

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 27/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809634. X

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100542802C

[22] 申请日 2003.4.9 [21] 申请号 03809634. X

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 30 [33] US [31] 10/135,537

[32] 2003. 1. 30 [33] US [31] 10/354,515

[86] 国际申请 PCT/US2003/010842 2003.4.9

[87] 国际公布 WO2003/093007 英 2003.11.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.29

[73] 专利权人 艾弗里·丹尼森公司

地址 美国俄亥俄

[72] 发明人 魏广学 D·J·博尼

[56] 参考文献

CN1197472A 1998.10.28

GB2300596A 1996.11.13

审查员 鹿士杰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

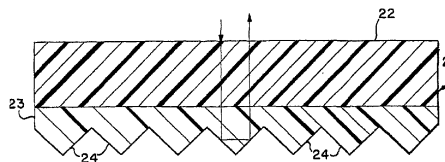
权利要求书 6 页 说明书 26 页 附图 7 页

[54] 发明名称

有多个薄膜层的荧光制品

[57] 摘要

提供具有荧光性并适用于制备反光制品如安全和指示标志的制品(21)。制品(21)有至少两个薄膜层(22, 23), 每个薄膜层都包括着色染料。多膜层(21)片显示出优异的耐候性和总颜色耐久性, 同时还提供特殊颜色的工业标准所规定的色度性质。提供制品(21)的制备方法。一特殊应用中, 所述制品具有反光性, 为荧光黄色标志。



1. 一种制品，包括：

底层有色荧光膜，包括在底层聚合物基体内的至少一种第一荧光染料，所述底层聚合物基体有选自丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯、多芳基化合物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氨酯、或这些聚合物的组合或这些聚合物的共聚物的聚合物结构；

顶层有色荧光膜，有在顶层聚合物基体内的至少一种第二荧光染料，所述顶层聚合物基体有选自聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、多芳基化合物树脂、或这些聚合物的组合或这些聚合物的共聚物的聚合物结构，所述顶层有色荧光膜有比所述底层有色膜更好的荧光色稳定性；

所述制品有在所述底层有色荧光膜之上的所述顶层有色荧光膜；和

所述制品有不同于所述底层有色荧光膜和所述顶层有色荧光膜的选定荧光色。

2. 权利要求 1 的制品，其中所述底层聚合物基体有选自丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯、或这些聚合物的组合或这些聚合物的共聚物的聚合物结构。

3. 权利要求 1 或 2 的制品，其中所述顶层聚合物基体有选自聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、或这些聚合物的组合或这些聚合物的共聚物的聚合物结构。

4. 权利要求 1 或 2 的制品，其中所述顶层聚合物基体由聚碳酸酯制成。

5. 权利要求 1 或 2 的制品，其中所述制品的选定荧光色选自荧光黄色、荧光黄绿色、荧光橙色、荧光红色、荧光蓝色或荧光绿色，由选自苯并咕吨、苯并噻嗪、茈类、茈酰亚胺、茈酯、噻吨、硫靛、或它们的组合的染料提供。

6. 权利要求 1 或 2 的制品，其中所述制品的选定荧光色为荧光黄色。

7. 权利要求 6 的制品，其中所述选定荧光黄色有以下“x”和“y”

色度坐标为边界的“x”和“y”色度坐标： $(x=0.479, y=0.520)$ 、 $(x=0.446, y=0.483)$ 、 $(x=0.512, y=0.421)$ 和 $(x=0.557, y=0.442)$ 。

8. 权利要求1的制品，其中所述顶层有色荧光膜有UV和可见光屏蔽性。

9. 权利要求1的制品，其中所述顶层有色荧光膜基本上遮挡住波长为250至520nm的光。

10. 权利要求1的制品，其中所述顶层有色荧光膜基本上遮挡住波长为280至450nm的光。

11. 权利要求1或2的制品，其中所述第二荧光染料有比所述第一荧光染料更大的日间亮度因数“Y%”。

12. 权利要求1的制品，其中所述顶层膜的脆性比所述底层膜小，所述制品有比所述底层更大的抗冲性。

13. 权利要求1或2的制品，其中所述制品包括反光元件。

14. 权利要求13的制品，其中所述反光元件是微棱镜元件。

15. 权利要求13的制品，其中所述底层有色荧光膜位于所述顶层和所述反光元件之间以致入射光通过所述顶层有色荧光膜、然后通过所述底层有色荧光膜、然后遇到所述反光元件并被回射至所述底层有色荧光膜、通过所述顶层有色荧光膜而离开制品。

16. 权利要求13的制品，其中所述反光元件在所述底层有色荧光膜内形成。

17. 权利要求15的制品，其中所述反光元件被布置成封装透镜反光结构。

18. 权利要求15的制品，其中所述反光元件被布置成封闭型透镜结构。

19. 权利要求13的制品，其中所述制品是标志，且对所述顶层膜和底层膜进行选择使得所述标志在室外使用至少三年中可保持所选的色度盒形单元。

20. 权利要求1的制品，其中所述顶层膜和底层膜组合呈现在以下“x”和“y”色度坐标所限定的盒形单元内的黄色： $(x=0.479, y=0.520)$ 、

($x=0.446$, $y=0.483$)、($x=0.512$, $y=0.421$)和($x=0.557$, $y=0.442$)。

21. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中所述顶层的荧光染料是苯并咕吨染料或苯并噻嗪染料。

22. 权利要求 1 的制品, 其中所述底层聚合物基体是丙烯酸类树脂, 所述底层有色荧光膜的荧光染料包含至少一种茚酰亚胺染料, 所述顶层聚合物基体是聚碳酸酯树脂, 所述顶层有色荧光膜的荧光染料包含至少一种苯并噻嗪染料。

23. 权利要求 1 的制品, 其中所述底层聚合物基体是丙烯酸类树脂, 所述底层有色荧光膜的荧光染料包含至少一种茚酰亚胺染料, 所述顶层聚合物基体是丙烯酸类树脂, 所述顶层有色荧光膜的荧光染料包含至少一种苯并咕吨染料。

24. 权利要求 1 的制品, 其中对所述顶层膜和底层膜进行选择使得所述制品长期暴露于室外条件之后的 ΔE^* 值比单独所述底层膜或单独所述顶层膜之任一明显更小。

25. 权利要求 1 的制品, 其中所述制品是黄色荧光制品, 所述底层聚合物基体是丙烯酸类树脂, 所述第一荧光染料包含至少一种茚酰亚胺染料, 所述顶层聚合物基体是聚碳酸酯, 所述第二荧光染料包含至少一种苯并噻嗪染料。

26. 权利要求 1 的制品, 还包括选自 UV 吸收剂、HALS 组分及其组合的光稳定剂, 所述光稳定剂在所述底层和所述顶层之一或之二内。

27. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中所述第一荧光染料与所述第二荧光染料不同。

28. 权利要求 1 或 2 的制品, 其中所述底层有色荧光膜和顶层有色荧光膜单独都不适合满足 UV 光耐久性要求和有所述选定荧光色的室外标志的颜色标准, 而所述制品满足所述要求和标准。

29. 权利要求 1 的制品, 其中所述底层是丙烯酸类树脂聚合物基体, 所述顶层是由聚碳酸酯或丙烯酸类树脂形成的聚合物基体, 并且所述第一染料和所述第二染料彼此不同。

30. 权利要求 29 的制品, 其中所述顶层的荧光染料包含至少一种

苯并咕吨染料或至少一种苯并噻嗪染料。

31. 权利要求 29 或 30 的制品，其中所述底层的荧光染料包含至少一种茚酰亚胺染料。

32. 权利要求 1 的制品，具有荧光黄色，其中所述底层是荧光橙色膜，有在底层丙烯酸类树脂聚合物基体内的至少一种茚酰亚胺染料，所述顶层是荧光黄绿色膜，有在顶层聚合物基体内的至少一种苯并噻嗪染料，所述顶层聚合物基体由聚碳酸酯形成，所述顶层有色膜覆盖在所述底层有色膜之上，所述盖层覆盖在所述顶层有色膜之上；和所述制品具有所述荧光黄绿色顶层与所述荧光橙色底层组合产生的荧光黄色。

33. 权利要求 1 的制品，进一步包括覆盖在所述顶层之上的盖层。

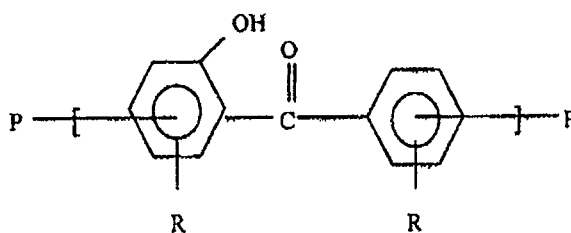
34. 权利要求 33 的制品，其中所述盖层膜是丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、或其组合或共聚物，所述盖层提供 UV 光屏蔽性。

35. 权利要求 33 的制品，其中所述盖层膜是丙烯酸类树脂。

36. 权利要求 33 的制品，其中所述盖层膜是多芳基化合物树脂。

37. 权利要求 33 的制品，其中所述盖层聚合物膜包含聚合物树脂，该聚合物树脂选自以下的至少一种聚合物或其混合物：

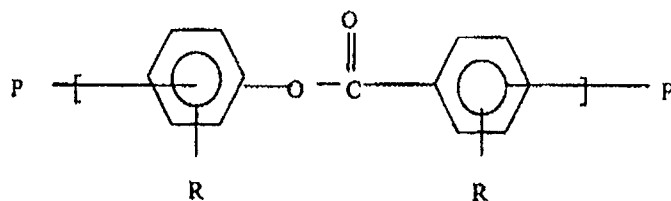
(i) 有包含以下重复部分 A 的聚合物骨架的聚合物：



A

其中 R 为非干扰性取代基，P 为所述聚合物的其余部分；因而所述聚合物能吸收紫外光；和

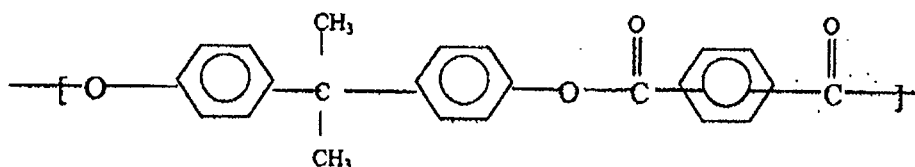
(ii) 有包含以下重复部分 B 的聚合物骨架的聚合物：



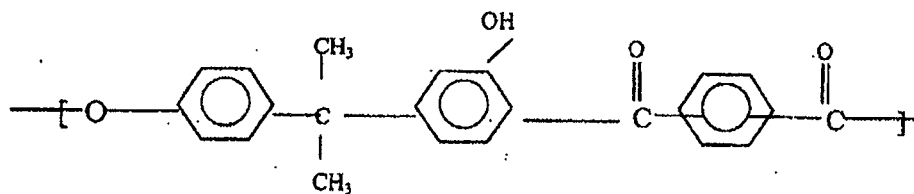
B

其中 R 为非干扰性取代基, P 为所述聚合物的其余部分; 所述 B 部分可通过 photo-pries 重排转变成所述 A 部分, 从而可使所述包含 B 部分的聚合物转变成包含 A 部分的吸收紫外光的聚合物。

38. 权利要求 37 的制品, 其中所述盖层包含多芳基化合物树脂, 所述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聚合物:



I



II

39. 权利要求 37 的制品, 其中所述盖层包含多芳基化合物和至少一种附加聚合物的共混物。

40. 权利要求 39 的制品, 其中所述附加聚合物选自聚碳酸酯、聚(环己烷二甲醇对苯二甲酸酯)、聚(环己烷二甲醇对苯二甲酸酯-对苯二甲酸乙二醇酯)、及其共混物。

41. 权利要求 39 的制品, 其中所述盖层的附加聚合物包含聚碳酸酯。

42. 一种荧光有色反光片的制造方法，包括：

使第一聚合物树脂和至少一种第一染料组合成底层配方，所述第一聚合物树脂选自丙烯酸类树脂、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯、多芳基化合物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氨酯、或这些聚合物的组合或这些聚合物的共聚物；

将第二聚合物树脂和至少一种第二染料配制成顶层配方，所述第二聚合物树脂选自聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、多芳基化合物树脂、或这些聚合物的组合或这些聚合物的共聚物；

将所述底层配方制成底层有色荧光膜，将所述顶层配方制成顶层有色荧光膜，所述顶层有色荧光膜有比所述底层有色荧光膜更高的颜色稳定性；和

将所述顶层有色荧光膜置于所述底层有色荧光膜之上形成有选定荧光色的多层荧光片。

43. 权利要求 42 的方法，还包括在所述反光片中加入反光元件。

44. 权利要求 42 的方法，还包括在所述反光片的底层内加入反光元件。

45. 权利要求 42 的方法，还包括加入反光元件使所述底层有色荧光膜位于顶层有色荧光膜和反光元件之间。

46. 权利要求 42 的方法，还包括在所述顶层有色荧光膜上面放置聚合物盖层使所述顶层有色荧光膜位于所述盖层和所述底层有色荧光膜之间。

有多个薄膜层的荧光制品

发明背景

发明领域

本发明总体上涉及有荧光着色剂的聚合物。更具体地，本发明涉及有荧光性的制品，由多层组成，这些层一起提供重要性质。这些性质提供所要求的亮度和色度，显示出优异的耐气候老化性和/或总颜色耐久性。

相关技术

在聚合物基体中掺入荧光染料的制品在各种应用包括标志、车辆标记、道路标记、和因安全、信息传播、能见度、视觉信号和快速检测等任何原因要求高能能见度的其它应用领域中广为熟知。荧光材料格外明亮的外观提供此提高的可视度，在黎明和黄昏时尤为显著。某些应用中，符合和保持某些颜色标准和/或某些耐久性标准是重要的。

这些包含荧光着色剂的聚合物体系通常是薄片状结构的，显示出荧光性。特别适合此类载有荧光着色剂的薄膜的应用领域与所述制品的主要作用是发信号的应用有关。典型地采用标志形式，可得益于显示荧光作用。已知交通安全和指示标志包含有提高标志可视度的荧光着色剂的薄膜。某些类型的标志需要有长期的室外耐久性，这是一个大障碍，因为大多数荧光着色剂的紫外光稳定性较差。某些制品引入反光特征。

反光制品领域内已发展许多年。一般来说，交通工业有三种主要类型的反光片，即封闭型透镜片、封装透镜片和棱镜片。Palmquist 的 US2 407 680 阐明所谓封闭型透镜反光片制品。此类组件也称为工程级、实用级或超工程级产品，对于白片而言在 -4° 入射角和 0.2° 观测角下其典型反光系数在 50 至 160cd/lx/m^2 之间，取决于具体产品。

McKenzie 的 US3 190 178 一般性地阐明所谓封装透镜反光制品。包括封入聚合物中的珠粒的薄片，有时称为高强度产品。对于白片而言，

其典型反光系数为约 300 cd/lx/m^2 。

第三类反光片加入微棱镜光学元件,提供优异的反射率,取决于这些直角元件的产品构造和几何形状典型地在约 400 和约 1600 cd/lx/m^2 之间。直角反光片描述在 Rowland 的 US3 684 348、Hoopman 的 US4 588 258、Burns 的 US5 605 761 和 White 的 US6 110 566 中。Rowland 的 US3 810 804 和 Pricone 的 US4 601 861 和 4 486 363 等文献阐明此类制品的制造。值得注意的是现有技术包括在棱镜片内压入热塑性塑料形成的反光片。本发明在有这些主要类型反光构造的产品中找到应用。

还有教导如何提高包含荧光着色剂的反光片的 UV 光耐久性的技术。某些此类技术教导在荧光层上面或前面使用紫外 (UV) 光屏蔽层。此技术包括 Koshiji 的 JP-B-2-16042 (JP-A-63-165914)、Phillips 的 W099/48961 和 W000/47407、和 Pavelka 的 US5 387 458。该日本专利指出 UV 添加剂可用于保护荧光片。这两篇 PCT 公开文献涉及有 UV 光屏蔽层的荧光聚氯乙烯 (PVC) 薄膜,所述屏蔽层有 UV 添加剂,屏蔽 425 纳米 (nm) 及更短波长的光。US5 387 458 包含用于包含所选荧光染料的所选聚合物膜的 UV 屏蔽层。

现有技术还已知利用受阻胺光稳定剂型 (HALS 型) 稳定剂提高荧光色的耐久性的其它方法。该领域的现有技术包括 Burns 的 US5 605 761 和 White 的 US6 110 566。前者提出在聚碳酸酯基体中混入粒状荧光染料和 HALS。后者提出在无溶剂的 PVC 树脂内掺入低分子量 HALS 和噻吨染料。

这些专利、其它技术和专利公开、和本文提及的其它文献均引入本文供参考。

在一定程度上,此类技术认识到将反光标志制成荧光的在大多数光照条件下使能见度提高。荧光材料特有的亮色和/或荧光特性将人的目光吸引至荧光标志或其它物品。例如,用荧光着色剂着色的室外标志品提高视觉对比度,使之比非荧光色更明显。此标志要在室外应用时,遇到两个主要障碍。其一是在室外条件下的耐久性,另一障碍是特殊颜色的可得性。

不幸的是大多数荧光着色剂的 UV 光稳定性较差。暴露于阳光或其它 UV 光源时, 荧光着色剂可能很快褪色。这对于交通和道路标志应用而言特别成问题, 因为荧光色快速褪色可能使标志的寿命显著缩短。虽然某些荧光着色剂有比其它荧光着色剂更好的 UV 光稳定性, 但甚至市场上可购得的最佳荧光着色剂单独用于聚合物基体层产生荧光反光膜时也不适合交通标志应用延长室外耐久性的要求。为延长此薄膜的耐久性, 必须采取附加措施保护荧光着色剂。

致力于提高室外耐久性的惯用作法是利用 UV 屏蔽层, 如上述现有技术所教导的, 以保护荧光聚合物基体层。传统上, 通过使吸收 UV 光的化合物溶入透明的聚合物基体制备此 UV 光屏蔽层。现有技术公开了由附着在荧光色层前面的 UV 光屏蔽层组成的荧光制品。UV 屏蔽层用于吸收规定范围的 UV 光。UV 光的波长范围是 290 至 380nm。某些技术还建议屏蔽一部分可见光范围内的光如高达约 400nm 或 410nm。这些方法通常不考虑和/或论述屏蔽层内的 UV 吸收剂与下面有色层内的荧光染料之间可能的相互作用。

虽然 UV 屏蔽用于解决室外耐久性问题, 但可能带来几个困难。其一是这些屏蔽层的吸收 UV 光的化合物可能随时间而浸出或者可能扩散或迁移至下面的荧光层内。实际上某些情况下此扩散作用可能加速荧光着色剂的褪色。

现有技术如 Burns 的 US5 605 761 和 White 的 US6 110 566 提出这些专利的荧光片制品不必加入单独的 UV 屏蔽层。典型地, 教导在同一薄膜内聚合物和荧光染料的特殊组合(通常还有 HALS 材料)。具体地, 前一专利公开了在聚碳酸酯基体内包含荧光染料和 HALS 的荧光制品。后一专利旨在教导无溶剂 PVC 基体内荧光噻吨染料和 HALS 材料的组合使该 PVC 体系内荧光色的光稳定性提高。

现有技术还已知就所得制品的 UV 光耐久性而言, 某些聚合物基体更适合作荧光染料的主体。但现有技术中一般不知道丙烯酸系聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是在要求室外光耐久性的情况下适合于荧光色的聚合物基体。例如, Pavelka 的 US5 387 458 公开了荧光制品, 包

含分散于各种聚合物基体中的荧光染料。教导即使有 UV 屏蔽层荧光染料在 PMMA 中的荧光耐久性也很差。Burns 的 US5 605 761 公开了荧光制品, 包含在聚碳酸酯和 PMMA 中的特殊荧光染料和 HALS 化合物。该专利教导在聚碳酸酯基体中掺入 HALS 化合物使所得制品的荧光耐久性显著提高, 但在 PMMA 的情况下没有相同效果。现有技术参考文献如这些专利推断 PMMA 不是适合于荧光染料的聚合物基体, 因为此类丙烯酸基制品暴露于室外气候时未显示出良好的荧光耐久性。

丙烯酸不是适合于荧光色的主体的结论是不幸的, 因为丙烯酸系聚合物具有优于诸如聚碳酸酯等聚合物的优点。与聚碳酸酯等其它聚合物相比, 丙烯酸类聚合物更便宜、因玻璃化转变温度较低更易于加工、而且通常表现出更好的 UV 光稳定性。例如, 室外暴露几年之后, 聚碳酸酯可能起霜和龟裂, 而且可能形成模糊和/或泛黄的外观。而丙烯酸类聚合物在形成此缺陷之前可耐受此室外气候明显更长的时间。但使用丙烯酸类聚合物的主要不利在于丙烯酸类聚合物趋于比其它聚合物如聚碳酸酯更脆。

目前情况下, 虽然丙烯酸类荧光制品似乎有前途, 但关于对紫外和可见光辐射的颜色稳定和/或荧光稳定的问题仍是大问题。理想地, 如果能找到解决方案, 则可实现使用丙烯酸类聚合物所带来的加工和节约成本的益处。此外, 由于丙烯酸类材料天然地比其它聚合物耐候性更好, 此解决方案因不需附加的 UV 光防护罩可能更重要和更有价值。

现转向提供符合颜色标准、要求或需要的制品的问题, 颜色成为荧光制品(尤其是还必须很耐用的荧光制品)供应商所面临的艰难挑战。不管是政府的颜色规定还是其它工业标准都是这样。

在此方面, 建议有三种基本途径在给定加载的可用荧光染料未实现目标荧光色的典型情况下获得所要荧光色。一种途径是调节着色剂的加载量。通常仅采用此解决方案是不够的, 因为所得制品的色调变化不大。

第二种途径是将多种荧光染料掺混在一起。此途径可能在染料本身之间和染料之一或之二与负载染料的聚合物基体之间产生严重的相容性问题。因其化学结构不同, 不同的染料与不同的聚合物有不同的相容

性。因此，给定荧光着色剂的 UV 光耐久性在不同聚合物基体中是不同的。即使将多种荧光染料一起掺混入单一聚合物基体中获得所要荧光色，如果所述聚合物基体中的荧光染料之一比其它荧光染料更快地褪色，则不能获得所要求的光耐久性。类似地，聚合物基体内一种荧光染料可能与另一种染料有不利的相互作用。即使所述荧光染料单独使用时可在给定聚合物基体中获得 UV 光稳定性，染料之间的相容性问题也可能导致这些相同染料一起掺混入相同聚合物基体时所得制品有较差的 UV 光稳定性。

应注意的是 Burns 的 US 5 672 643、5 674 622、5 754 337 和 5 920 429 等现有技术建议使橙色或红色的茈 (perylene) 酰亚胺染料与黄绿色荧光染料共混制造黄色荧光制品。但未论述该制品的耐久性。

第三种可能途径是使聚合物基体包含非荧光染料与荧光染料的共混物。此选择也产生前面针对相同聚合物基体中多种荧光染料所述的问题。此问题甚至更难，因为荧光染料与非荧光染料之间的化学差别通常更大。此外，非荧光染料有可能干扰荧光染料的荧光性质，这可能使反光片的亮度显著降低。非荧光染料可能抑制荧光染料总体发荧光。

因此，现有技术还需要解决此着色问题的方案。典型地，此类制品的供应者没有能力通过给荧光制品的最终用户规定颜色标准解决此着色问题。而通常是由最终用户给此类制品的生产者规定颜色，而染料颜色的可得性受染料供应者限制。例如，作为荧光高速路标志的最终用户的政府机构通常限定此类标志的颜色和/或耐久性标准。

显然试图在同一制品内解决光耐久性和颜色合格这两个基本问题使这些问题的难度增加。而同一制品成功地解决这两类问题时，解决这些问题的可行方案更有价值。

发明概述

本发明提供获得荧光着色的制品，可操纵荧光着色而实现目标着色的需要，同时荧光色的光稳定性和长期室外暴露之后的抗起霜起雾性提高。本发明采用多层方法。设置至少两层如薄膜，一层在另一层之上。每层都包括染料或颜料。许多应用中，多层都包含荧光染料。所述层之

一显示出优异的荧光色稳定性。优选该层是覆盖在另一层之上的层。从环境角度出发,组合染色层呈现的颜色提供符合给定标准所规定的目标颜色的颜色参数。

本发明的总目的是提供颜色稳定而且获得所要颜色的产品或制品,以及此产品或制品的制备方法。

本发明的一方面是提供改进的荧光着色制品,获得所要求的色值同时显示出极适合外部或室外使用包括在各种气候条件下使用的耐久性。

本发明的另一方面是提供一种适用于制造交通安全和指示标志的改进的荧光着色反光片。

本发明的另一方面是提供用于交通警告标志如警告人字纹(chevron)和铁路交叉标志等的光稳定荧光黄色反光片,提供此类标志所要求的颜色。

本发明的另一方面是提供在荧光体系中使用耐候性聚合物如丙烯酸类聚合物基体的方法,此荧光体系是光稳定的而且足以在苛刻的环境条件如室外使用中标志所遇到的条件下长期使用。

本发明的另一方面在于所提供的制品由多层组成,这些层单独不适合但一起适合产生光耐久的、颜色适当的制品。

本发明的另一方面是提供使反光片呈现荧光色的层压膜片,所述片组合时有适合的耐久性和颜色,但单独使用时没有。

本发明的另一方面是提供使反光片呈现荧光黄色的层压膜片,所述片组合时有适合的耐久性和颜色,但单独使用时没有。

本发明的另一方面是提高组合膜片的荧光和颜色稳定性,不是通过选择单层膜实现的。

本发明的另一方面是能在不掺混染料的情况下扩大可得荧光色的范围。

本发明的另一方面是在产品结构中加入荧光丙烯酸聚合物层以改善制造制品期间的生产能力。

本发明的其它方面、目的和优点将在以下描述(根据本发明的优选实施方案)中体现,相关信息示于附图中。

附图简述

描述过程中，参考附图，其中：

图 1 是有多个有色薄膜层的荧光片的剖视图，示出包含荧光染料的顶层和有着色剂和在其中形成的微棱镜反光元件的底层；

图 1A 是在透明的微棱镜反光元件之上有多个有色薄膜层的荧光片的剖视图；

图 2 是有多个薄膜层且包括外部增补保护层的荧光片的剖视图；

图 3 是本发明封闭型透镜反光片材实施方案的剖视图，其中多个薄膜层的荧光片置于封闭型透镜结构之上；

图 4 是本发明封装透镜反光片材实施方案的剖视图，其中多个薄膜层的荧光片置于封装透镜结构之上；

图 5 是按照 CIE 1931 标准比色体系薄膜结构相对于目标荧光黄-绿色值的“x”和“y”颜色色度值的图示；

图 6 是按照 CIE 1931 标准比色体系反光片相对于目标荧光黄-绿色值的盖层的“x”和“y”颜色色度值的图示；

图 7 是荧光黄-绿色丙烯酸类聚合物的光传导曲线，说明本发明薄膜组件的遮光作用；

图 8 是色移度随加速或人工耐候老化时间变化的曲线图，说明特定薄膜和有荧光聚合物基体盖层的薄膜的不同暴露效果；

图 9 是色移度随加速或人工耐候老化时间变化的曲线图，说明特定薄膜和有荧光聚合物基体盖层的薄膜的不同暴露效果，所述下层膜包括 UV 吸收剂；

图 10 是色移度随加速或人工老化时间变化的曲线图，说明特定薄膜和有荧光聚合物基体盖层的薄膜的不同暴露效果，所述下层包括 UV 吸收剂和 HALS 组分；

图 11 是色移度随加速或人工老化时间变化的曲线图，说明特定薄膜和有荧光聚合物基体盖层的薄膜的不同暴露效果，所述下层包括 HALS 组分；

图 12 绘出单层黄-绿色荧光丙烯酸类薄膜以及用此膜作为包含橙色

染料的聚合物基体的顶层的薄片的色移度随加速或人工老化时间的变化;

图 13 绘出单层黄-绿色荧光丙烯酸类薄膜以及用此膜作为包含与图 12 不同的橙色染料的聚合物基体的顶层的薄片的色移度随加速或人工老化时间的变化;

图 14 是薄膜相对于目标荧光黄色值的“x”和“y”颜色色度值的图示;

图 15 是薄膜相对于目标荧光黄色值的“x”和“y”颜色色度值的图示;

图 16 是反光薄膜相对于目标荧光黄色值的“x”和“y”颜色色度值的图示; 和

图 17 是荧光黄-绿色聚碳酸酯的光传导曲线, 说明本发明薄膜组件的遮光作用。

优选实施方案的描述

本发明涉及有多个薄膜层的荧光片, 具有优异的光稳定性和目标荧光颜色参数。附图中示出本发明的不同实施方案。所有情况下, 都使有荧光染料的顶层聚合物与有着色属性的聚合物基体底层组合, 所述底层与所述顶层组合提供目标颜色和长期室外暴露之后优异的荧光色稳定性。

图 1 示出多层膜片, 总体标记为 21。以反光形式体现该片材。示出顶层 22 和底层 23。每层都包括染料, 优选荧光染料。该实施方案中, 染色的底层 23 本身有反光元件。

其它实施方案中, 反光元件如该实施方案中所示的反光元件可以是未染色或透明的。例如, 图 1A 中, 设置反光层 23a, 由适合模压或制成直角棱镜的透明聚合物制成。该布置中, 染色聚合物的多层是单独的顶层 22a 和底层 22b, 都没有反射元件。

底层 23 或 23a 有多个设置在该层后面的微棱镜反光元件。这些反光元件为本领域已知, 描述在例如 Hoopman 的 US4 588 258 和 Appledorn 的 US4 775 219 等参考文献中。可按例如 Rowland 的 US3 810 804 和

Pricone 的 US4 486 363 和 4 601 861 制造此棱镜结构。可用任何适合的方法和设备在底层 23 或 23a 上形成微棱镜反光元件 24, 或在该层上形成。

用图 1 和图 1A 中所示标有箭头的光图象表示微棱镜元件 24 所提供的反光特征。为便于说明, 仅示出此三维反射的两维。此简化的光图象表明入射光束被该制品反射两次形成平行的反射光束。

图 2 示出类似反光的多层膜。该实施方案增加了盖层或覆盖层 25。需要增强 UV 屏蔽防止聚合物顶层降解如聚合物本身起霜、起雾、龟裂或泛黄时加此层。适合的盖层或覆盖层 25 还可提高荧光着色剂的耐久性, 以及增强耐划痕性和涂污防护。可选择具有标志等的前面所要求的其它性质如耐结露性和/或易打印的此盖层或覆盖层。

典型地, 用常规设备通过例如施加热和/或压力将这些层层压在一起。取决于本发明多层膜片的具体需要或要求, 层间可存在可选的粘结层。在对于特殊结构或最终应用需要认为必要的情况下可包括层压粘合剂。无论是否包括, 此一层或多层粘结层应这样选择以致不明显减损本发明多层荧光制品的目标性质。

一或多个所述层表面可预先印有所要标记以致成品层状薄片或多层结构的内表面有所要标记, 如 US5 213 872 和 5 310 436 中所公开。沿着这些线路的其它改变对于反光片或本发明制品所关心的其它结构布置领域的技术人员来说是显而易见的。

图 3 中示出此其它结构布置之一。说明本发明可如何引入封闭型透镜反光片制品中。封闭型透镜反光片为本领域公知, 此方面的早期教导是 Palmquist 的 US2 407 680。该技术可使透镜如嵌入片状结构中的玻璃微球引入扁平的透明覆盖膜。图 3 的实施方案中, 玻璃微球 26 包埋在底层 23 中。按已知技术设置镜面反射层 27; 例如, 可以是真空淀积的铝。通过简化的标有箭头的二维光束轨迹说明该封闭型透镜结构的反光性, 显示光束通过顶层 22、底层 23、进入并通过微球、进入并通过介质 28、然后返回。

也可有层压在一起的此顶层 22 和底层 23 并有透明的使球 26 与底

层结合的胶层(未示出)。在此情况下,所述球包埋在粘合剂内,差不多就像图3中底层23包埋球顶部那样。

图4说明本发明可如何引入封装透镜反光制品中。封装透镜片的反光特征和结构为本领域公知。透镜的单层如玻璃微球部分地包埋在粘合剂层内,所述薄膜封闭此粘合剂层使透镜被包封在密封腔内。所示实施方案中,玻璃微球31嵌入粘合剂层32中。底层23封闭此粘合剂层使透镜密封。所示透镜31有自己的反光面33提供按标有箭头的光程所示图形的反射,示于图4中。

本发明荧光制品包含多个聚合物基体。荧光染料包含在顶层和底层之一或之二内。优选荧光染料包含在顶层22的聚合物基体内和底层23的聚合物基体内。一种典型制品中,各层中的染料是不同的。这有利于本发明的重要特征以提供呈现特定应用所需荧光色而不必通过物理方法在同一聚合物基体内放置多种染料的多层薄膜。

基体聚合物可以改变。例子包括聚碳酸酯、聚酯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氨酯、聚氯乙烯、由丙烯酸类树脂形成的聚合物、多芳基化合物、及其共聚物和组合。所述顶层、底层和任何盖层可以是不同聚合物的。

顶层是包括聚碳酸酯、丙烯酸类聚合物、多芳基化合物、及其共聚物和组合的聚合物。本发明一优选方面中,所述顶层聚合物由聚碳酸酯形成,发现其提供优异的荧光色稳定性。丙烯酸类树脂也是适合的,提供极好的耐候性,只要适当选择特殊的丙烯酸类树脂和荧光染料。底层不必给层压材料赋予优异的荧光色稳定性,可以是防止在苛刻环境中风候老化所需的类型。优选的底层聚合物包括丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯和聚氯乙烯。如图1中所示在底层内形成微棱镜元件时特别优选丙烯酸类聚合物作底层。

包括多芳基化合物和其它基体类型的聚合物及所含组分在共同待审的USSN 09/710 510和09/710 560(2000年11月9日申请)中更详细地论述。这些公开内容引入本文供参考。

顶层和底层之任一或二者内可包含其它公知组分。这些组分是UV

吸收剂和 HALS 组分。任何给定的聚合物基体内都可包含一或多种其一或其二。

所述聚合物基体构成所述层的相当大的重量百分率。所述聚合物组分在组成每种聚合物基体的配方的约 90 和约 99.99%(重)之间的范围内,优选在约 95 和约 99%(重)之间。每种染料的存在量在每种基体配方的约 0.001 和约 1.5%(重)之间、优选在约 0.002 和约 1.0%(重)之间。存在 UV 吸收剂时,其含量在约 0.1 和约 5%(重)之间、优选在约 0.3 和约 3%(重)之间,基于聚合物基体配方的总重量。存在 HALS 组分时,在约 0.1 和约 2%(重)之间、优选在约 0.3 和约 1.5%(重)之间,基于组成各聚合物基体的配方总重。

要提供丙烯酸类基体时,一般优选配制丙烯酸类树脂使性能增强剂如抗冲改性剂或内润滑剂等的最小。存在此类添加剂时,必须格外注意选择荧光染料时可能的副作用。还相信如果最小化丙烯酸类单体的存在量是有用的。不受限于任何特定理论,目前相信此类性能增强剂或残留单体可能对丙烯酸类基体中的荧光着色剂有不利影响,从而可能加速曝光(主要是 UV 光)时的荧光降解。目前相信与潮湿、热循环和紫外线辐射组合时此作用增强。聚甲基丙烯酸甲酯是优选的丙烯酸类树脂。对应这些目的的丙烯酸类树脂由 Cyro Industries 以商品名“ZKV-001E”出售。存在其它树脂如来自 Atofina 的 Atoglass PSR-9。

优选用荧光染料使顶层和底层着色。这方面的染料包括苯并咕吨、苯并噻嗪、茈萘亚胺、噻吨、硫靛、萘二甲酰亚胺和香豆素。已发现薄膜与有不同着色性的染料组合适用于本发明以产生荧光色制品,可设计其荧光色以满足某些实际或意识到的工业需要。

为产生荧光黄色层压材料,已发现苯并噻嗪型和苯并咕吨型染料特别适合包含在本发明顶层组分内。特别优选用于顶层的染料是荧光黄绿色染料。包括以商品名“Huron Yellow”和“Lumofast Yellow”购自 DayGlo Color Corporation 的那些。包括“Huron Yellow D-417”和“Lumofast Yellow D-150”。可存在多种变型。包含在本发明顶层聚合物基体内时,此染料产生极好的日间发光度。用量可在约 0.02 至约

1.5%(重)的范围内,优选在约0.03和约1.3%(重)的范围内,基于基体配方的总重量。荧光染料的重量载荷取决于所述片材的厚度和具体的最终应用所要求的颜色强度。例如,反光制品一般要求此荧光染料应足够透明以致不明显削弱所述制品的反光作用。

已发现特别适用于本发明制品的另一类染料是蒽酰亚胺类染料。已发现使用以商品名“Lumogen”购自BASF的蒽酰亚胺染料时在多层制品内产生非常适用的荧光颜色和色度。例子包括“Lumogen F Orange 240”和“Lumogen F Red 300”。底层内的该染料与顶层内的苯并噻嗪或苯并咕吨黄绿色染料组合产生恰好落入荧光黄色片的工业标准之内的颜色和色度值。

用于底层的染料的其它例子可包括其它荧光橙色和/或红色。橙色噻吨染料是来自DayGlo Color Corporation的Marigold Orange D-315。用不同的颜色调节可获得除荧光黄色之外的颜色。例如,用顶层内的来自Day Glo的苯并咕吨“Lumofast Yellow D-150”和底层内的来自Day Glo的“Huron Yellow D-417”苯并噻嗪染料可获得黄绿色。另一种染料是BASF的“Lumogen F Yellow 170”。也可使用荧光蓝和绿色染料。

相信所述层内包含UV吸收剂可延迟或防止荧光染料组分降解。特别地,相信适合的苯并三唑、二苯酮和二苯基乙二酰胺是UV吸收剂,可延迟荧光染料的褪色和提高荧光耐久性。

苯并三唑类UV吸收剂在荧光的有色聚碳酸酯基体体系内特别是本发明多层制品的顶层内是有价值的。聚合物基体层内包含苯并噻嗪染料时,与此类染料的相容性良好的UV吸收剂是适用的。可用苯并三唑类UV光吸收剂的例子包括Ciba-Geigy以商品名“Tinuvin 234”出售的2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-phenyl 乙基)酚;和Ciba-Geigy以“Tinuvin 1577”出售的2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5(己)氧基酚。

商购二苯酮类UV光吸收剂的例子包括以商品名“Lowilite 22”购自Great Lakes Chemical Corporation的2-羟基-4-正辛氧基二苯酮;以商品名“Uvinul 3049”购自BASF的2,2-二羟基-4,4-二甲氧基二苯

酮；和以商品名“Uvinul 3050”购自 BASF 的 2,2',2,4'-四羟二苯酮。已发现这些二苯酮类 UV 吸收剂特别适用于荧光的有色丙烯酸类基体。

二苯基乙二酰胺 UV 吸收剂的例子是 Clariant 以商品名“Sanduvor VSU”出售的 2-乙基-2'-乙氧基-二苯基乙二酰胺。其它二苯基乙二酰胺 UV 吸收剂也可使用。本领域技术人员知道存在许多其它 UV 光吸收剂而且可适用于本发明。

一般地，已发现受阻胺光稳定剂 (HALS) 可用于延迟荧光染料的褪色。分子量为约 1500 或更高的低聚或聚合的 HALS 化合物使荧光耐久性提高。UV 吸收剂与 HALS 化合物组合一般有助于进一步防止褪色和提高颜色耐久性。特别适合的 HALS 化合物是以商品名“Lowilite 62”购自 Great Lakes Chemical 或以“Tinuvin 622”购自 Ciba-Geigy 的低聚受阻胺化合物。

HALS 化合物包括：以“Tinuvin 622”购自 Ciba Specialty Additives 的有 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-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-s-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]]；购自 Ciba Specialty Additives 的“Tinuvin 791”，它是聚[[6-1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-s-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]]与癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)酯的共混物；和来自 Clariant 的“Hostavin N30”。本领域技术人员知道存在许多其它受阻胺光稳定剂而且可适用于本发明。

设置覆盖层或盖层时，所述覆盖层或盖层提供 UV 屏蔽以防止构成顶层的聚碳酸酯降解。这包括阻止聚碳酸酯本身起霜、起雾、龟裂或泛黄消光。所述覆盖层或盖层还可通过设置有掺入该层内的吸收紫外光的一种或多种化合物的紫外光屏蔽层进一步提高所述制品的荧光耐久性。或者，所述盖层或覆盖层可包括本身是紫外光吸收剂的聚合物。如前面

所述，多芳基化合物基体适合于此。

本发明提供有所要颜色的耐用荧光制品。在优选的布置中，两个不同颜色的荧光膜产生一个耐用的荧光制品。每个薄膜都包含荧光染料，可包含在聚合物基体内的可选的 UV 添加剂。顶层是有优异荧光色稳定性的有色荧光薄膜，底层是任何适宜类型的有色荧光膜。结合在一起时，它们实现所要求的荧光色。每种颜色单独不必提供所需荧光颜色。底层的荧光稳定性不必和顶层一样强的原因之一在于顶层荧光色薄膜本身起屏蔽有害 UV 光和大量可见光的作用，如图 7 和图 17 中所示。

对于各染料在分开的聚合物基体内，消除了否则因两种染料混合在一起而可能发生的任何不利的相互作用。本发明顶层与底层组合提供优异的光稳定荧光制品，具有不同于来自染料生产厂的荧光色的可定制的颜色如荧光黄色。每个薄膜单独都不能实现这些性质。

特定应用如非常明显的公路或警告标志需要荧光黄色反光片时，一种优选的实施方案是使两层组合，任一层本身都不适合提供此类标志。该优选实施方案中，顶层是有苯并噻嗪或苯并咕吨染料的聚碳酸酯或丙烯酸类基体，底层是有花酰亚胺染料的丙烯酸类基体。组装成单一制品时，提供有所需色度的非常耐用而且颜色适当的标志制品。

用聚碳酸酯作为荧光黄色层压材料的顶层的优点之一在于它改善用丙烯酸类聚合物作底层时制品的总抗冲性。丙烯酸类聚合物通常是抗冲性较低的脆性聚合物。另一方面，聚碳酸酯聚合物是抗冲性高的极强聚合物。用聚碳酸酯作顶层给所得荧光层压材料赋予更大的强度和抗冲性。

此外，本发明用于生产图 1 所示荧光微棱镜片时，用丙烯酸类聚合物作底层的优点之一在于丙烯酸类聚合物有比其它聚合物如聚碳酸酯更低的玻璃化转变温度。因而，可更容易在丙烯酸类聚合物底层内形成微棱镜元件。

顶层 22、底层 23、和盖层 25 (设置时) 的厚度可随要制备的制品改变。典型地，顶层的厚度在约 2 和约 20mil (0.05 至 0.5mm) 之间，更典型地在约 3 和约 10 mil (0.075 至 0.25mm) 之间。底层的厚度典型地在

约 2 和约 20mil (0.05 至 0.5mm) 之间,更典型地在约 3 和约 10 mil (0.075 至 0.25mm) 之间。包括盖层时,其厚度在约 1 和约 10 mil (0.025 至 0.25mm) 之间,更典型地在约 2 和约 5 mil (0.05 至 0.125mm) 之间,典型地在约 2 和约 4 mil (0.05 至 0.100mm) 之间。

提供以下实施例用于举例说明和解释。这些实施例中所用薄膜是利用有三个加热区的实验室 Killion 单螺杆挤出机或用 Brabender 混炼机制备的。在单螺杆挤出机装置内,将所示聚合物树脂、所示染料和其它添加剂如 UV 光稳定剂和/或 HALS 的混合物挤塑成约 6mil (0.15mm) 厚的薄膜。例如,对于丙烯酸类基体薄膜而言,温区典型地设置在 490°F、460°F 和 440°F。对于聚碳酸酯薄膜而言,温区典型地设置在 530°F、540°F 和 550°F。挤出螺杆速度为 27rpm。使用混炼机时,所述装置是 C.W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer。通过使聚合物树脂和其它组分熔混混炼所述材料,然后用加热的平板式压力机转变成约 6mil (0.150mm) 厚的薄膜。混炼温度在约 220 和约 270°C 之间的范围内,取决于具体的聚合物树脂,混炼速度为 100rpm,混炼时间在约 3 和约 6 分钟之间。在约 185°C 下用来自 Cheminstruments 的 Hot Roll Laminator M 将如此制备的不同膜层压在一起。

实施例 1

使丙烯酸类树脂 (Acrylite Plus ZK-V-001E, Cyro 的商品名)、0.8%(重) 苯并咕吨荧光染料 (Lumofast Yellow D-150, DayGlo 的商品名)、与 1.0%(重) UV 吸收剂 (Lowilite 22, Great Lakes Chemical 的商品名)、和 0.5%(重) HALS (Lowilite 62, Great Lakes Chemical 的商品名) 一起共混制备聚甲基丙烯酸甲酯基体的顶层薄膜。此单层 PMMA 称为试样 1-1。

使聚碳酸酯树脂 (Calibre 303EP, Dow Chemical 的商品名) 与 0.06%(重) 苯并噻嗪荧光染料 (Huron Yellow D-417, DayGlo 的商品名) 共混制备聚碳酸酯基体的底层薄膜。此单层聚碳酸酯 (PC) 薄膜称为试样 1-2-1。试样 1-2-2 是试样 1-1 在试样 1-2-1 之上的多膜层压材料。

由与试样 1-2-1 相同的聚碳酸酯树脂以及 0.05%(重) Huron Yellow

D-417 荧光染料和 1.5%(重)UV 吸收剂(Tinuvin 1577, Ciba Geigy 的商品名)制备另一 PC 底层膜。称为试样 1-3-1。试样 1-3-2 是试样 1-1 层压在试样 1-3-1 之上的多层膜。

用相同的聚碳酸酯树脂制备另一 PC 底层膜,这次与 0.05%(重)Huron Yellow D-417 荧光染料、1%(重) Tinuvin 1577 UV 吸收剂、和 0.3%(重)HALS 组分(Tinuvin 622, Ciba Geigy 的商品名)组合。这是试样 1-4-1。试样 1-4-2 是试样 1-1PMMA 膜层压在此试样 1-4-1 膜之上。

制备另一 PC 底层膜。由聚碳酸酯树脂(Calibre 302, Dow Chemical 的商品名)、0.08%(重) Huron Yellow D-417、和 0.3%(重)HALS 组分(Tinuvin 622)组成。这是试样 1-5-1。试样 1-5-2 是将薄膜试样 1-1 层压在薄膜试样 1-5-1 之上。

使上述五个单层膜和四个双层层压膜都经过加速耐候老化试验。将各试样置于氙弧加速的“老化试验机”内,通过在 HunterLab LS-6000 比色计上进行常规的颜色测量监测褪色量。该仪器采用 D65 光源、2°观察角和 0/45 几何构型,按 CIE 1931 标准比色体系记录所有颜色测量结果。为确定褪色和色移度,测定色移度 ΔE^* 随人工耐候老化时间的变化。 ΔE^* 色移值小如约 2 或 3 ΔE^* 单位的色移是人眼几乎不能察觉的。氙弧耐候老化所用试验方法示于 ASTM G26-90, Section 1.3.1 中。使用硼硅酸盐内和外过滤器,辐射量设为在 340nm 下 0.35W/m²。

根据 CIELAB 色差(测量 ΔE^*)记录结果。在三个不同的加速耐候老化时间即 500 小时、1000 小时和 1500 小时测量某些单层和双层膜的 ΔE^* 值。这些数据示于表 I 中。

表 I

试样	膜结构	在所示时间周期(小时)暴露试样的 ΔE^*		
		500	1000	1500
1-1	单层 PMMA 膜	23.04	21.45	21.63
1-2-1	单层 PC 膜	9.89	12.26	11.96
1-2-2	PMMA/PC 双层	3.36	2.48	4.89
1-3-1	单层 PC 膜	8.04	10.74	12.64
1-3-2	PMMA/PC 双层	4.51	3.90	6.89
1-4-1	单层 PC 膜	5.27	8.76	5.62
1-4-2	PMMA/PC 双层	5.03	4.05	7.84
1-5-1	单层 PC 膜	4.54	11.48	11.4
1-5-2	PMMA/PC 双层	2.77	3.00	3.99

表 I 数据显示单层膜组件的色移大。双层膜显示出比各单层膜改善的荧光性耐久性。这可参见图 8, 其绘出单层 PC 膜 1-2-1 和 PMMA/PC 双层膜 1-2-2 的 ΔE^* 值随加速耐候老化时间的变化。图 9 中给出单层 PC 膜 1-3-1 和四个双层 PMMA/PC 膜 1-3-2 的同类图。图 10 绘出单层 PC 膜 1-4-1 和双层 PMMA/PC 膜 1-4-2 的表 I 数据。图 11 绘出单层 PC 膜 1-5-1 和双层 PMMA/PC 膜 1-5-2 的耐候老化试验数据, 此双层膜的耐候老化试验值特别小。这些数据证明对比多层膜结构与单层膜组件的 ΔE^* 值中采用多层膜途径时荧光和颜色的耐久性显著提高。

实施例 2

使丙烯酸类树脂(即 Acrylite Plus ZK-V-001E, Cyro 的商品名)与 0.8%(重)来自 DayGlo 的 Lumofast Yellow 3G 荧光染料混合制备单层聚甲基丙烯酸甲酯膜基体。这称为试样 2-1。由 Dow Chemical 的 Calibre 303EP 切粒与 0.05%(重)Huron Yellow D-417 荧光染料和 1.5%(重)Tinuvin 1577 UV 吸收剂制备单层聚碳酸酯基体膜。这称为试样 2-2。试样 2-3 是试样 2-1 层压在试样 2-2 之上的双膜 PMMA/PC 膜。

对这三种膜试样进行试验测定色度和“Y%”。示于表 II 中。

表 II

试样	膜结构	“X”	“Y”	Y%
2-1	单层 PMMA 膜	0.3706	0.5034	94.15
2-2	单层 PC 膜	0.4220	0.5050	82.53
2-3	PMMA/PC 双层	0.4152	0.5254	89.62

所述 CIE “x” 和 “y” 色度坐标适于用本领域采用和承认的颜色标准对比这些薄膜。使之与符合工业色度要求的目标荧光黄绿色的坐标对比。荧光黄绿色的色度坐标是：(0.387, 0.610)、(0.460, 0.540)、(0.421, 0.486) 和 (0.368, 0.539)。

图 5 提供工业上所要求的荧光黄绿色盒形单元的图示，如上述“x”、“y”色度坐标所限定的。显示的色度坐标(“x”和“y”)在此限定的盒形单元内的薄膜可认为是通常可接受的。

所述“Y%”坐标在第三维，可想象成投影在图 5 二维盒的二维之上。一般地，“Y%”越大表示荧光度越大，因而在本发明范围内更理想。“Y%”值是总亮度因数。它是通过使光转变成亮感的视觉效果衡量的表面辐射光(正常人观察者可目视检测的电磁辐射功率)量的标准度量。定义为相同条件下照明和观察试样的总亮度与全散射面的总亮度之比。

从图 5 可见单层 PMMA 膜未落入荧光黄绿色盒形单元的“x”和“y”坐标内，单层 PC 膜落入盒形坐标内边缘。意外地，由“x”和“y”坐标不能接受或勉强可接受的这两个薄膜制成的双层膜舒适得多地落入目标“x”和“y”坐标内。有趣的是 x 不仅仅是两薄膜的“x”值的平均值。更意外的是“y”值比任一单层膜都高，这对在耐候老化过程中使颜色保持在所要颜色盒内至关重要。例如，在单层 PC 膜的情况上，耐候老化时的小色移将使该膜的颜色处于所要颜色盒之外。

关于“Y%”参数，所述双层膜提供有利的荧光黄绿色渐变。注意到双层膜的“Y%”大于两单层膜的“Y%”值的平均值。

实施例 3

用公知压花技术使实施例 2 的膜转变成反光路标片形成图 1 中所示结构。对于此压花过程而言，直接在荧光膜的后面形成多个直角微棱镜

元件。然后,使白色底片以重复单元构型粘于压花薄膜制得成品反光片。成品反光片的色度坐标(“x”、“y”)和亮度因数(“Y%”)值示于表 III 中。还示出商购荧光黄绿色产品的“x”、“y”和“Y%”值用于对比。在此方面特别关心的是双有色层 PMMA/PC 产品的“Y%”值。其“Y%”值比其所含任一有色膜都高,比各膜更接近此商购产品。

表 III

反光片类型	“x”	“y”	Y%
Avery Dennison T-7513 荧光黄绿色	0.4076	0.5641	92.94
3M 3983 荧光黄绿色	0.4069	0.5704	95.28
PMMA 单色膜	0.3404	0.5260	85.95
PC 单色膜	0.4302	0.5417	83.9
PMMA/PC 双色层	0.4067	0.5433	89.75

表 III 的“x”和“y”值绘于图 6 中,与图 5 相同的工业标准荧光黄绿色盒结合。图 6 中非对比产品的坐标与图 5 中相同膜的稍有不同。这说明原膜显示的坐标与转变成反光路标片所显示的坐标之间预期的移动。从表 III 和图 6 中可见,本发明双有色层产品有接近可视为此类产品试图达到的标准的现有产品的色度和“Y%”值。制备双层产品的任一单层产品本身都不适合获得有所要颜色和“Y%”坐标的荧光黄绿色反光片。由单层荧光黄绿色 PMMA 层或 PC 层之任一制成的反光片的色度都与提供此类制品所要目标的现有产品相距甚远。

实施例 4

制备有相同荧光染料即 0.06%(重)Huron Yellow D-417 的两个单层膜。聚合物基体之一是聚碳酸酯 Calibre 303-EP,而另一聚合物是由 Cyro Acrylite Plus ZK-V-001E 制成的丙烯酸类基体。该有色聚甲基丙烯酸甲酯在加速耐候老化 200 小时后就显示出过度褪色, ΔE^* 为 36.70,表示该荧光染料在主体丙烯酸类基体中的光稳定性极差。与此结果相反,同样的苯并噻嗪染料在聚碳酸酯树脂中显示出好得多的光稳定性,表明此树脂是适合于此荧光染料的主体。加速耐候老化 200 小时, ΔE^* 仅为 2.55。500 小时,为 9.89,1000 小时,聚碳酸酯膜的

ΔE^* 为 12.26。

实施例 5

制备 6mil 厚的聚甲基丙烯酸甲酯膜。包含 0.8%(重)Lumofast Yellow D150 染料、1.0%(重)Lowilite 22 UV 吸收剂和 0.5%(重)Lowilite 62 HALS 组分。记录光传导数据。以光传导曲线形式绘于图 7 中。注意到几乎所有 460nm 以下的光都被该膜阻挡,因为存在所述染料和所述 UV 吸收剂。该实施例表明所述荧光黄绿色 PMMA 膜是用于其它荧光有色膜的强遮光膜,说明其作为本发明顶层的有效性。

实施例 6

用与实施例 1 中试样 1-1 相同的配方制备荧光黄绿色顶层膜。此聚甲基丙烯酸甲酯膜称为试样 4-1。使丙烯酸树脂切粒(Atohaas V0-45, Atohaas 的商品名)与橙色荧光噻吨染料即 0.25%(重)Marigold Orange D-315(DayGlo 的商品名)、1%(重)Tinuvin 234 UV 吸收剂和 0.5%(重)Tinuvin T-144 UV 吸收剂共混制备荧光橙色 PMMA 底层膜。该膜称为试样 4-2-1。使试样 4-1 膜层压在试样 4-2-1 膜之上制备双层制品。该制品称为试样 4-2-2。

在 PMMA 基体中制备另一荧光橙色底层膜。所述丙烯酸树脂为 Plexiglas PSR-9(Atofina 的商品名),有来自 BASF 的茚酰亚胺荧光染料,即 0.2%(重)Lumogen F Orange 240 和 0.025%(重)Lumogen F Red 300。称为试样 4-3-1。将试样 4-1 顶层层压在试样 4-3-1 底层之上制备双层膜。称为试样 4-3-2。

按实施例 1 对这三种单层膜和两种双层制品进行加速耐候老化试验。结果示于表 IV 中。

表 IV

试样	膜结构	在所示时间周期(小时)暴露试样的 ΔE^*		
		500	1000	1500
4-1	单层 PMMA FYG 膜	23.04	21.45	21.63
4-2-1	单层 V0-45 FO 膜	25.4	31.32	36.94
4-2-2	PMMA FYG/V0-45 FO 双层	10.06	22.33	24.38
4-3-1	单层 PSR-9 FO 膜	5.79	11.82	25.75
4-3-2	PMMA FYG/PSR-9 FO 双层	3.23	2.51	6.71

单层 PMMA FYG 膜的氙弧耐候老化试验所得 ΔE^* 给出基本上一致的差结果。单层试样 4-2-1 一致地差, 单层试样 4-3-1 未耐受长时间的耐候老化。但两种双层制品都得到较好结果, 试样 4-3-2 特别有效。图 12 绘出包含 V0-45 FR 膜的两试样的表 IV 结果。图 13 绘出含 PSR-9 FO 膜的制品的结果。

实施例 7

在两种不同的双层膜结构上用 QUV 加速耐候老化试验仪进行加速耐候老化的结果。QUV 是一种加速耐候老化试验仪, 其中使聚合物试样暴露在 UV 光下。该试验中所用灯发射 340nm 的光。所用条件基于 ASTM G 53-88。

膜结构之一是 PMMA/PC 双层制品, 即来自实施例 1 的试样 1-3-2。另一个是来自实施例 6 的试样 4-3-2, PMMA FYG/PSR-9 FO 双层制品。耐候老化试验结果极好。试样 1-3-2 在 200 小时的加速暴露时间时 ΔE^* 读数为 0.83, 1500 小时时 ΔE^* 读数为 1.63, 3000 小时时 ΔE^* 读数为 3.23。对于试样 4-3-2 制品, 200 小时时 ΔE^* 读数为 1.27。1500 小时时, ΔE^* 读数为 3.8, 3000 小时时, ΔE^* 读数为 3.56。这些都表示曝光耐久性极好。

实施例 8

制备有多个薄膜层的荧光黄色片。顶层是由来自 Cyro 的 Acrylite Plus ZK-V-001E、0.8%(重)来自 DayGlo 的 Lumofast Yellow D150、1%(重)UV 吸收剂和 0.5%(重)HALS 组分制成的丙烯酸基体。底层是由来自 Cyro

的 Acrylite Plus Exp-140 和 0.3%(重) Lumogen F Orange 240 (来自 BASF 的花染料) 制成的丙烯酸基体。需要时加入 UV 吸收剂, 选自 Lowilite 22、Tinuvin 234 和 Tinuvin P。还可根据需要加入 HALS 组分, 选自 Lowilite 62 和 Tinuvin 770。

实施例 9

制备有多个薄膜层的荧光黄色片。顶层是由来自 Cyro 的 Acrylite Plus EXP-140 和 0.16%(重) 来自 BASF 的 Lumogen F Orange 240 制成的丙烯酸基体。底层是由 Acrylite Plus Exp-140 和 0.3%(重) 来自 BASF 的 Lumogen F Yellow 制成的丙烯酸基体。需要时加入 UV 吸收剂, 选自 Tinuvin 234、Tinuvin P、Uvinul 3049 和 Lowilite 22。还可根据需要加入 HALS 组分, 典型地为 Lowilite 22、Tinuvin 770 和 Tinuvin 622。

实施例 10

制备有多个薄膜层的荧光黄绿色片。顶层是包含由来自 Unitika, Japan 的 U-Polymer U-6000 制成的多芳基化合物和 0.8%(重) 来自 DayGlo 的 Lumofast Yellow 3G 的聚合物共混基体。不必加 UV 添加剂。底层是由聚碳酸酯和 0.05%Huron Yellow D 417 制成的聚碳酸酯基体。不必加 UV 添加剂。

实施例 11

使聚碳酸酯切粒 (Makrolon 3108, Bayer 的商品名)、0.09%(重) 苯并噻嗪荧光染料 (Huron Yellow D-417, DayGlo 的商品名) 及 1.5%(重) 苯并三唑 UV 光吸收剂 (Tinuvin 1577, Ciba Geigy 的商品名) 共混制备聚碳酸酯基体的荧光黄绿色顶层膜。此单层 PC 称为试样 5-1。

使丙烯酸树脂 (PSR-9, Autofina 的商品名) 与 0.175%(重) 花酰亚胺荧光染料 (Lumogen F Orange 240, BASF 的商品名) 共混制备荧光橙色聚甲基丙烯酸甲酯底层膜。此单层 PMMA 膜称为试样 5-2-1。试样 5-2-2 是试样 5-1 在试样 5-2-1 之上的多膜层压材料。

由与试样 5-2-1 相同的丙烯酸树脂及 0.136%(重) Lumogen F Orange 240 荧光染料和 0.0025%(重) Lumogen F Red 300 (BASF 的花酰亚胺染料的商品名) 制备另一荧光橙色 PMMA 底层膜。称为试样 5-3-1。试样 5-3-2

是试样 5-1 层压在试样 5-3-1 之上的多层膜。

对这五种膜试样进行试验测定色度和“Y%”。示于表 V 中。

表 V

试样	膜结构	“x”	“y”	Y%
5-1	单层 FYG PC 膜	0.4352	0.5205	87.17
5-2-1	单层 FO 丙烯酸膜	0.4806	0.4183	71.80
5-2-2	试样 5-1 和 5-2-1 的层压膜	0.5118	0.4685	64.35
5-3-1	单层 FO 丙烯酸膜	0.4822	0.4096	69.52
5-3-2	试样 5-1 和 5-3-1 的层压膜	0.5165	0.4689	63.73

所述 CIE “x” 和 “y” 色度坐标适于用本领域采用和承认的颜色标准对比这些薄膜。使之与符合工业色度要求的目标荧光黄色的坐标对比。荧光黄色的色度坐标是：(0.479, 0.520)、(0.446, 0.483)、(0.512, 0.421)和(0.557, 0.442)。Federal Register Vol. 67, No. 147, 49569 中公开的 July 2002 Final Rule Making of the FHWA 中规定了色标限制。

图 14 提供工业上所要求的荧光黄色盒形单元的图示，如上述“x”、“y”色度坐标所限定的。显示的色度坐标(“x”和“y”)在此限定的盒形单元内的薄膜可认为是通常可接受的。

所述“Y%”坐标在第三维，可想象成投影在图 14 二维盒的二维之上。一般地，“Y%”越大表示荧光度越大，因而在本发明范围内更理想。“Y%”值是如上所述的总亮度因数。

从图 14 可见单层 PC 膜和单层丙烯酸膜未落入荧光黄色盒形单元的“x”和“y”坐标内。该图还清楚地表明荧光黄绿色膜和荧光橙色或橙/绿色膜组合获得理想的荧光黄色。意外地，由“x”和“y”坐标不能接受的这些单层膜制成的两个双层膜提供舒适地落入目标“x”和“y”坐标内的双层膜。有趣的是各“x”值不仅仅是两薄膜的“x”值的平均值。

实施例 12

使其中掺有 0.6%(重)Lumofast Yellow D-150(来自 DayGlo 的苯并咕吨荧光染料)的丙烯酸类树脂即 PSR-9 树脂切粒混合制备单层黄绿色聚甲基丙烯酸甲酯膜基体。称为试样 6-1。由 PSR-9 与 0.123%(重)Lumogen F Orange 240 和 0.005%(重)Lumogen F Red 300 茚酰亚胺染料制备另一 PMMA 基体膜,这是荧光橙色丙烯酸膜。称为试样 6-2。试样 6-3 是试样 6-1 层压在试样 6-2 之上的双层 PMMA/PMMA 膜。

对这三种膜试样进行试验测定色度和“Y%”。示于表 VI 中并绘于图 15 中。

表 VI

试样	膜结构	色度坐标		
		“x”	“y”	“z”
6-1	单层 FYG 丙烯酸膜	0.3625	0.4926	92.15
6-2	单层 F0 丙烯酸膜	0.4855	0.4044	66.53
6-3	试样 2-1 和 2-2 的层压膜	0.4951	0.4557	65.55

所述 CIE “x” 和 “y” 色度坐标用于将这些膜与实施例 12 中所述颜色标准对比。从这些数据可见两个单层 PMMA 膜均未落入荧光黄色盒形单元的坐标内,而这些 PMMA 膜的双膜组合明显地落入此坐标内。意外地, PMMA/PMMA 膜的 “x” 值不仅仅是其各膜 “x” 值的平均值。

实施例 13

用公知压花技术使实施例 11 和实施例 12 的双层膜转变成反光路标片形成图 1 中所示结构。对于此压花过程而言,直接在底层薄膜的后面形成多个直角微棱镜元件。然后,使白色底片以重复单元构型粘于压花薄膜制得成品反光片。

成品反光片的色度坐标(“x”、“y”)和亮度因数(“Y%”)值示于表 VII 中并绘于图 16 中。试样 7-1 是由试样 5-2-2 PC/PMMA 膜制成的反光片。试样 7-2 由试样 5-3-2 PC/PMMA 膜制成。试样 7-3 由试样 PMMA/PMMA 膜制成。

表 VII

试样	反光片类型	“x”	“y”	Y%
7-1	基于试样 5-2-2 膜的成品反光片	0.5206	0.4718	76.28
7-2	基于试样 5-3-2 膜的成品反光片	0.5280	0.4644	76.29
7-3	基于试样 5-3 膜的成品反光片	0.5205	0.4454	73.00

表 VII 的“x”和“y”值绘于图 16 中并与图 14 和 15 的相同工业标准荧光黄色盒结合。这些坐标表明该实施例的双层反光膜都获得有理想荧光黄色的反光片。

实施例 14

该实施例证明按实施例 13 制备的荧光黄色反光片的耐久性，其中顶层是荧光黄绿色聚碳酸酯。底层是荧光橙色丙烯酸膜。试样 8-1 是在荧光黄绿色聚碳酸酯上面增加盖层的反光片试样 7-2。该实施例中所用盖层是以商品名“HBL-002”购自 Mitsubishi Rayon Corp. 的 3mil 丙烯酸膜。

使试样 8-1 经受加速耐候老化。置于氙弧加速的“老化试验机”内，通过在 HunterLab LS-6000 比色计上进行常规的颜色测量监测褪色量，0/45 构型。相对于 CIELAB 色差测量 ΔE^* 记录结果，对比加速耐候老化之前所得初始颜色读数和一定耐候老化时间时的颜色读数。 ΔE^* 越小，颜色变化越小，耐久性越高。此加速老化试验的结果示于表 VIII 中。表 VIII 的耐候老化结果表明所得荧光反光片有极好的耐久性。

表 VIII

试样	膜结构	在所示时间周期(小时)暴露试样的 ΔE^*		
		500	1000	1500
8-1	HBL 002/PC/PMMA	4.26	4.07	6.94

实施例 15

制备聚碳酸酯膜。包含荧光黄绿色染料。记录光传导数据。以光传

导曲线形式绘于图 17 中。注意到该荧光黄绿色染料吸收高达 510nm 的光。因此,屏蔽 UV 光(由 280 至 380nm 的范围限定)和许多可见光(由 380 至 780nm 的范围限定)。该实施例表明所述荧光黄绿色顶层膜是用于其它荧光有色膜(包括底层在内的那些膜)的强遮光膜,从而说明其作为本发明顶层的有效性。还表明此类顶层的有利附加屏蔽特征允许在底层内掺入否则从颜色耐久性来看较不稳定的许多荧光染料。

应理解已描述的本发明实施方案是应用本发明原则的一些实施方案的举例说明。在不背离本发明精神和范围的情况下本领域技术人员可作许多修改。

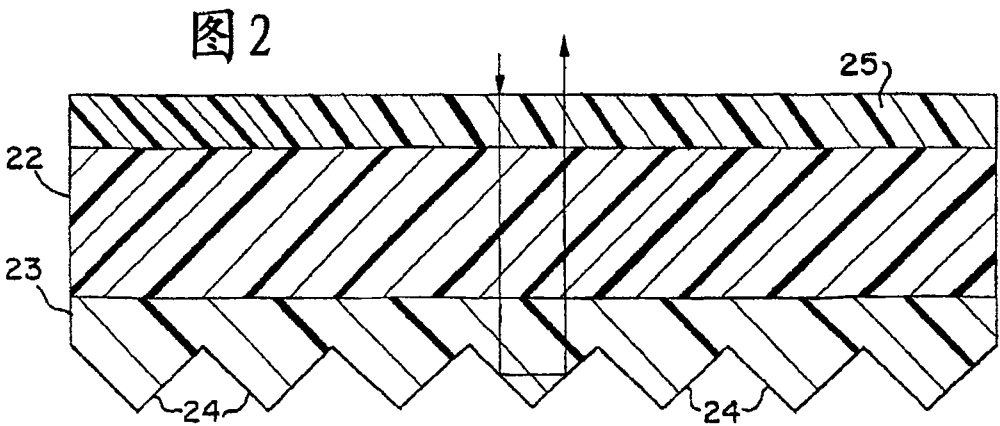
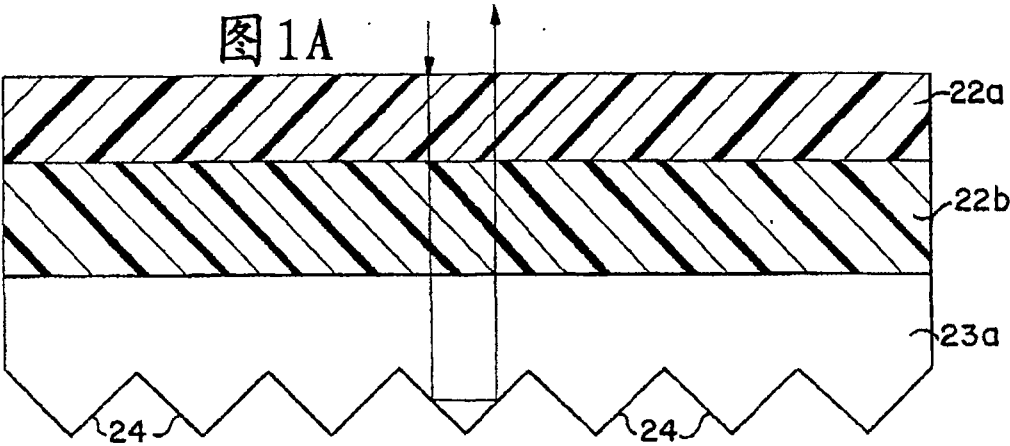
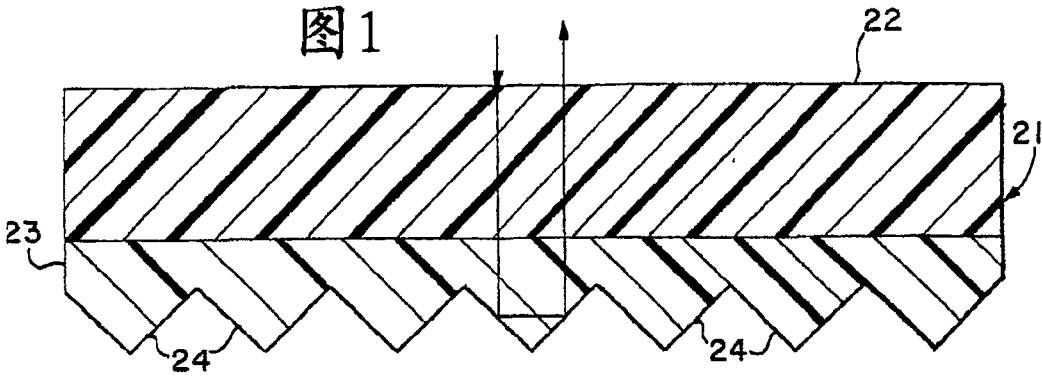


图 3

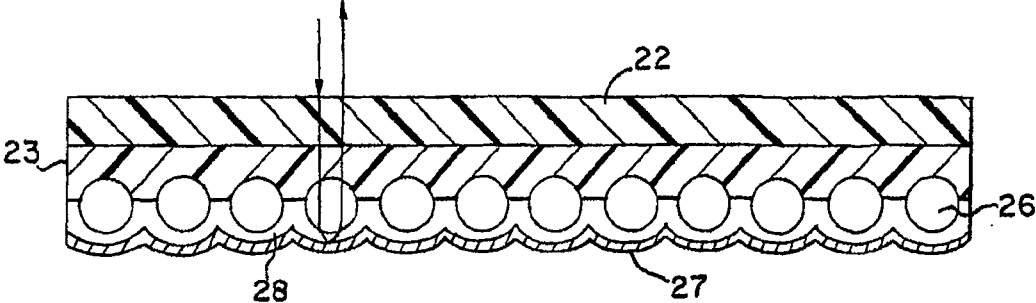


图 4

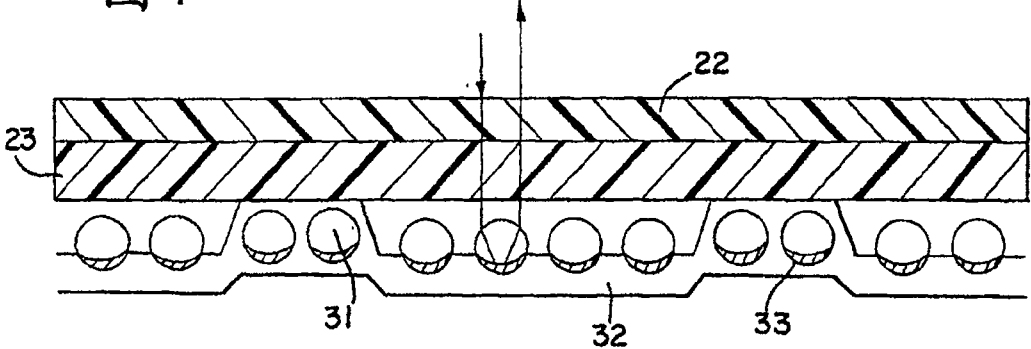


图 5

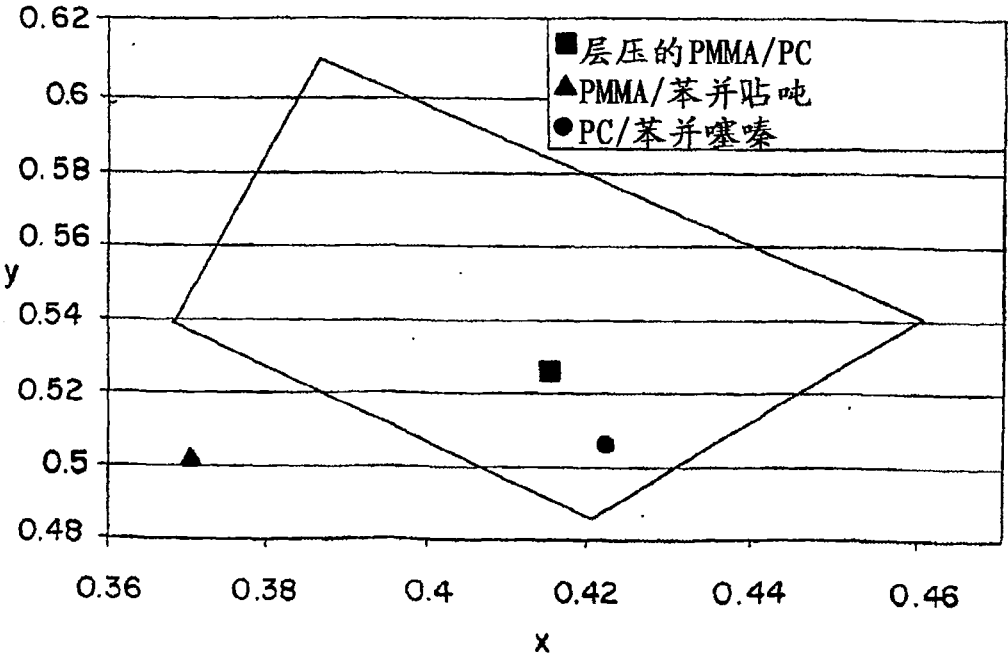


图6

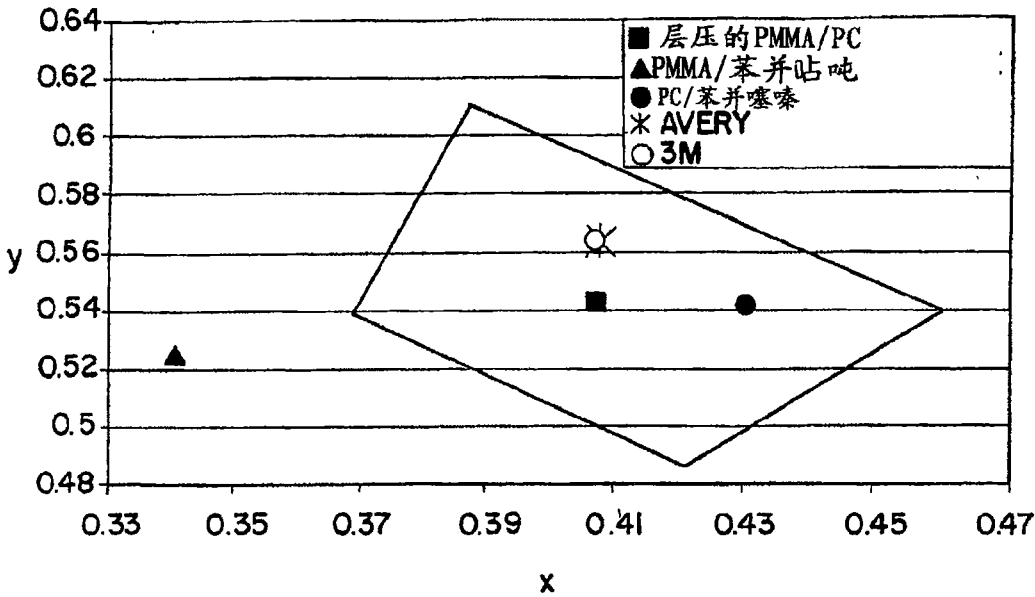


图7

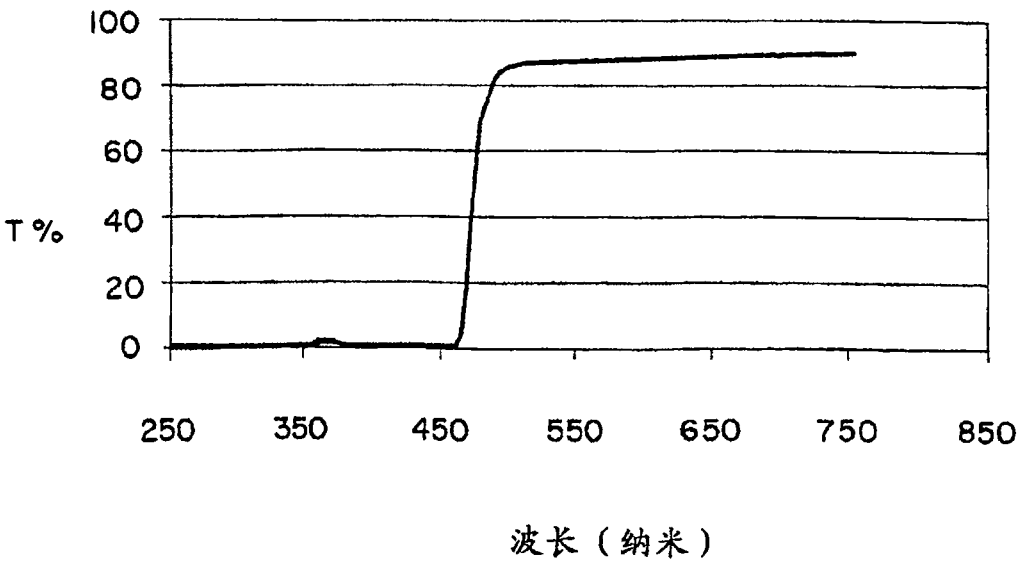


图 8

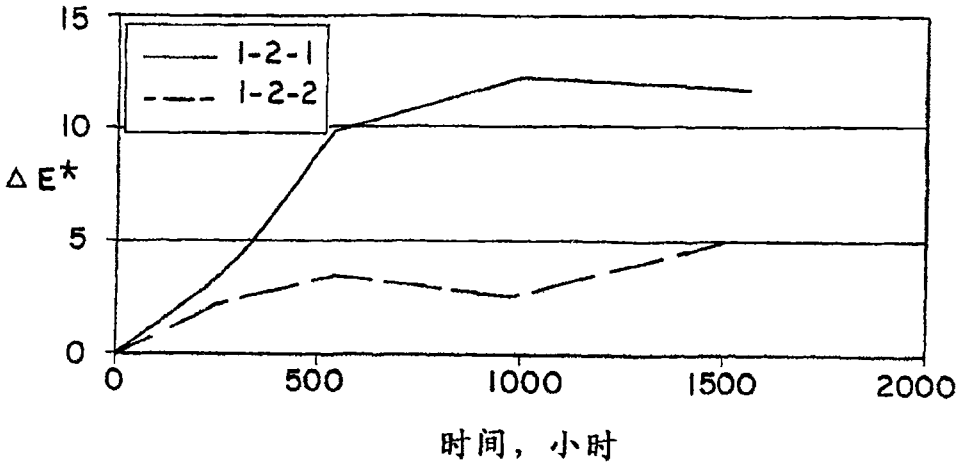


图 9

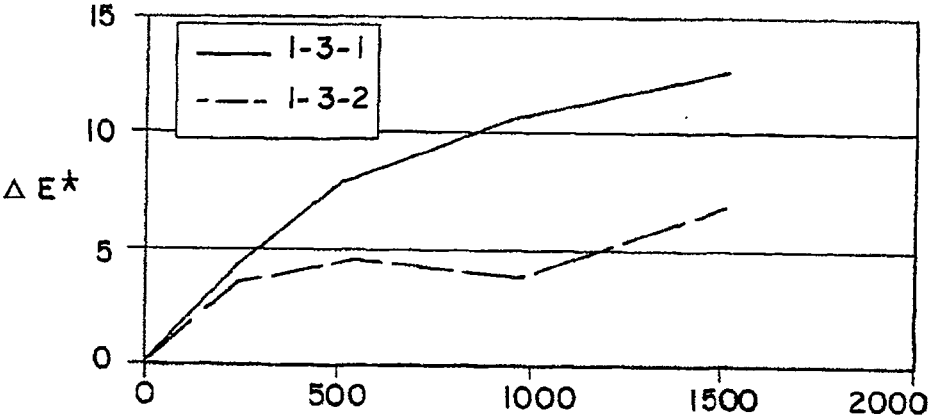


图 10

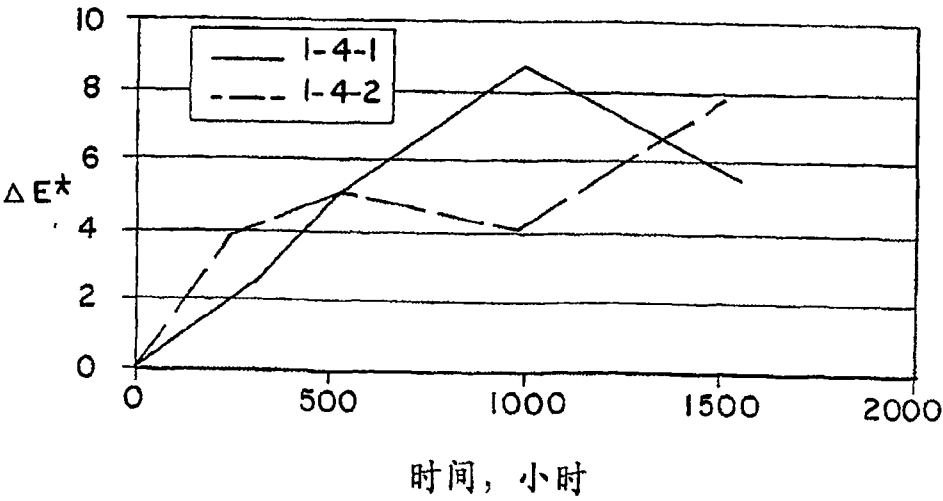


图 11

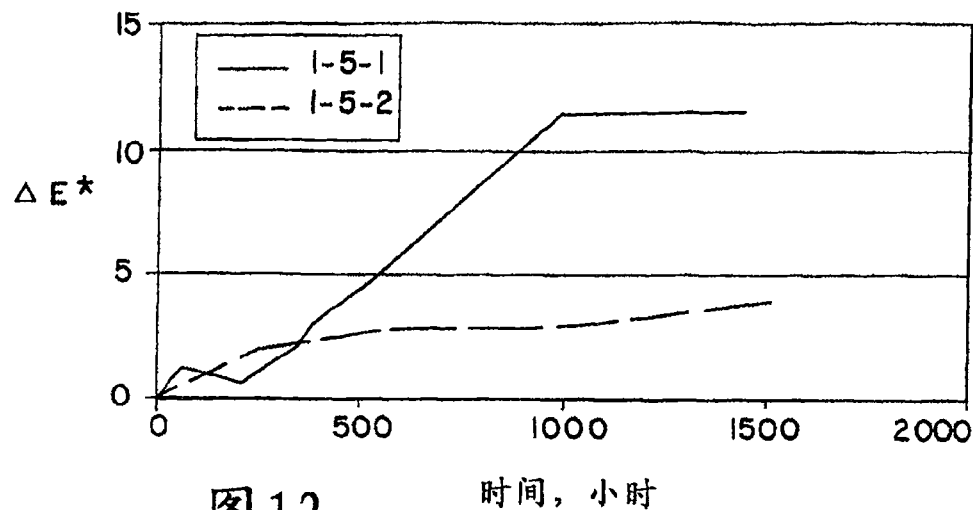


图 12

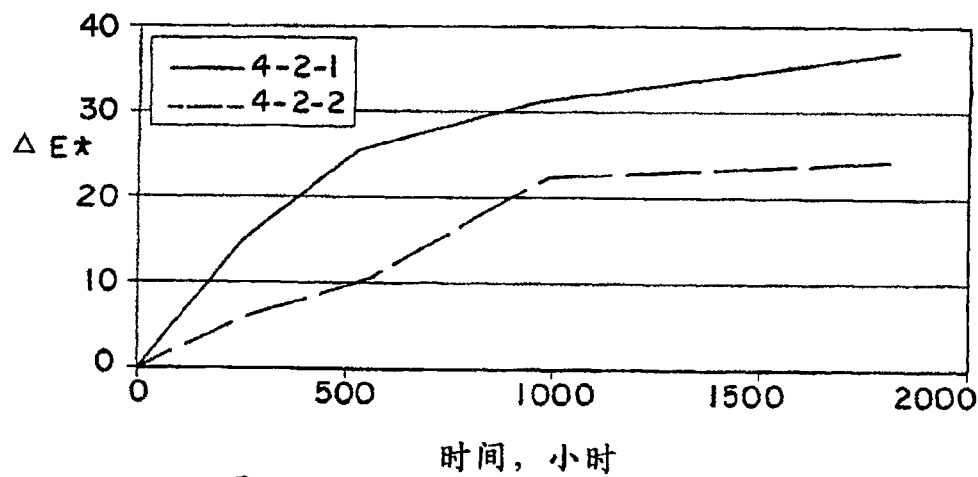


图 13

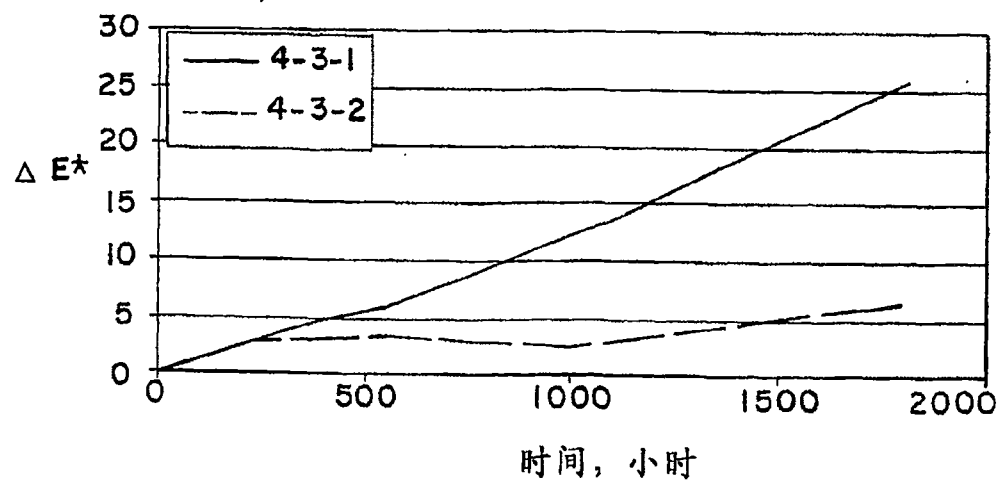


图 14

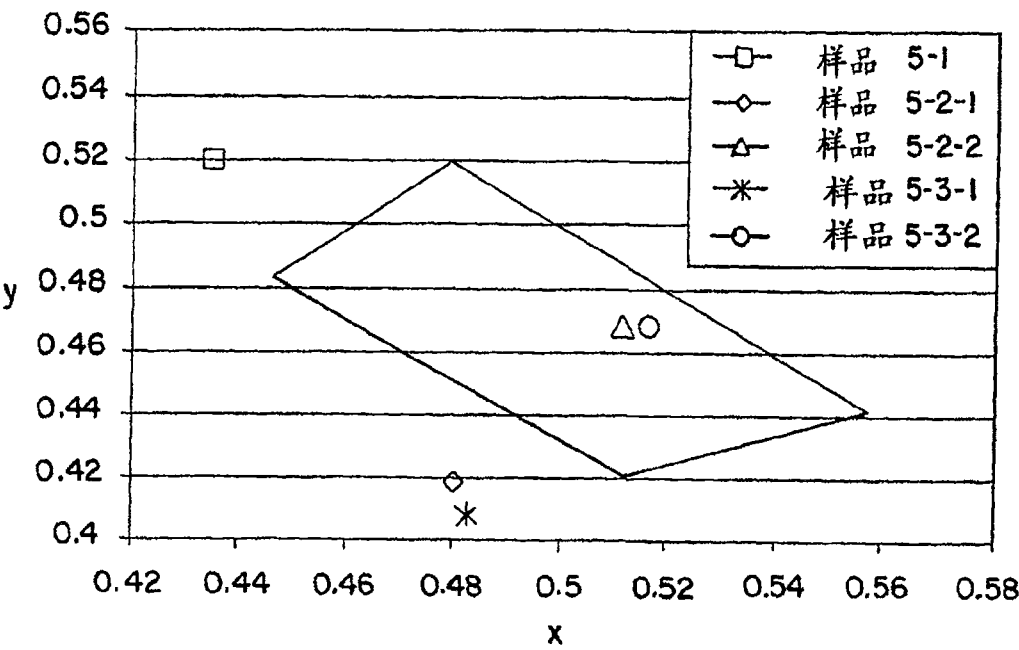


图 15

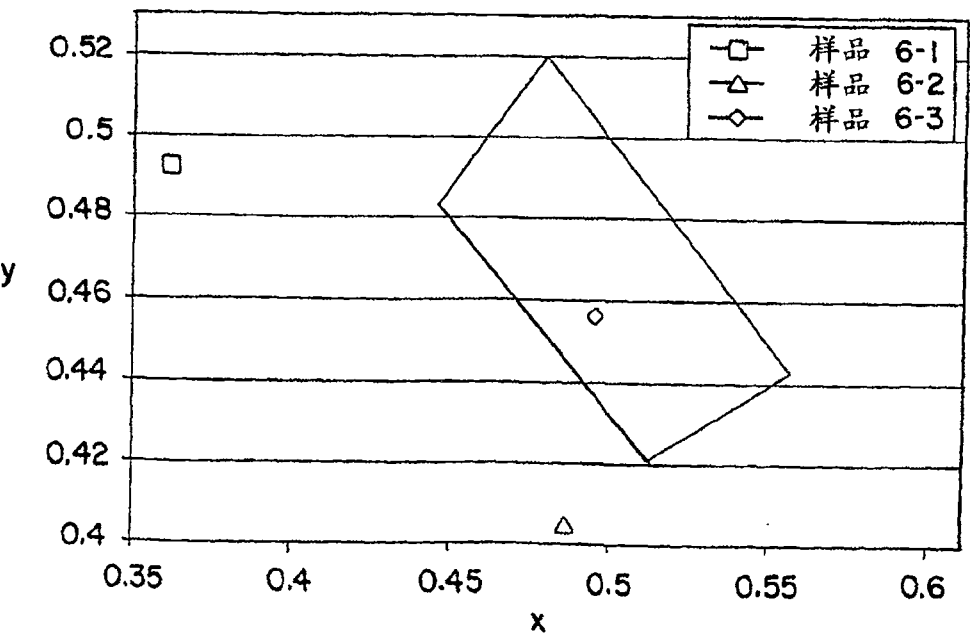


图16

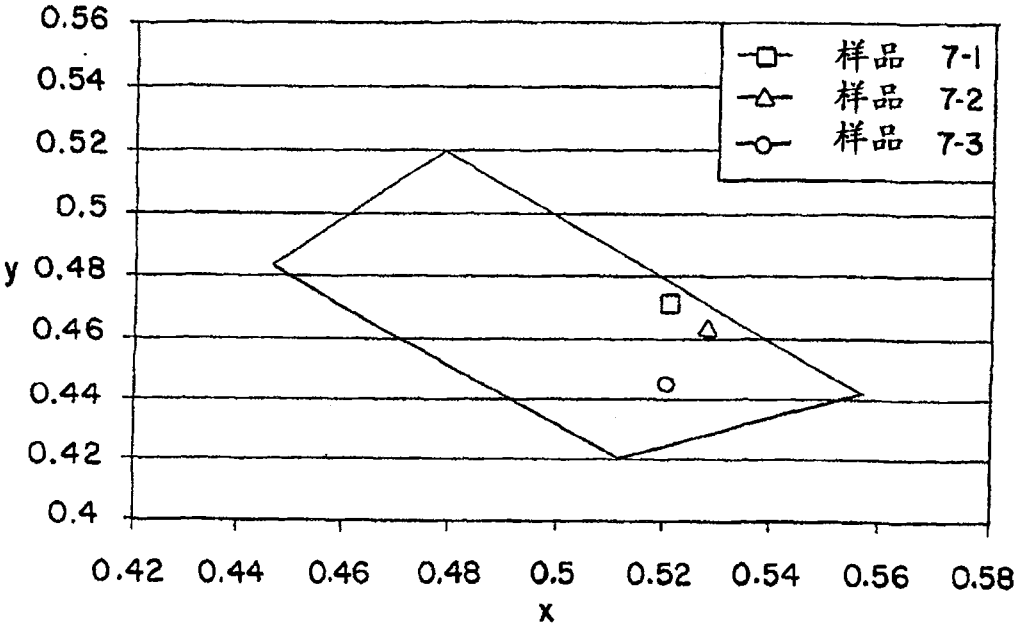


图17

