧光层用得自 Unitika America Corporation, New York, New York 的多芳基化合物制备，

其是与 0.25 重量%的 Hostasol Yellow 3G 共混的 “U-Polymer U-100” 。结果表示在表 3 中。

5

表 3
用多芳基化合物 (“PAL”) 屏蔽层保护的
荧光多芳基化合物 (“PAL”) 层的加速风化结果

样品	染料	PAL 屏蔽	按所示时间 (小时) 周期暴露的样品的 ΔE^*		
			500	1000	1500
3-1	HY-3G	否	6.19	9.98	13.96
3-2	HY-3G	是	2.04	1.13	5.36

本实施例表明，虽然多芳基化合物基质为 Hostasol Yellow 3G 荧光染料提供了某种保护，在含染料的多芳基化合物基质上的多芳基化合物屏蔽层提供了甚至更好的保护。

10

实施例 4

本实施例证明多芳基化合物屏蔽层提高多芳基化合物/聚碳酸酯 (PAL/PC) 共混物中 Hostasol Yellow 3G 的荧光性质耐久性,在 PAL/PC 共混物中用或不用紫外光吸收剂 (Tinuvin 1577) 和 HALS (Tinuvin 622)。PAL/PC 共混物以 “U-Polymer P-5001” 从 Unitika 获得。在
15 每个样品中的染料含量为 0.25 重量%，以荧光层的共混树脂配方的总重量为基准。结果表示在表 4 中。

表 4

用多芳基化合物(“PAL”)屏蔽层保护的
荧光多芳基化合物/聚碳酸酯层的加速风化结果

样品	添加剂	PAL 屏蔽	按所示时间(小时)周期暴露的样品的 ΔE^*		
			500	1000	1500
4.1a	无	否	4.14	3.79	5.78
4.1b	无	是	2.68	2.78	2.06
4.2a	0.3%UVA	否	1.65	2.18	2.94
4.2b	0.3%UVA	是	2.21	2.26	1.65
4.3a	0.3%UVA 0.3%HALS	否	2.38	2.44	3.75
4.3b	0.3%UVA 0.3%HALS	是	3.41	3.55	3.13

5 上表 4 中的结果表明,多芳基化合物屏蔽层提高了荧光和颜色的耐久性,用或不用紫外光吸收剂和光稳定剂。在初始颜色漂移后指定的时间周期内,在有多芳基化合物屏蔽层的样品中基本没有发生 ΔE^* 的变化($\Delta E^*\approx 2-4$)。

实施例 5

10 本实施例说明多芳基化合物屏蔽层在保护用和不用紫外光吸收剂(Tinuvin 1577)和 HALS(Tinuvin 622)的多芳基化合物/聚对苯二甲酸乙二酯(PAL/PET)共混物中 Hostasol Yellow 3G 的荧光性能方面的效果。PAL/PET 共混物以 U-Polymer U-8400H 形式得自 Unitika。对于所有的样品,染料含量为 0.25 重量%,以荧光层的总重量为基准。

15 风化结果表示在表 5 中。

表 5

用多芳基化合物（“PAL”）屏蔽层保护的
荧光多芳基化合物/PET 层的加速风化结果

样品	添加剂	PAL 屏蔽	按所示时间 (小时) 周期暴露的样品的 ΔE^*		
			500	1000	1500
5.1a	无	否	2.98	4.46	7.47
5.1b	无	是	4.42	3.98	3.50
5.2a	0.3%UVA	否	3.49	7.86	3.66
5.2b	0.3%UVA	是	3.65	3.51	3.39
5.3a	0.3%UVA 0.3%HALS	否	1.87	5.47	6.19
5.3b	0.3%UVA 0.3%HALS	是	3.09	2.15	2.49

5 表 5 中的结果表明，多芳基化合物屏蔽层为由 PAL/PET 共混物用
和不用紫外光吸收剂制备的层中的 Hostasol Yellow 3G 提供了优异的
的保护。在初始颜色漂移后指定的时间周期内，在有多芳基化合物屏
蔽层的样品中也基本没有发生 ΔE^* 的变化 ($\Delta E^* \approx 2 - 4$)。

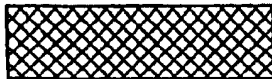
10 虽然利用多层反射薄片材料描述了本发明的制品，但是本发明并
不因此受到限制。本发明意欲包括可以从要求权利的组合物紫外光
屏蔽层获益的任何荧光制品。打算长期室外使用并提供这样的紫外光
屏蔽层的其它荧光制品也要包括在本发明范围内。本发明还不限于本
文公开的具体材料。本领域技术人员将会认识到，除了本文公开的可以
适用于本发明的具体材料以外，还有许多多芳基化合物材料。一些

15 这样的材料可能具有与本文公开的主链部分结构略有不同的主链部分
结构。为了本发明的目的，重要的是，聚合物材料包含本身是紫外光
吸收聚合物材料或者能够进行到紫外光吸收聚合材料重排的聚合物。
此外，虽然本文对于荧光层和屏蔽层所讨论的聚合树脂是热塑性树脂，
但是，某些热固性树脂也可以在实施本发明的紫外光屏蔽层的结构
20 中发现实用性。类似地，也可以使用其它热塑性树脂、荧光染料、
紫外吸收剂和 HALS 化合物。

图例:



紫外光吸收聚合物层



着色的

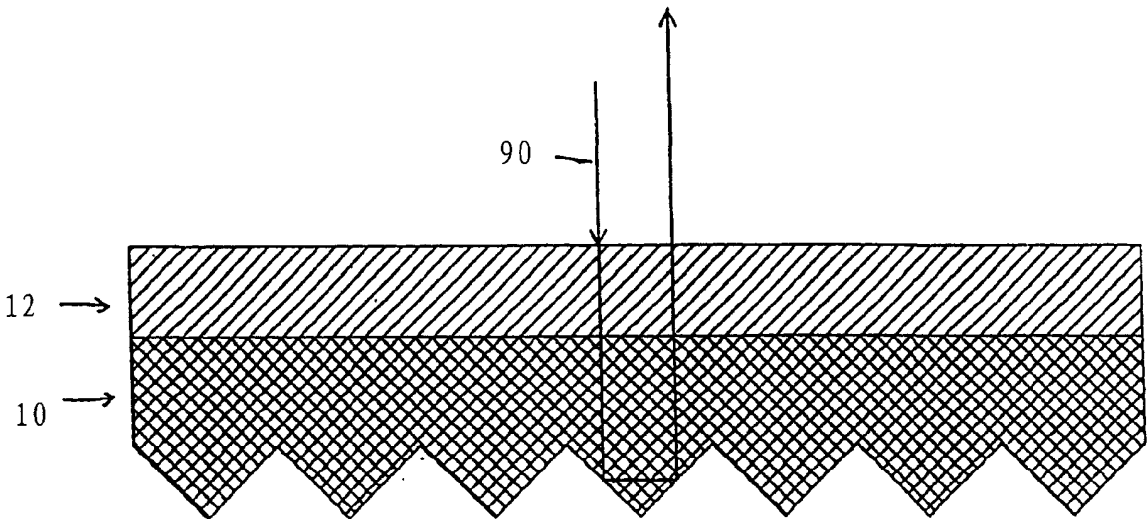


图 1

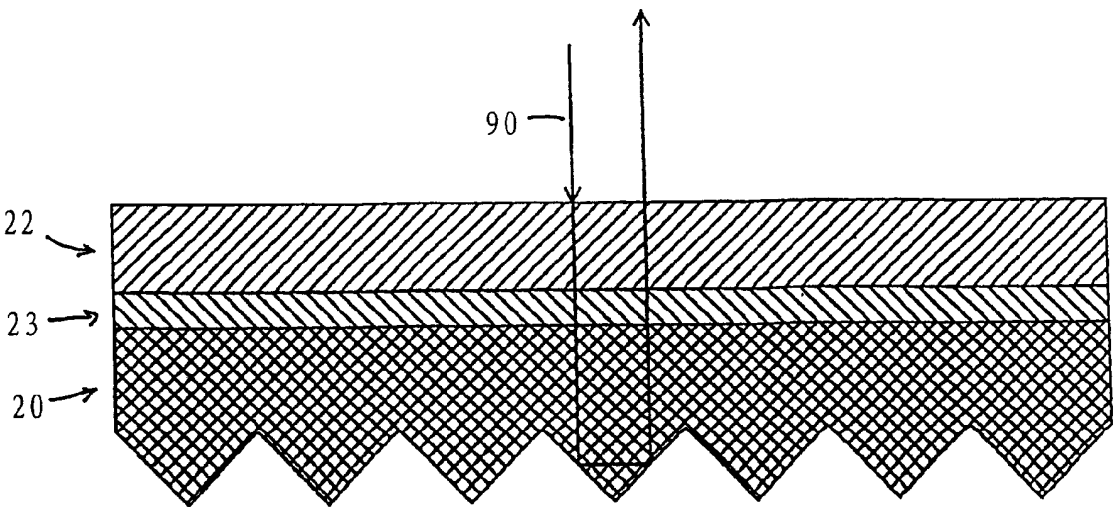


图 2

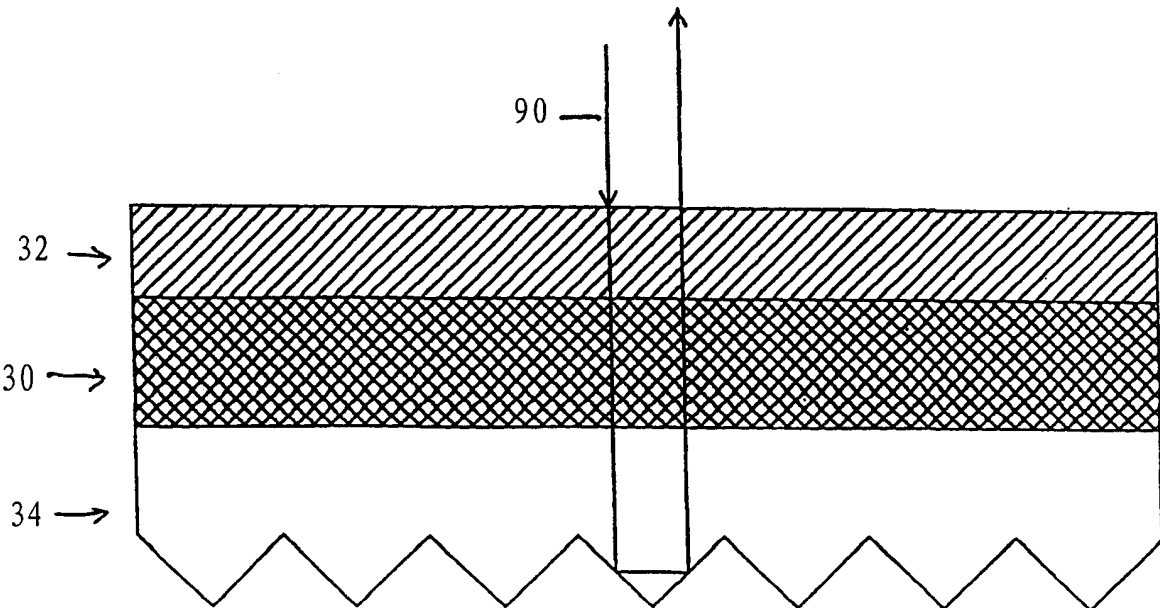


图 3

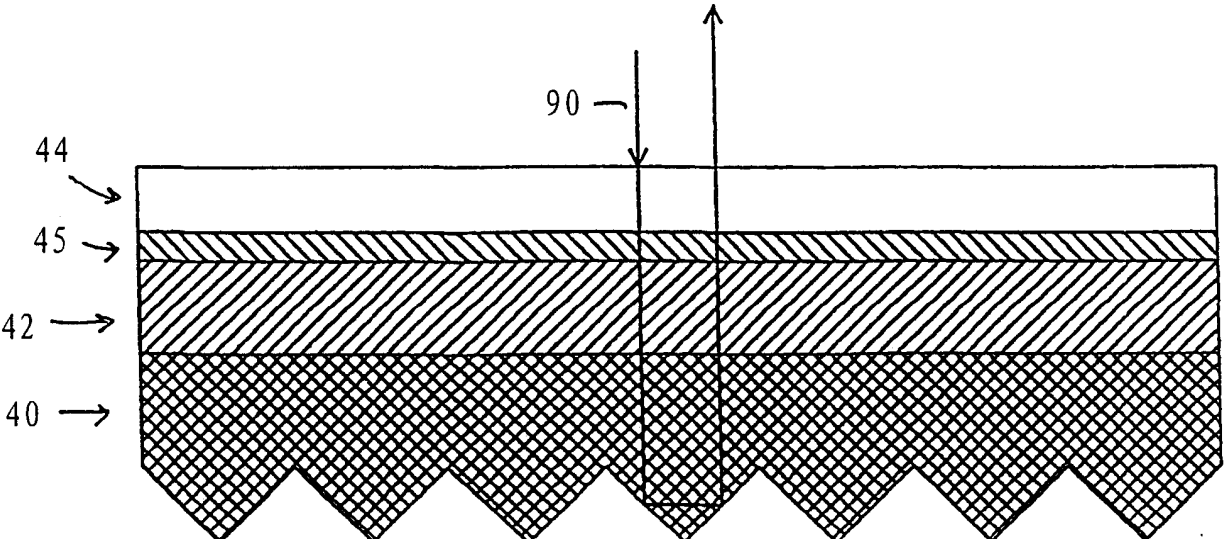


图 4

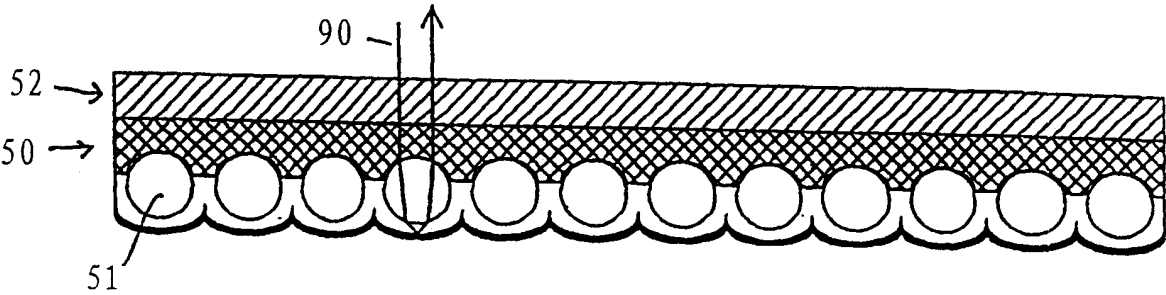


图 5

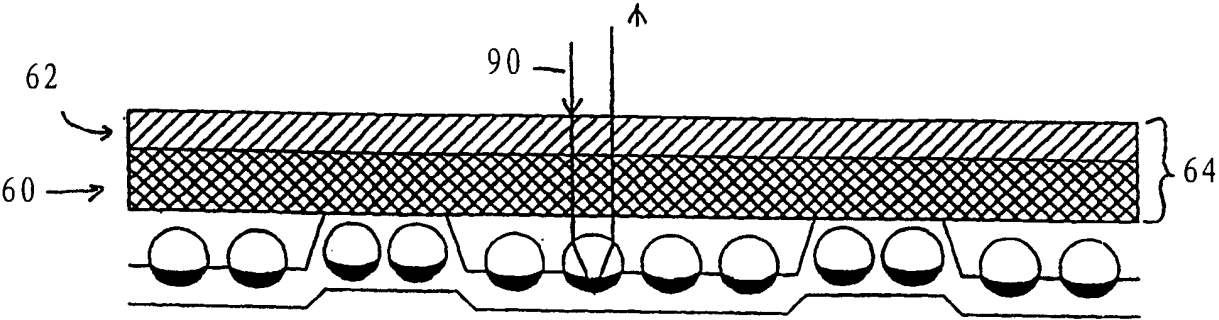


图 6