

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 117**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08	(2006.01)
B32B 27/20	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
G02B 5/124	(2006.01)
G02B 5/128	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2003 PCT/US2003/10842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2003 WO03093007**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2003 E 03721589 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 1507658**

54 Título: **Artículos fluorescentes que tienen una película de múltiples capas**

30 Prioridad:

30.04.2002 US 135537
30.01.2003 US 354515

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2017

73 Titular/es:

AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
7590 AUBURN ROAD
PAINESVILLE, OH 44077, US

72 Inventor/es:

WEI, GUANG-XUE y
BUONI, DREW, J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 634 117 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículos fluorescentes que tienen una película de múltiples capas

Antecedentes de la invención**Campo técnico**

- 5 Esta invención se refiere generalmente a polímeros que tienen colorantes fluorescentes. Más particularmente, la invención se refiere a artículos que tienen propiedades fluorescentes y que están compuestos por múltiples capas que juntas proporcionan propiedades importantes. Tales propiedades proporcionan la brillantez y cromaticidad deseada mostrando una resistencia excelente al desgaste y/o una durabilidad total del color.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Son ampliamente conocidos en la técnica artículos que incorporan colorantes fluorescentes en matrices poliméricas para diferentes aplicaciones incluyendo señalización, marcaje de vehículos, marcas viales, y otras aplicaciones donde se desea y es beneficioso una visibilidad elevada por muchas razones, incluyendo seguridad, difusión de información, visibilidad, señalización visual, y detección rápida. La apariencia extraordinariamente brillante de los materiales fluorescentes es la que proporciona esta mayor visibilidad, que es especialmente pronunciada al amanecer y al anochecer. En algunas aplicaciones, es importante encontrar y mantener ciertos estándares de color y/o ciertos estándares de durabilidad.

- A menudo estos sistemas poliméricos que contienen colorantes fluorescentes se disponen en forma de láminas que presentan propiedades fluorescentes. Aplicaciones particularmente adecuadas para este tipo de películas cargadas con colorantes fluorescentes están en relación con usos donde la señalización es una función primaria del artículo. Generalmente, éstos adquieren la forma de señales que puede beneficiarse exhibiendo la acción de fluorescencia. La seguridad del tráfico y señales informativas se sabe que incorporan películas que tienen colorantes fluorescentes que mejoran la visibilidad de las señales. Ciertos tipos de señales necesitan tener durabilidad a largo plazo, lo cual es un gran obstáculo porque la mayoría de los colorantes fluorescentes tienen poca estabilidad a la luz ultravioleta. Algunos de estos artículos incorporan características retrorreflectantes.

- 25 A lo largo de los años, la técnica se ha desarrollado dentro del campo de los artículos retrorreflectantes. Hablando en términos generales, hay tres tipos principales de láminas retrorreflectantes en la industria del tráfico, es decir láminas de lentes encerradas, láminas de lentes encapsuladas, y láminas prismáticas. En el documento de Patente U. S. No. 2,407,680, Palmquist, se ilustran los llamados artículos de láminas retrorreflectantes de lentes encerradas. Montajes de este tipo se conocen también a nivel de ingeniería, nivel de utilidad o a nivel de productos de súper ingeniería, y tienen un coeficiente de retrorreflexión típico de un ángulo de entrada de -4° y de un ángulo de observación de $0,2^\circ$ entre 50 y 160 cd/lx/m^2 para láminas blancas, dependiendo del producto específico.

- 30 En el documento de Patente U. S. No. 3,190,178, McKenzie, se ilustran generalmente los llamados artículos retrorreflectantes de lentes encapsuladas. Éstos incluyen láminas de perlas encapsuladas en polímeros, refiriéndose a veces como productos de intensidad elevada. Para láminas blancas, tienen un coeficiente típico de retrorreflexión de aproximadamente 300 cd/lx/m^2 .

- Una tercera categoría general de láminas retrorreflectantes incorpora elementos ópticos microprismáticos que proporcionan una reflectividad excepcional, generalmente entre aproximadamente 400 y aproximadamente 1600 cd/lx/m^2 dependiendo de la construcción del producto específico y de la geometría de los elementos de las esquinas del cubo. Las láminas retrorreflectantes de las esquinas del cubo se describen en el documento de Patente U. S. No. 3,684,348, Rowland, el documento de Patente U. S. No. 4,588,258, Hoopman, el documento de Patente U. S. No. 5,605,761, Burns, y el documento de Patente U. S. No. 6,110,566, White. Publicaciones tales como el documento de Patente U. S. No. 3,810,804, Rowland, y el documento de Patente U. S. No. 4,601,861, Pricone, y No. 4,486,363 ilustran la fabricación de artículos de este tipo. Se observará que la técnica incluye láminas retrorreflectantes en las que los termoplásticos están en relieve en las láminas prismáticas. La presente invención encuentra la aplicación en productos que tienen estos tipos principales de construcción retrorreflectante.

- Hay también una técnica que muestra como mejorar la durabilidad a la luz UV de láminas retrorreflectantes que incorporan colorantes fluorescentes. Algunas de estas técnicas muestran la utilización de una capa de apantallamiento de luz ultravioleta (UV) por encima o por delante de la capa fluorescente. Esta técnica incluye la Publicación de la Patente Japonesa No. 2-16042 (Aplicación No. 63-165914), Koshiji, la Publicación de la Patente PCT No. WO99/48961, Phillips, y No. WO00/47407, y el documento de Patente U.S. No. 5,387,458, Pavelka. La Publicación Japonesa indica que los aditivos UV son útiles para proteger las láminas fluorescentes. Las publicaciones PCT se refieren a películas de cloruro de polivinilo fluorescente (PVC) con una capa de apantallamiento de la luz UV que tiene aditivos UV que criban a 425 nanómetros (nm) e inferiores. Este documento de Patente U. S. No. 5,387,458 incorpora una capa de apantallamiento de UV para una película de polímeros seleccionados que contiene colorantes fluorescentes seleccionados.

La técnica también reconoce otros métodos de mejora de la durabilidad de los colores fluorescentes por el uso de estabilizadores del tipo estabilizador de la luz de amina impedida (tipo HALS). La técnica en este área incluye el documento de Patente U. S. No. 5,605,761, Burns, y el documento de Patente U. S. No. 6,110,566, White. La primera propone la combinación de colorantes fluorescentes particulares y HALS en una matriz de policarbonato. La última propone HALS de bajo peso molecular y colorante de tioxanteno en una resina de PVC sin disolvente.

En cierta medida, la técnica de este tipo reconoce que el hacer señales retrorreflectantes fluorescentes proporciona una mayor visibilidad bajo la mayoría de las condiciones de iluminación. La característica del color brillante y/o las características fluorescentes de los materiales fluorescentes atraen el ojo hacia la señal fluorescente u otro artículo. Por ejemplo, los artículos de señalización para exteriores que están coloreados con colorantes fluorescentes mejoran el contraste visual, haciendo los materiales más visibles que con colores no fluorescentes. Cuando tal señal está destinada para usos en el exterior, se encuentran dos importantes obstáculos. Uno es la durabilidad bajo condiciones exteriores, y el otro es la disponibilidad de colores específicos.

Desafortunadamente, la mayoría de los colorantes fluorescentes tienen una escasa estabilidad a la luz UV. Cuando se exponen a la luz del sol u otras fuentes de luz UV, los colorantes fluorescentes pueden decolorarse muy rápidamente. Esto crea problemas especialmente para aplicaciones en la señalización del tráfico y en la señalización vial porque la rápida desaparición del color fluorescente puede acortar dramáticamente la vida de la señal. Aunque algunos colorantes fluorescentes tienen mejor estabilidad a la luz UV que otros, incluso los mejores colorantes fluorescentes disponibles en el mercado no son adecuados para los requisitos de durabilidad prolongada en el exterior para aplicaciones de señalización del tráfico cuando se utilizan solos en una capa de matriz polimérica para crear una película retrorreflectante fluorescente. Para prolongar la durabilidad de tales películas, deben tomarse medidas adicionales para proteger los colorantes fluorescentes.

Una práctica común dirigida hacia la mejora de la durabilidad en el exterior es el uso de una capa de apantallamiento de UV tal como la que enseña la técnica indicada anteriormente en un intento de proteger la matriz de base polimérica de capa fluorescente. Tradicionalmente, tal capa de apantallamiento de la luz UV se hace disolviendo los compuestos que absorben luz UV en una matriz polimérica transparente. La técnica revela artículos fluorescentes que consisten en una capa de apantallamiento de la luz UV depositada encima de la capa de color fluorescente. La capa de apantallamiento de UV está destinada a absorber en un intervalo definido de luz UV. La luz UV tiene un intervalo de longitud de onda desde 290 nm a 380 nm. Ciertas técnicas también contemplan desplazarse algo en el intervalo visible, tal como hasta aproximadamente 400 nm o 410 nm. A menudo, enfoques tales como éstos no tienen en cuenta y/o abordan la interacción potencial entre el absorbente de UV en la capa de apantallamiento y el colorante fluorescente en la capa coloreada subyacente.

Aunque el apantallamiento de UV tiene por objeto abordar el problema de la durabilidad en exteriores, pueden surgir varias dificultades. Una de las preocupaciones es que los compuestos que absorben la luz UV de estas capas de apantallamiento pueden lixivarse con el tiempo o pueden difundirse o migrar a la capa fluorescente subyacente. Esta difusión puede incluso acelerar la decoloración del colorante fluorescente en ciertos casos.

Técnica tal como el documento de Patente U. S. No. 5,605,761, Burns, y el documento de Patente U. S. No. 6,110,566, White, proponen artículos de láminas fluorescentes de estas patentes que no incorporan necesariamente una capa de apantallamiento de UV separada. Generalmente, éstas muestran combinaciones particulares de polímeros y colorantes fluorescentes, a menudo junto con materiales HALS, en la misma película. En particular, la primera patente revela artículos fluorescentes que comprenden el colorante fluorescente y HALS en la matriz de policarbonato. La última patente pretende mostrar que la combinación del colorante de tioxantano fluorescente y un material HALS en una matriz de PVC sin disolvente mejora la estabilidad a la luz de los colores fluorescentes en el sistema de PVC.

Se sabe en la técnica que ciertas matrices poliméricas son más adecuadas como huéspedes para colorantes fluorescentes en relación a la durabilidad a la luz UV del artículo resultante. Sin embargo, polímeros acrílicos, tales como polimetilmetacrilato (PMMA), no se conocen normalmente en la técnica por ser una matriz polimérica adecuada para colores fluorescentes donde se requiere una durabilidad a la luz exterior. Por ejemplo, el documento de Patente U. S. No. 5.387.458, Pavelka, revela artículos fluorescentes que comprenden colorantes fluorescentes dispersos en varias matrices poliméricas. Éste muestra que la durabilidad de la fluorescencia de los colorantes fluorescentes en PMMA es escasa incluso con una capa superior de apantallamiento de UV. El documento de Patente U. S. No. 5.60.761, Burns, revela artículos fluorescentes que comprenden colorantes fluorescentes específicos y un compuesto HALS tanto en policarbonato como PMMA. Esta patente muestra que la incorporación del compuesto HALS en la matriz de policarbonato incrementa significativamente la durabilidad de la fluorescencia de los artículos resultantes, pero no tiene el mismo efecto con PMMA. Referencias de la técnica tales como éstas concluyen que el PMMA no es una matriz polimérica adecuada para colorantes fluorescentes porque tales artículos de base acrílica no exhiben buena durabilidad de la fluorescencia cuando se exponen largo tiempo a la intemperie.

La conclusión que el acrílico no es un huésped adecuado para colores fluorescentes es inoportuna puesto que los polímeros acrílicos tienen ventajas sobre polímeros tales como policarbonato. En comparación con otros polímeros tales como policarbonato, tales acrílicos son baratos, más fáciles de procesar debido a la relativamente baja temperatura de transición vítrea, y normalmente muestran mejor estabilidad a la luz UV. Por ejemplo, después de

unos pocos años de exposición al exterior, el policarbonato puede mostrar tintineos y grietas y puede desarrollar una apariencia brumosa y/o amarilla. Los acrílicos, sin embargo, pueden soportar tales condiciones atmosféricas en el exterior durante un tiempo significativamente más largo antes del desarrollo de tales defectos. El principal inconveniente para utilizar polímeros acrílicos, sin embargo, es que los acrílicos tienden a ser más frágiles que otros polímeros, tales como el policarbonato.

En el estado actual de la técnica, aunque los artículos acrílicos fluorescentes parecen mantener una cierta promesa, cuestiones relativas a la estabilización del color y/o estabilización de la fluorescencia frente a la radiación de luz UV y visible plantean un problema de proporciones considerables. Idealmente, si se pudiese encontrar una solución, se podría realizar el procesamiento y los beneficios de ahorro de costes de utilización de un polímero acrílico. Además, ya que los materiales acrílicos curaran naturalmente mejor que otros polímeros, tal solución es potencialmente más importante y valiosa ya que no sería necesaria una tapa protectora de la luz UV.

Volviendo ahora al problema de proporcionar artículos que cumplan con los estándares de coloración, requisitos, o necesidades, las consideraciones de coloración ofrecen un reto formidable a los proveedores de artículos fluorescentes, especialmente aquellos que también deben ser muy duraderos. Este es el caso o del direccionamiento gubernamental de las regulaciones de coloración, o de los estándares de la industria.

A este respecto, aquí se sugiere que hay tres enfoques básicos para la obtención del color fluorescente deseado en un ejemplo típico cuando una carga determinada de colorantes fluorescentes disponibles no alcanza el objetivo de coloración fluorescente. Un enfoque sería ajustar la cantidad de carga del colorante. A menudo esta solución no es sencillamente adecuada porque el matiz del artículo resultante no cambiará sustancialmente.

Un segundo enfoque sería mezclar juntos múltiples colorantes fluorescentes. Tal enfoque plantea serios problemas de compatibilidad, tanto entre los propios colorantes y entre uno o ambos de los colorantes y la matriz polimérica en la que serían cargados. Diferentes colorantes tienen diferentes compatibilidades con diferentes polímeros debido a las diferencias entre ellos o entre sus estructuras químicas. Así, la durabilidad a la luz UV de un colorante fluorescente dado será diferente en diferentes matrices poliméricas. Incluso si el color fluorescente deseado se obtiene mezclando múltiples colorantes fluorescentes juntos en una única matriz polimérica, la durabilidad a la luz deseada puede no lograrse si uno de los colorantes fluorescentes se decolora más rápidamente que los otros colorantes fluorescentes en la matriz polimérica. Igualmente, un colorante fluorescente puede tener interacciones desfavorables con otro colorante en la matriz polimérica. Incluso si la estabilidad a la luz UV se puede lograr en una matriz polimérica dada cuando los colorantes fluorescentes se utilizan solos, los problemas de compatibilidad entre los colorantes pueden dar lugar a un artículo resultante que tenga escasa estabilidad a la luz UV cuando estos mismos colorantes se mezclan juntos en la misma matriz polimérica. Cabe señalar que la técnica tal como los documentos de Patente U.S. No. 5,672,643, No. 5,674,622, No. 5,754,337 y No. 5,920,429 sugieren preparar artículos amarillos fluorescentes mezclando colorantes de perileno imida naranja o rojo con colorantes amarillo verdosos fluorescentes. Sin embargo, no se discute la durabilidad resultante de tales artículos.

El tercer enfoque posible es para la matriz polimérica que contiene una mezcla de colorantes no fluorescentes con un colorante fluorescente. Los problemas señalados anteriormente para múltiples colorantes fluorescentes en la misma matriz polimérica también se plantean para esta opción. Los problemas podrían ser incluso más difíciles debido a la típica mayor diferencia química entre un colorante fluorescente y un colorante no fluorescente. Además, hay una posibilidad de que el colorante no fluorescente pueda interferir con las propiedades fluorescentes del colorante fluorescente, pudiendo reducir drásticamente la brillantez de la lámina. Un colorante no fluorescente puede apagar la fluorescencia total del colorante fluorescente.

En consecuencia, el estado actual de la técnica también está en la necesidad de una solución a este problema de coloración. Generalmente, el proveedor de tales artículos no tiene la habilidad para resolver este problema de la coloración por el dictado de los estándares de coloración para el usuario final del artículo fluorescente. En su lugar, el usuario final, normalmente, dicta la coloración al fabricante de tales artículos, y la disponibilidad del color del colorante está limitada por los suministradores del colorante. Por ejemplo, las agencias gubernamentales, que serían los eventuales usuarios finales de las señales fluorescentes de las autopistas, definirán a menudo los estándares de color y/o durabilidad para tales señales.

Se apreciará que el intento de abordar los dos problemas básicos de la durabilidad a la luz y el cumplimiento de la coloración en el mismo artículo incrementa las dificultades de estos problemas. Con todo, una solución viable a estos problemas es más valiosa cuando el mismo artículo aborda con éxito ambos tipos de problemas.

El documento de Patente US 5 005 873 revela un artículo para la identificación que comprende una capa base sobre la que se disponen sucesivamente una primera capa fluorescente y una segunda capa fluorescente. La primera capa fluorescente es de un material plástico que incorpora un primer material fluorescente y está unida térmicamente a la parte superior de la capa base. La segunda capa fluorescente es de un material plástico que incorpora un segundo material fluorescente y está térmicamente unida a la parte superior de la primera capa fluorescente. El primer material fluorescente y el segundo material fluorescente se seleccionan para que tengan diferente espectro de excitación para que se exciten a diferentes longitudes de onda de la radiación ultravioleta y tengan también diferente espectro de emisión por lo que cuando se exciten emitan diferentes colores en la región visible o infrarroja del

espectro, por ejemplo en las Figuras 5 y 6 verde y rojo. Los materiales plásticos son preferiblemente PVC. Los materiales fluorescentes empleados pueden variar para dar diferentes colores fluorescentes a diferentes longitudes de excitación de la radiación ultravioleta.

Compendio de la invención

5 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan artículos que consiguen una coloración fluorescente que puede ser manipulada para satisfacer las necesidades de coloración objetivo mientras al mismo tiempo tienen una estabilidad a la luz de la fluorescencia del color mejorada y una resistencia al tintineo e iniciación después de una exposición prolongada al exterior. La invención utiliza un enfoque multicapas. Al menos dos capas, tales como películas, se proporcionan, una en la parte superior de la otra. Cada una incluye un colorante o pigmento. En
10 muchas aplicaciones, las múltiples capas contendrán cada una un colorante fluorescente. Una de las capas muestra una estabilidad de la fluorescencia del color superior. Preferiblemente ésta es una capa que se superpone a la otra capa. Cuando se observa desde el entorno, la coloración mostrada por las capas coloreadas combinadas proporcionan los parámetros de coloración necesarios para cumplir con el objetivo de coloración dictado por un estándar dado.

15 Un objetivo general de la presente invención es proporcionar productos o artículos que sean estables a la luz UV y consigan la coloración deseada, así como un método para preparar tales productos o artículos, como se define de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 24.

Un aspecto de la presente invención es proporcionar artículos de coloración fluorescente mejorados que consigan los valores de coloración deseados mientras presentan unas cualidades de durabilidad que estén muy bien adaptadas para su uso en el exterior o a la intemperie, incluyendo bajo una variedad de condiciones climáticas.
20

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar una lámina retrorreflectante fluorescente coloreada mejorada adecuada para su uso en la fabricación de señales de seguridad del tráfico y señales informativas.

Otro aspecto de la presente invención es poder proporcionar láminas retrorreflectantes amarillas fluorescentes estables a la luz para señales de advertencia de tráfico, tales como bandas de advertencia, señales de cruce de ferrocarril y similares que proporcionan la coloración deseada para señales de este tipo.
25

Otro aspecto de esta invención es proporcionar un enfoque para utilizar polímeros resistentes a la intemperie tales como matrices poliméricas acrílicas en un sistema fluorescente que sea tanto estable a la luz como lo bastante fuerte para su uso durante un tiempo prologado bajo condiciones ambientales adversas tales como aquellas encontradas para la señalización en su uso en el exterior.

30 Otro aspecto de esta invención es que los artículos proporcionados estén compuestos de múltiples capas que solas son inadecuadas, pero juntas son adecuadas para crear un artículo correctamente coloreado, duradero a la luz.

Otro aspecto de la presente invención es la provisión de una doble película que muestra una coloración fluorescente para las láminas retrorreflectantes que tienen una durabilidad y coloración adecuadas cuando las dobles láminas se combinan pero no cuando se usan separadamente.

35 Otro aspecto de la presente invención es la provisión de una doble película que proporciona una coloración amarillo fluorescente para la lámina retrorreflectante que tiene una adecuada durabilidad y coloración cuando las dobles láminas se combinan pero no cuando se usan separadamente.

Otro aspecto de esta invención es la fluorescencia mejorada y la estabilidad del color de dobles láminas combinadas, que no se consiguen mediante la selección de una única lámina.

40 Otro aspecto de la presente invención es su habilidad para ampliar el rango de colores fluorescentes disponibles sin mezclar colorantes.

Otro aspecto de la invención es incorporar una capa acrílica fluorescente en la estructura del producto para mejorar la productividad durante la fabricación del artículo.

45 Otros aspectos, objetivos y ventajas de la presente invención se entenderán desde la siguiente descripción de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, información relevante pertinente que se muestra en los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

En el curso de esta descripción, se hará referencia a los dibujos adjuntos, en donde:

50 La Fig. 1 es una ilustración de un corte transversal de una lámina fluorescente que tiene una película coloreada de múltiples capas mostrando una capa superior que contiene un colorante fluorescente y una capa inferior que tiene un colorante y elementos retrorreflectantes microprismáticos formados en su interior;

La Fig. 1A es una ilustración de un corte transversal de una lámina fluorescente que tiene una película coloreada de múltiples capas sobre elementos retrorreflectantes microprismáticos claros;

La Fig. 2 es una ilustración de un corte transversal de una lámina fluorescente que tiene una película de múltiples capas e incluye una capa protectora suplementaria externa;

5 La Fig. 3 es una ilustración de un corte transversal de una lámina retrorreflectante de lentes encerradas del soporte material de la invención donde la lámina fluorescente que tiene una película de múltiples capas se dispone sobre una estructura de lentes encerradas;

10 La Fig. 4 es una ilustración de un corte transversal de una lámina retrorreflectante de lentes encapsuladas del soporte material de la invención donde la lámina fluorescente que tiene una película de múltiples capas está dispuesta sobre una estructura de lentes encapsuladas;

La Fig. 5 es un gráfico de los valores de cromaticidad del color "x" e "y" en términos del Sistema Colorimétrico Patrón CIE 1931 para estructuras de películas con respecto a los valores objetivo amarillo-verde fluorescente;

15 La Fig. 6 es un gráfico de los valores de cromaticidad del color "x" e "y" en términos del Sistema Colorimétrico Patrón CIE 1931 para tipos de láminas retrorreflectantes con respecto a una superposición de los valores objetivo amarillo-verde fluorescente;

La Fig. 7 es una curva de transmisión de la luz que ilustra el efecto del bloqueo de la luz de un componente de la película de acuerdo con la invención;

20 La Fig. 8 es un gráfico del grado de variación del color frente al tiempo de desgaste acelerado o artificial, ilustrando diferentes efectos de la exposición para una película particular y para esa película que tiene una matriz polimérica de capa superior fluorescente;

La Fig. 9 es un gráfico del grado de variación del color frente al desgaste acelerado o artificial, ilustrando diferentes efectos de la exposición para una película particular y para esa película que tiene una matriz polimérica de capa superior fluorescente, con la película subyacente que incluye un absorbente de UV;

25 La Fig. 10 es un gráfico del grado de variación del color frente al tiempo de envejecimiento acelerado o artificial, ilustrando diferentes efectos de la exposición para una película particular y para esa película que tiene una matriz polimérica de capa superior fluorescente, la capa inferior incluye un absorbente de UV y un componente HALS;

La Fig. 11 es un gráfico del grado de variación del color frente al tiempo de envejecimiento acelerado o artificial ilustrando diferentes efectos de la exposición para una película particular y para esa película que tiene una matriz polimérica de capa superior fluorescente, la capa inferior incluye un componente HALS;

30 La Fig. 12 traza los grados de variación del color frente al tiempo de envejecimiento acelerado o artificial para una película acrílica amarillo-verde fluorescente de una única capa, así como para láminas que tienen esta película como una matriz polimérica de capa superior que contiene un colorante naranja;

35 Fig. 13 traza los grados de variación del color frente al tiempo de envejecimiento acelerado o artificial para una película acrílica amarillo-verde fluorescente de una única capa, así como para láminas que tienen esta película como una matriz polimérica de capa superior que contiene un colorante naranja diferente del de la Fig. 12.

La Fig. 14 es un gráfico de los valores de cromaticidad del color "x" e "y" para películas con respecto a los valores objetivo amarillo fluorescente;

La Fig. 15 es un gráfico de los valores de cromaticidad del color "x" e "y" para películas con respecto a los valores objetivo amarillo fluorescente;

40 La Fig. 16 es un gráfico de los valores de cromaticidad del color "x" e "y" para películas retrorreflectantes con respecto a los valores objetivo amarillo fluorescente; y

La Fig. 17 es una curva de transmisión de la luz del policarbonato amarillo-verde fluorescente que ilustra el efecto de bloqueo de la luz de un componente de la película de acuerdo con la invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

45 La presente invención está dirigida a láminas fluorescentes que tienen una película de múltiples capas que proporcionan mayor estabilidad a la luz y unos parámetros objetivo de coloración fluorescente. Varias realizaciones de la invención se ilustran en los dibujos. En cada caso, una capa superior polimérica que tiene un colorante fluorescente se combina con una capa inferior en una matriz polimérica que tiene unas cualidades de coloración que se combinan con la capa superior para proporcionar la coloración objetivo y la estabilidad a la luz superior después
50 de una prolongada exposición al aire libre..

La Fig. 1 ilustra una lámina de una película de múltiples capas, designada generalmente como 21. Este material laminado se materializa en una forma retrorreflectante. Se muestran una capa superior 22 y una capa inferior 23. Cada capa incluye un colorante, preferiblemente un colorante fluorescente. En esta realización, la capa inferior coloreada 23 tiene en sí misma elementos retrorreflectantes.

5 En otras realizaciones los elementos retrorreflectantes tales como aquellos que se muestran en esta realización pueden ser sin coloración o transparentes. Por ejemplo, en la Fig. 1A, una capa retrorreflectante 23a se prevé que esté hecha de un polímero claro que sea adecuado para realzar o formar la esquina de los cubos. Con esta disposición, las múltiples capas del polímero coloreado son la capa superior 22a separada y la capa inferior 22b, ninguna de las cuales tiene algunos elementos reflectantes.

10 La capa inferior 23 o la capa 23a tienen una multiplicidad de elementos retrorreflectantes microprismáticos dispuestos en la superficie trasera de esta capa. Estos elementos retrorreflectantes son conocidos en la técnica y se describen en referencias tales como el documento de Patente U. S. No. 4,588,258, Hoopman, y el documento de Patente U. S. No. 4,775,219, Appledorn. Esta construcción prismática se puede fabricar de acuerdo con el documento de Patente U. S. No. 3,810,804, Rowland, y los documentos de Patente U. S. No. 4,486,363 y No. 15 4,601,861, Pricone, por ejemplo. Cualquier proceso y equipo adecuado se puede utilizar para formar elementos retrorreflectantes microprismáticos 24 en la capa inferior 23 o capa 23a, o de lo contrario proporcionarles en esta capa.

La característica retrorreflectante proporcionada por los elementos microprismáticos 24 se ilustra por el modelo de luz con flechas mostrado en la Fig. 1 y Fig. 1A. Para simplificar la ilustración, solo se ilustran dos dimensiones de esta reflexión tridimensional. Este modelo de luz simplificado muestra un haz incidente reflejado dos veces por el artículo para proporcionar el haz paralelo reflejado.

La Fig. 2 muestra una película de múltiples capas retrorreflectantes similar. Esta realización añade una tapa o capa de cubierta 25. Ésta se añade cuando hay una necesidad de mejorar el apantallamiento al UV para prevenir la degradación de la capa superior polimérica, tal como tintineo, iniciación, agrietamiento o amarillamiento del polímero en sí mismo. Una tapa adecuada o una capa de cubierta 25 puede mejorar también la durabilidad de los colorantes fluorescentes, así como mejorar la resistencia a la rayadura y la protección a las pintadas. Tal tapa o capa de cubierta se puede seleccionar para que tenga las propiedades deseables para la superficie frontal de una señal o similares, tal como la resistencia al rocío y/o facilidad de impresión.

Generalmente, las capas se laminan juntas tal como por aplicación de calor y/o presión por equipos convencionales. Dependiendo de las necesidades o deseos particulares de las láminas de película de múltiples capas de acuerdo con la invención, se pueden presentar capas de unión opcionales entre las capas. Se podía incluir un adhesivo laminado en la medida que se considere necesario para una construcción particular o necesidades de uso final. Siempre que sea incluido, cualquiera de tales capa o capas de unión se seleccionarán para no restar un valor significativo de las propiedades a las que el artículo fluorescente de múltiples capas está dirigido de acuerdo con la invención.

Una superficie de una o más de las capas puede ser preimpresa con los signos deseados para que un acabado laminar o una estructura de múltiples capas tenga los signos deseados en una superficie interior, tal como se revela en los documentos de Patentes U. S. No. 5,213,872 y No. 5,310,436. Otras variaciones en este sentido serán evidentes para aquellos expertos en la técnica de láminas retrorreflectantes u otras disposiciones estructurales alternativas de interés para artículos de acuerdo con la invención.

Una de estas otras disposiciones estructurales se ilustra en la Fig. 3. Ésta ilustra como la presente invención se puede incorporar en un artículo de láminas retrorreflectantes de lentes encerradas. La lámina retrorreflectante de lentes encerradas es bien conocida por la técnica, una enseñanza temprana en este sentido es el documento de Patente U. S. No. 2,407,680, Palmquist. Esta tecnología puede incorporar lentes tales como microesferas de vidrio incrustadas en una estructura laminada con una cubierta de película plana, transparente. En la realización de la Fig. 3, las microesferas de vidrio 26 se incrustan en la capa inferior 23. Una capa especularmente reflectante 27 se proporciona de acuerdo con la técnica conocida; por ejemplo, ésta puede ser aluminio depositado al vacío. La naturaleza retrorreflectante de esta estructura de lentes encerradas se ilustra por la trayectoria con flechas del haz de luz simplificada a dos dimensiones que se muestra al pasar a través de la capa superior 22, la capa inferior 23, en y a través de las microesferas, en y a través del medio 28, y regreso.

También es posible tener esta capa superior 22 y la capa inferior 23 laminadas juntas y tener una capa adhesiva (no mostrada) que sea transparente para unir las perlas 26 y la capa inferior. En este caso, las perlas se incrustan en la adhesiva tanto como la capa inferior 23 incrusta las partes superiores de las perlas en la Fig. 3.

La Fig. 4 ilustra como la presente invención se puede incorporar a artículos retrorreflectantes de lentes encapsuladas. Las características y estructura de láminas retrorreflectantes de lentes encapsuladas son bien conocidas por la técnica. Una mono capa de lentes tal como microesferas de vidrio se inserta parcialmente en una capa de aglutinante, con las películas selladas a la capa de aglutinante de tal modo que las lentes están encapsuladas en celdas selladas herméticamente. En la realización ilustrada, las microesferas de vidrio 31 se

incrustan en la capa de aglutinante 32. La capa inferior 23 se sella a la capa de aglutinante para sellar herméticamente las lentes. Las lentes ilustradas 31 tienen sus propias superficies reflectantes 33 para proporcionar reflexión de acuerdo con el modelo indicado con flechas para la trayectoria de la luz que se ilustra en la Fig. 4.

5 Un artículo fluorescente de acuerdo con la invención incorpora matrices poliméricas múltiples. Un colorante fluorescente se incluye en una o ambas de la capa superior y capa inferior. Preferiblemente, un colorante fluorescente se incluye en una matriz polimérica de capa superior 22 y dentro de la matriz polimérica de capa inferior 23. En un artículo típico, el colorante en cada capa separada es diferente. Esto facilita una característica importante de la presente invención al proporcionar una película de múltiples capas que exhibe el color fluorescente necesario para una aplicación particular sin tener lugar físicamente los colorantes en la misma matriz polimérica.

10 La capa superior se forma a partir de policarbonato, encontrado para proporcionar una estabilidad superior del color de fluorescencia.

15 La capa inferior no necesita comunicar una estabilidad superior del color de fluorescencia al laminado y puede ser de un tipo que necesiten protección contra la intemperie en ambientes hostiles. Polímeros preferidos de la capa inferior incluyen un polímero acrílico, poliestireno, poliarilato, poliéster, copolímero estireno-acrilonitrilo, poliuretano y cloruro de polivinilo. Especialmente preferido como capa inferior es un polímero acrílico cuando los elementos microprismáticos se formarán en la capa inferior como se muestra en la Fig. 1.

Los polímeros que incluyen poliarilatos y otros tipos de matrices y los componentes incluidos se discuten con más detalle en nuestras aplicaciones de Patente pendientes U. S. No. de serie 09/710,510 y No. de serie 09/710,560, cada una registrada el 9 de Noviembre, 2000.

20 Otros, componentes generalmente conocidos se pueden incluir en una o ambas capa superior y capa inferior. Estos son absorbentes de UV y componentes HALS. Una o más de una o ambas pueden incluirse en cualquiera de las matrices poliméricas dadas.

25 La matriz polimérica constituye un porcentaje sustancial en peso de las capas. El componente polimérico oscila entre aproximadamente 90 y aproximadamente 99,99 por ciento en peso de la formulación que constituye cada matriz polimérica, preferiblemente entre aproximadamente 95 y aproximadamente 99 por ciento en peso. Cada colorante está presente a un nivel de entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 1,5 por ciento en peso del peso total de cada formulación de la matriz, preferiblemente entre aproximadamente 0,002 y aproximadamente 1,0 por ciento en peso. Cuando está presente, un absorbente de UV se proporciona a unos niveles entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 3 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación de la matriz polimérica. Cuando un componente HALS está presente, estará entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 por ciento en peso, preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 1,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la formulación que forma cada matriz polimérica.

35 Cuando se va a proporcionar una matriz acrílica, se prefiere generalmente que la resina acrílica se formule para minimizar las cantidades de potenciadores del rendimiento tales como modificadores de impacto o lubricantes internos y similares. Cuando tales aditivos están presentes, se debe prestar especial atención a posibles interacciones negativas cuando se selecciona el colorante fluorescente. También se cree que es útil si la cantidad de monómero acrílico presente se minimiza. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, se cree actualmente que tales potenciadores de rendimiento o monómeros residuales pueden impactar negativamente en un colorante fluorescente en una matriz acrílica, de este modo aceleran potencialmente la degradación de la fluorescencia tras la exposición a la luz, sobre todo a la luz UV. Actualmente se cree que este efecto es mayor cuando se combinan con humedad, ciclos térmicos y radiación ultravioleta. El metacrilato de polimetilo es una resina acrílica preferida. Una resina acrílica particular que responde a estos objetivos se vende bajo la denominación comercial "ZKV-001E" de Industrias Cyro. Existen otras resinas, tales como Atoglass PSR-9, disponible en Atofina.

45 Preferiblemente, la coloración se proporciona en cada una de la capa superior y capa inferior por un colorante fluorescente. Los colorantes en este sentido incluyen benzoxantenos, benzotiazinas, perilen imida, tioxantenos, tioíndigos, naftalimidias y cumarinas. Las películas combinadas con colorantes que tienen diferentes propiedades de coloración se ha encontrado que son útiles de acuerdo con la invención para crear un artículo de un color fluorescente que pueda ser adaptado para satisfacer ciertas necesidades reales o aparentes de la industria.

50 Para crear laminados amarillo fluorescente, se ha encontrado que los colorantes del tipo benzotiazina y del tipo benzoxanteno son particularmente adecuados para la inclusión dentro del componente de la capa superior de acuerdo con la presente invención. Colorantes particularmente preferidos para la capa superior son colorantes amarillo-verde fluorescentes. Están incluidos aquellos disponibles bajo los nombres comerciales "Huron Yellow" y "Lumofast Yellow" de DayGlo Color Corporation. Están incluidos "Huron Yellow D-417" y "Luumofast Yellow D-150".
55 Pueden existir múltiples versiones. Cuando se incluyen dentro de la matriz polimérica de una capa superior de acuerdo con la invención, tal colorante da una excelente luminosidad diurna. Se puede utilizar en un intervalo de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1,5 por ciento en peso, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,03 y aproximadamente 1,3 por ciento en peso, en base al peso total de la formulación de la

matriz. El peso de la carga del colorante fluorescente dependerá del espesor de la lámina y de la intensidad del color deseada para un particular uso final. Por ejemplo, los artículos retrorreflectantes generalmente requieren que este colorante fluorescente tenga la transparencia suficiente para que la función retrorreflectante del artículo no sea significativamente dañada.

5 Otra clase de colorantes que encuentra particular aplicación en los artículos presentes son colorantes de perileno imida. Se ha encontrado que coloración y cromaticidad fluorescente muy útil se proporciona dentro del contexto de artículos de múltiples capas cuando se usa colorantes de perileno imida disponibles en BASF bajo el nombre comercial de "Lumogen". Ejemplos incluyen "Lumogen F Orange 240" y "Lumogen F Red 300". La combinación de
10 da como resultado unos valores de coloración y cromaticidad que entran dentro de los estándares de la industria para láminas amarillo fluorescente.

Otros ejemplos de colorantes para la capa inferior pueden incluir otras coloraciones naranja y/o rojo fluorescente. Un colorante de tioxanteno naranja es Marigold Orange D-315, disponible en DayGlo Color Corporation. Colores distintos del amarillo fluorescente se pueden lograr con diferentes adaptaciones del color. Por ejemplo, amarillo
15 verde se puede lograr con benzoxanteno "Lumofast Yellow D-150" de DayGlo en la capa superior y el colorante de benzotiazina "Huron Yellow D-417" de DayGlo en la capa inferior. Otro colorante es "Lumogen F Yellow 170" de BASF. También se pueden utilizar colorantes azul y verde fluorescentes.

Se cree que la inclusión de absorbentes de UV en las capas puede retrasar o prevenir la degradación del componente colorante fluorescente. Particularmente, se cree que benzotriazoles, benzofenonas y oxalanilidas son
20 absorbentes adecuados de UV que pueden retrasar la decoloración de los colorantes fluorescentes y mejorar la durabilidad de la fluorescencia.

Los benzotriazoles absorbentes de UV son valiosos dentro de los sistemas de matrices de policarbonato coloreados fluorescentes, particularmente en la capa superior de los presentes artículos de múltiples capas. Los absorbentes de UV que muestran una buena compatibilidad con colorantes de benzotiazina son útiles cuando tales colorantes se
25 incorporan dentro de una capa de la matriz polimérica. Ejemplos de benzotriazoles absorbentes de luz UV disponibles incluyen 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-hexiletil)fenol, vendido bajo el nombre comercial de "Tinuvin 234" por Ciba-Geigy; y 2-(4,6-difenil-1,3,5-triacina-2-il)-5-(hexil)oxifenol vendido comercialmente por Ciba-Geigy como "Tinuvin 1577".

Ejemplos de benzofenonas absorbentes de luz UV disponibles comercialmente incluyen 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona comercialmente disponible en Great Lakes Chemical Corporation bajo el nombre comercial
30 "Lowilite 22", 2,2-dihidroxi-4,4-dimetoxibenzofenona disponible bajo el nombre comercial "Uvinul 3049" de BASF; y 2,2',2,4'-tetrahydrobenzofenona disponible bajo el nombre comercial "Uvinul 3050" de BASF. Se ha encontrado que este tipo de benzofenonas absorbentes de UV son particularmente útiles para matrices acrílicas coloreadas fluorescentes.

Un ejemplo de oxalanilida absorbente de UV es 2-etil, 2'-etoxi-oxalanilida vendida bajo el nombre comercial
35 "Sanduvor VSU" por Clariant. Otras oxalanilidas absorbentes de UV están disponibles. Personas expertas en la técnica reconocerán que existen otros muchos absorbentes de la luz UV y pueden ser adecuados para su uso en la presente invención.

En general, se ha encontrado que aminas impedidas estabilizantes de la luz (HALS) son útiles para retrasar la decoloración de los colorantes fluorescentes. Compuestos HALS oligoméricos o poliméricos que tienen pesos
40 moleculares de aproximadamente 1500 y mayores proporcionan mejoras en la durabilidad de la fluorescencia. Una combinación de un absorbente UV y un compuesto HALS ayuda generalmente a evitar una mayor pérdida del color y aumenta la durabilidad del color. Compuestos HALS particularmente adecuados son compuestos oligoméricos de aminas impedidas de Great Lakes Chemical bajo el nombre comercial "Lowilite 62", o "Tinuvin 622" disponibles en
45 Ciba-Geigy.

Los compuestos HALS incluyen: polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol disponible comercialmente en Ciba Specialty Additives como "Tinuvin 622"; poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametil butil)amino]-s-triacin-2,4-diil]][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexamitilen[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] disponible
50 comercialmente en Ciba Specialty Additives bajo el nombre comercial Chimassorb 944; "Tinuvin 791" que está disponible en Ciba Specialty Additives y es una mezcla de poli[[6-1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triacina-2,4-diil]] [[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino]] y bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato; y "Hostavin N30" disponible en Clariant. Esos expertos en la técnica reconocerán que existen muchas otras aminas impedidas estabilizadoras de la luz y pueden ser adecuadas para su uso en la presente invención.

Cuando se proporciona, la capa de cubierta o la tapa proporciona un apantallamiento UV para prevenir la degradación polimérica del policarbonato cuando ésta comprende la capa superior. Esto incluye tintineo, iniciación,
55 agrietamiento o amarillamiento del polímero en sí mismo retardado. La capa de cubierta o la tapa pueden además mejorar la durabilidad de la fluorescencia de los artículos proporcionando una capa de apantallamiento de la luz ultravioleta que tiene un compuesto o compuestos absorbentes de luz ultravioleta incorporados en esta capa.

Alternativamente, la capa de cubierta o la tapa pueden incluir un polímero que es en sí mismo un absorbente de luz ultravioleta. Una matriz de poliarilato es adecuada en este aspecto como se hizo referencia anteriormente.

La invención proporciona artículos fluorescentes duraderos con los colores deseados. En la disposición preferida, dos películas fluorescentes coloreadas crean un artículo fluorescente duradero. Cada una de las películas contiene un colorante fluorescente y aditivos UV dentro de la matriz polimérica. La capa superior es una película fluorescente coloreada que tiene una estabilidad superior del color de fluorescencia, y la capa inferior es una película fluorescente coloreada de cualquier tipo satisfactorio. Cuando se unen, logran el color fluorescente deseado. Cada color por sí solo no necesita proporcionar la coloración fluorescente requerida. Una de las razones por las que la estabilidad fluorescente de la capa inferior no necesita ser tan fuerte como la de la capa superior es que la película de color fluorescente de la capa superior actúa por sí misma para cribar la luz UV dañina y una cantidad significativa de luz visible como se muestra en la Fig. 7 y Fig. 17.

Con los colorantes respectivos dentro de las matrices poliméricas separadas, cualquier interacción negativa que por otra parte sería esperada debido a la mezcla de los dos colorantes juntos es eliminada. La combinación de la capa superior y la capa inferior de acuerdo con la invención proporciona un artículo fluorescente más estable a la luz con un color, tal como el amarillo fluorescente, que puede ser adaptado para cambiar los colores fluorescentes disponibles en las fábricas de colorantes. Cada película única sola no puede lograr estas propiedades.

Cuando la lámina retrorreflectante amarillo fluorescente es requerida para usos particulares, tales como para una autopista muy visible o señales de advertencia, una realización preferida combina dos capas, ninguna de las cuales sería apropiada por sí sola para proporcionar este tipo de señal. En esta disposición preferida, la capa superior es un policarbonato o una matriz acrílica que tiene un colorante de benzotiazina o de benzoxanteno, y la capa inferior es una matriz acrílica que tiene un colorante de perileno imida. Cuando se unen como un artículo único, se proporciona un artículo de señalización altamente duradero y adecuadamente coloreado con la cromaticidad necesaria.

Una de las ventajas de la utilización de policarbonato como la capa superior para el laminado amarillo fluorescente es que mejora la resistencia total al impacto del artículo cuando el acrílico se utiliza como capa inferior. Los polímeros acrílicos son polímeros normalmente frágiles con pequeña resistencia al impacto. Por otro lado, los polímeros de policarbonato son polímeros muy fuertes con elevado grado de resistencia al impacto. Mediante el uso del policarbonato como capa superior, un mayor grado de resistencia a la fuerza y al impacto se imparte al laminado fluorescente resultante.

Además, cuando la presente invención se utiliza para crear una lámina microprismática fluorescente como se representa en la Fig. 1, una ventaja de utilizar un polímero acrílico como la capa inferior es que los polímeros acrílicos tienen una menor temperatura de transición vítrea que otros polímeros, tales como policarbonato. Por lo tanto, los elementos microprismáticos pueden formarse más fácilmente en la capa inferior acrílica.

Los espesores de la capa superior 22, de la capa inferior 23, y de la capa de cubierta 25 (cuando se proporciona) pueden variar algo dependiendo del artículo particular que se va a preparar.

Generalmente, la capa superior tendrá un espesor de entre aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,5 mm (2 mils a 20 mils), más generalmente entre aproximadamente 0,075 mm a aproximadamente 0,25 mm (3 mils a 10 mils). Una típica capa inferior tendrá un espesor de entre aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,5 mm (2 mils a 20 mils), más generalmente entre aproximadamente 0,075 mm a aproximadamente 0,25 mm (3 mils a 10 mils). Cuando se incluye una capa de cubierta, su espesor oscila entre aproximadamente 0,025 mm y aproximadamente 0,25 mm (1 mil a 10 mils), más generalmente entre aproximadamente 0,05 mm a aproximadamente 0,125 mm (2 mils a 5 mils), y más generalmente entre aproximadamente 0,05 mm y aproximadamente 0,100 mm (aproximadamente 2 mils a aproximadamente 4 mils).

Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines de ilustración y explicación. Las películas utilizadas en estos ejemplos se hicieron utilizando una extrusora killion de laboratorio de un solo tornillo con tres zonas de calentamiento o con el uso de un mezclador Brabender. En la configuración de la extrusora de un solo tornillo, una mezcla de resinas de los polímeros indicados, el colorante indicado y otros aditivos tales como el estabilizador de la luz UV y/o HALS fueron extruídos en una película de aproximadamente 0,15 mm (6 mils) de espesor. Como ejemplo, para una película de matriz acrílica, la configuración de las zonas de temperatura fueron a 490 °F, 460 °F y 440 °F. Para la película de policarbonato, la configuración de las zonas de temperatura generalmente fueron 530 °F, 540 °C y 550 °F. La velocidad del tornillo de extrusión fue 27 rpm. Cuando se usó el mezclador, el equipo fue un C. W. Brabender Plasti-Corder Prep-Mixer. El material se combinó mediante una mezcla de resinas de polímero en estado fundido y otros componentes y después se convirtió en películas de aproximadamente 0,150 mm (6 mils) usando una prensa de placa calentada. Las temperaturas de la mezcla estaban entre 230 °C y 270 °C, dependiendo de la resina polimérica particular, y la velocidad de mezcla fue 100 rpm para un tiempo de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6 minutos. Las diferentes películas preparadas de este modo fueron laminadas juntas a aproximadamente 185 °C usando un Hot Roll Laminator M de Cheminstruments.

Ejemplo 1, no de acuerdo con la invención

- 5 Una película de capa superior de una matriz de metacrilato de polimetilo se preparó mezclando una resina acrílica (Acrylite Plus ZK-V-001E, denominación comercial de Cyro), 0,8 por ciento en peso del colorante fluorescente de benzoxanteno (Lumofast Yellow 3G, denominación comercial de DayGlo), junto con 1,0 por ciento en peso del absorbente de UV (Lowilite 22, denominación comercial de Great Lakes Chemical), y 0,5 por ciento en peso de HALS (Lowilite 62, denominación comercial de Great Lakes Chemical). Esta capa única PMMA se designó como Muestra 1-1.
- 10 Una película de capa inferior de una matriz de policarbonato se hizo mezclando una resina de policarbonato (Calibre 303EP, denominación de Dow Chemical) con 0,06 por ciento en peso del colorante fluorescente de benzotiazina (Huron Yellow D-417, denominación comercial de DayGlo). Esta película única de policarbonato se designó como Muestra 1-2-1. La Muestra 1-2-2 fue una película múltiple de la Muestra 1-1 laminada en la Muestra 1-2-1.
- Otra película de capa inferior PC se preparó desde la misma resina de policarbonato como en la Muestra 1-2-1, junto con 0,05 por ciento en peso del colorante Huron Yellow D-417, y 1,5 por ciento en peso del absorbente de UV (Tinuvín 1577, una denominación comercial de Ciba Geigy). Ésta se designó como Muestra 1-3-1. La Muestra 1-3-2 fue una película de múltiples capas de la Muestra 1-1 laminada en la Muestra 1-3-1.
- 15 Una lámina adicional de capa inferior PC se preparó utilizando la misma resina de policarbonato, esta vez combinada con 0,05 por ciento en peso del colorante fluorescente Huron Yellow D-417, 1 por ciento en peso del absorbente de UV Tinuvín 1577, y 0,3 por ciento en peso del componente HALS (Tinuvín 622, una denominación comercial de Ciba Geigy). Esta fue la Muestra 1-4-1. La Muestra 1-4-2 fue la Muestra 1-1 de la película PMMA laminada en esta película de la Muestra 1-4-1.
- 20 Se preparó otra película de capa inferior PC. Ésta estaba compuesta de resina de policarbonato (Calibre-302, una denominación comercial de Dow Chemical), 0,08 por ciento en peso de Huron Yellow D-417, y 0,3 por ciento en peso del componente HALS (Tinuvín 622). Ésta fue la Muestra 1-5-1. La Muestra 1-5-2 fue una laminación de la película de la Muestra 1-1 en la película de la Muestra 1-5-1.
- 25 Cada una de las cinco películas individuales identificadas arriba y cada una de las cuatro películas laminadas de dos capas se sometieron a pruebas de desgaste aceleradas. Cada muestra fue colocada en un acelerador Xenon Arc "Weather-O-Meter", y la cantidad de decoloración se monitorizó mediante medidas de rutina del color en un colorímetro HunerLab LS-6000. El instrumento utilizó una fuente de luz D65, observador 2º y configuración geométrica 0/45, y todas las medidas del color se registraron en términos del Sistema Colorimétrico Estándar CIE 1931. Para determinar el grado de decoloración y los cambios de color, se determinó el ΔE^* del grado del cambio de color frente al tiempo de desgaste artificial. Un pequeño valor del ΔE^* del cambio de color, tal como un cambio de aproximadamente 2 o 3 unidades de ΔE^* apenas es detectable para el ojo humano. La metodología de ensayo utilizada para el desgaste por arco de Xenon se esboza en ASTM G26-90, Sección 1.3.1. Se utilizaron filtros internos y externos de borosilicato, y el nivel de irradiación se estableció en 0,35W/m² a 340 nm.
- 30 Los resultados se registraron con respecto a la diferencia de color CIELAB, midiendo ΔE^* . Los valores de ΔE^* a tres tiempos diferentes de desgaste acelerado, es decir 500 horas, 1.000 horas y 1.500 horas, se determinaron para películas monocapa y de dos capas. Estos datos se recogen en la Tabla 1.
- 35

Tabla 1

Muestra	Estructura de la película	ΔE^* de las muestras expuestas al periodo de tiempo indicado (horas)		
		500	1.000	1.500
1-1	Película única PMMA	23,04	21,45	21,63
1-2-1	Película única PC	9,89	12,26	11,96
1-2-2	Dos capas PMMA/PC	3,36	2,48	4,89
1-3-1	Película única PC	8,04	10,74	12,64
1-3-2	Dos capas PMMA/PC	4,51	3,90	6,89
1-4-1	Película única PC	5,27	8,76	5,62
1-4-2	Dos capas PMMA/PC	5,03	4,05	7,84
1-5-1	Película única PC	4,54	11,48	11,47
1-5-2	Dos capas PMMA/PC	2,77	3,00	3,99

Los datos de la Tabla 1 muestran que grandes cambios de color estaban indicados para los componentes de una película única. Las películas de dos capas mostraron mayor durabilidad de las propiedades fluorescentes cuando se compararon con las películas de una única capa individual. Esto se puede ver en la Fig. 8, que representa los valores de ΔE^* frente al tiempo de desgaste acelerado para una película única PC 1-2-1 y para la película de dos capas PMMA/PC 1-2-2. El mismo tipo de gráfico se proporciona en la Fig. 9 para una película única PC 1-3-1 y cuatro películas de dos capas PMMA/PC 1-3-2. La Fig. 10 representa los datos de la Tabla 1 para una película única PC 1-4-1 y para una película de dos capas PMMA/PC 1-4-2. La Fig. 11 representa los datos de desgaste para una película PC única 1-5-1 y para la película de dos capas PMMA/PC 1-5-2, siendo minimizado el desgaste para esta película de dos capas. Estos datos demuestran la durabilidad de la fluorescencia y el color que son sustancialmente mejorados cuando se usa el enfoque de película de múltiples capas en comparación con los valores de ΔE^* de la estructura de película múltiple para los componentes de película de una única capa.

Ejemplo 2, no de acuerdo con la invención

Una matriz de película de una única capa de metacrilato de polimetilo se preparó por combinación de una resina acrílica, es decir Acrylite Plus ZK-V-001E, una denominación comercial de Cyro, que tiene incorporada en la misma 0,8 por ciento en peso del colorante fluorescente Lumofast Yellow 3G de DayGlo. Ésta se designó como Muestra 2-1. Una matriz de película única de policarbonato se preparó a partir de gránulos Calibre 303EP de Dow Chemical con 0,05 por ciento en peso del colorante fluorescente Huron Yellow D-417 y 1,5 por ciento en peso del absorbente de UV Tinuvin 1577. Ésta se designó como Muestra 2-2. La Muestra 2-3 era una película de dos capas PMMA/PC de la Muestra 2-1 laminada en la Muestra 2-2.

Se realizaron pruebas para determinar la cromaticidad y "Y%" para estas tres muestras de película. Éstas se muestran en la Tabla II.

Tabla II

Muestra	Estructura de la película	x	y	Y%
2-1	película única PMMA	0,3706	0,5034	94,15
2-2	película única PC	0,4220	0,5050	82,53
2-3	dos capas PMMA/PC	0,4152	0,5254	89,62

Las coordenadas de la cromaticidad del color CIE "x" e "y" son útiles para comparar estas películas con un color estándar utilizado y conocido por la técnica. Se pueden comparar con los de un objetivo amarillo verde fluorescente el cual cumple los requisitos de cromaticidad de la industria. Estas coordenadas de color para el amarillo verde fluorescente son: (0,387, 0,610), (0,460, 0,540), (0,421, 0,485) y (0,368, 0,539).

La Fig. 5 proporciona un gráfico de la caja de color amarillo verde fluorescente requerido por la industria, como se define por estas coordenadas de color "x" e "y" señaladas anteriormente. Las películas que exhiben unas coordenadas de cromaticidad ("x" e "y") dentro de esta caja definida se puede considerar que son generalmente aceptables.

La coordenada "Y%" está en una tercera dimensión, que se puede visualizar como proyectándose por encima de las dos dimensiones de la caja bidimensional de la Fig. 5. Generalmente, un mayor "Y%" indica un mayor grado de fluorescencia y por tanto una mayor deseabilidad en el contexto actual. El valor de "Y%" es un factor de luminancia total. Es una medida estándar de la cantidad de luz (potencia radiante electromagnética que es visualmente detectable por el observador humano normal) radiante desde la superficie ponderada por la eficiencia del ojo para convertir la luz a sensación luminosa. Se define como la relación de la luminancia total de una muestra y la de un difusor perfecto iluminado y visto bajo las mismas condiciones.

En la Fig. 5, está claro que la película única de PMMA no entró dentro de las coordenadas "x" e "y" de la caja de color amarillo verde fluorescente, y la película única PC coincidió en el límite de de las coordenadas de la caja. Sorprendentemente, la película de dos capas hecha de estas dos películas que tienen inaceptables o ligeramente aceptables las coordenadas "x" e "y" proporcionaron una película de dos capas que está mucho más cómodamente dentro de las coordenadas objetivo "x" e "y". Es de interés que el valor de "x" no es solamente un promedio de los valores de "x" de las dos películas a partir de las que se ha hecho. Incluso más sorprendente, el valor de "y" es más alto que para solo una película única, que es crítica para mantener el color dentro de la caja de color requerido durante el desgaste. Por ejemplo, en el caso de una película única PC, un pequeño cambio de color a la intemperie pondrá el color de esta película fuera de la caja de color requerido.

En lo concerniente al parámetro "Y%", la película de dos capas proporciona un sombreado amarillo verde fluorescente con valores favorables. Se observa que el "Y%" de la película de dos capas es mayor que el promedio de los dos valores de "Y%" para las películas individuales.

Ejemplo 3, no de acuerdo con la invención

5 Las películas del Ejemplo 2 se convirtieron en láminas retrorreflectantes de señales de carretera mediante el uso de la bien conocida técnica de realzado para proporcionar una estructura como se muestra generalmente en la Fig. 1. Para este proceso de realzado, una pluralidad de elementos microprismáticos de esquina de cubo se formaron directamente en la superficie trasera de la película fluorescente. Después, una lámina retrorreflectante terminada se hizo uniendo una película de respaldo blanco a la película realzada en un estándar de repetición celular.

10 Las coordenadas del color ("x" e "y") y los valores del factor de luminancia ("Y%") de la lámina retrorreflectante terminada se muestran en la Tabla III. Para la comparación de los propósitos, también se muestran los valores de "x", "y" e "Y%" de los productos comerciales amarillo verde fluorescente. Especialmente interesante en este aspecto es el valor de "Y%" para el producto de dos capas coloreadas PMMA/PC. Su "Y%" es más alto que cualquiera de las películas coloreadas que los contienen, y está más próximo al de los productos comerciales que al de las películas individuales.

Tabla III

Tipo de lámina retrorreflectante	x	y	Y%
Avery Dennison T-7513 Amarillo verde Fluorescente	0,4076	0,5641	92,94
3M 3983 Amarillo verde Fluorescente	0,4069	0,5704	95,28
pélicula única coloreada PMMA	0,3404	0,5260	85,95
pélicula única coloreada PC	0,4302	0,5417	83,9
dos capas coloreada PMMA/PC	0,4067	0,5433	89,75

15 Los valores de "x" e "y" de la Tabla III se registran en la Fig. 6 y en asociación con la misma caja de color amarillo verde fluorescente estándar de la Fig. 5. Las coordenadas para los productos no comparados son algo diferentes en la Fig. 6 de aquellos para las mismas películas en la Fig. 5. Esto ilustra un cambio esperado entre las coordenadas mostradas por las películas de partida y por aquellas convertidas en láminas retrorreflectantes de señales de carretera. Como puede observarse a partir de la Tabla III y de la Fig. 6, el producto de dos capas coloreadas de acuerdo con la invención tiene una cromaticidad y unos valores de "Y%" que están próximos a los de los productos existentes, que se pueden considerar como estándares para intentar conseguirlos en este tipo de producto. Ninguno de los productos de capa única a partir de los que se hace el producto de dos capas son adecuados por sí mismos para lograr una lámina retrorreflectante amarilla verde fluorescente con el color y coordenadas "Y%" deseadas. La cromaticidad de las láminas retrorreflectantes hechas desde cualquiera de estas capas únicas PMMA amarillo verde fluorescentes o capas PC está muy lejos de aquella de los productos existentes que proporcionan el objetivo deseado para este artículo.

Ejemplo 4, no de acuerdo con la invención

30 Dos películas de capa única se prepararon con el mismo colorante fluorescente, es decir 0,06 por ciento en peso de Huron Yellow D-417. Una de las matrices poliméricas fue un policarbonato, Calibre 303-EP, mientras el otro polímero fue una matriz acrílica hecha de Cyro Acrylite Plus ZK-V-001E. El metacrilato de polimetilo coloreado mostró decoloración excesivo después de solo 200 horas de desgaste acelerado, siendo el ΔE^* 36,70, lo que indica que la estabilidad a la luz del colorante fluorescente en la matriz acrílica anfitriona era muy escasa. Contrario a este resultado, el mismo colorante de benzotiazina mostró mucha mejor estabilidad a la luz en la resina de policarbonato, lo que indica que es un anfitrión adecuado para este colorante fluorescente. A las 200 horas del envejecimiento acelerado, el ΔE^* era solo 2,55. A las 500 horas, era 9,89 y a las 1.000 horas, el ΔE^* era 12,26 para la película de policarbonato.

Ejemplo 5, no de acuerdo con la invención

40 Se preparó una película de metacrilato de polimetilo de 0,15 mm (6 mils) de espesor. Contenía 0,8 por ciento en peso del colorante Lumofast Yellow 3G, 1,0 por ciento en peso del absorbente de UV Lowilite 22, y 0,5 por ciento en peso del componente HALS Lowilite 62. Se registraron los datos de transmisión de la luz. Se registraron en la Fig. 7 como una curva de transmisión de luz. Se observa que casi toda la luz por debajo de 460 nm fue bloqueada por la película debido a la presencia del colorante y el absorbente de UV. Este ejemplo indica que la película PMMA amarillo verde fluorescente es un fuerte apantallamiento de la luz para otras películas coloreadas fluorescentes, ilustrando su eficacia como una capa superior de acuerdo con la invención.

45 Ejemplo 6, no de acuerdo con la invención

Una película de capa superior amarillo verde fluorescente se preparó con la misma formulación que la Muestra 1-1 en el Ejemplo 1. Esta película de metacrilato de polimetilo se designó como Muestra 4-1. Una película de capa inferior PMMA naranja fluorescente se hizo mezclando granulos de resina acrílica (Atohaas VO-45, una denominación comercial de Atohaas) con un colorante de tioxanteno naranja fluorescente, es decir 0,25 por ciento en peso de Marigold Orange D-315, una denominación comercial de DayGlo, 1 por ciento en peso del absorbente de UV Tinuvin 234 y 0,5 por ciento en peso del absorbente de UV Tinuvin T-144. Ésta se designó como Muestra 4-2-1. Un artículo de dos capas se preparó laminando la película de la Muestra 4-1 en una película de la Muestra 4-2-1. Ésta se designó como Muestra 4-2-2. Otra película de capa inferior naranja fluorescente se preparó en una matriz PMMA. La resina acrílica fue Plexiglas PSR-9, una denominación comercial de Atofina, con colorantes de perileno imida fluorescentes de BASF, es decir 0,2 por ciento en peso de Lumogen F Orange 240 y 0,025 por ciento en peso de Lumogen F Red 300. Ésta se designó como Muestra 4-3-1. Una película de dos capas se preparó laminando la capa superior de la Muestra 4-1 en la capa inferior de la Muestra 4-3-1. Ésta se designó como Muestra 4-3-2.

Cada una de las tres películas de capa única y ambos artículos de dos capas se sometieron a envejecimiento acelerado generalmente de acuerdo con el Ejemplo 1. Los resultados se recogen en la Tabla IV.

Tabla IV

Muestra	Estructura de la película	ΔE^* de las muestras expuestas al periodo de tiempo indicado (horas)		
		500	1.000	1.500
4-1	Película única PMMA FYG	23,04	21,45	21,63
4-2-1	Película única VO-45 FO	25,4	31,32	36,94
4-2-2	Dos capas PMMA FYG/ VO-45 FO	10,06	22,33	24,38
4-3-1	Película única PSR-9 FO	5,79	11,82	25,75
4-3-2	Dos capas PMMA FYG/ PSR-9 FO	3,23	2,51	6,71

El ΔE^* generado del ensayo de desgaste por arco de Xenon de la película PMMA FYG de capa única dio escasos resultados sustancialmente consistentes. La Muestra de capa única 4-2-1 fue consistentemente escasa, y la Muestra de capa única 4-3-1 no resistió el desgaste a tiempo prolongado. Sin embargo, ambos artículos de dos capas dieron mejores resultados, siendo la Muestra 4-3-2 particularmente efectiva. La Fig. 12 representa los resultados de la Tabla IV para las dos muestras que contienen la película VO-45 FO. La Fig. 13 representa estos resultados para los artículos que contienen la película PSR-9 FO.

Ejemplo 7, no de acuerdo con la invención

Los resultados del desgaste acelerado utilizando desgaste acelerado QUV se realizó en dos estructuras diferentes de película de dos capas. QUV es un ensayo de desgaste acelerado en el que las muestras de polímero se exponen bajo luz UV. Las lámparas de luz utilizadas en el ensayo emiten luz a 340 nm. Las condiciones utilizadas se basaron en la norma ASTM G 53-88.

Una de las estructuras de película fue un artículo de dos capas PMMA/PC, es decir la Muestra 1-3-2 del Ejemplo 1. La otra fue la Muestra 4-3-2 del Ejemplo 6, un artículo de dos capas PMMA FYG/PSR-9 FO. Los resultados del desgaste fueron muy buenos. La Muestra 1-3-2 dio una lectura de ΔE^* de 0,83 a 200 horas de tiempo de exposición acelerado, una lectura de ΔE^* de 1,63 a 1.500 horas, y una lectura de ΔE^* de 3,23 a 3.000 horas. Para el artículo de la Muestra 4-3-2, la lectura de ΔE^* a 200 horas fue 1,27. A 1.500 horas, la lectura de ΔE^* fue 3,8, y a 3.000 horas, la lectura de ΔE^* fue 3,56. Todas éstas indican una durabilidad excelente a la exposición a la luz.

Ejemplo 8, no de acuerdo con la invención

Se prepara una lámina amarilla fluorescente que tiene una película de múltiples capas. La capa superior es una matriz acrílica hecha de Acrylite Plus ZK-V-001E de Cyro, 0,8 por ciento en peso de Lumofast Yellow 3G de DayGlo, 1 por ciento en peso de un absorbente de UV, y 0,5 por ciento en peso de un componente HALS. La capa inferior es una matriz acrílica hecha de Acrylite Plus Exp-140 de Cyro y 0,3 por ciento en peso de Lumogen F Orange 240 (un colorante de perileno de BASF). Absorbentes de UV, si se desea, se añaden, seleccionados de Lowilite 22, Tinuvin 234, y Tinuvin P. Un componente HALS, seleccionado de Lowilite 62 y Tinuvin 770, también se puede añadir si fuese necesario.

Ejemplo 9, no de acuerdo con la invención

Se prepara otra lámina amarilla fluorescente que tiene una película de múltiples capas. La capa superior es una matriz acrílica hecha de Acrylite Plus EXP-140 de Cyro, y 0,16 por ciento en peso de Lumogen F Orange 240 de BASF. La capa inferior es una matriz acrílica hecha de Acrylite Plus EXP-140 y 0,3 por ciento en peso de Lumogen F Yellow de BASF. Los absorbentes de UV, si se desean, se añaden, seleccionados de Tinuvin 234, Tinuvin P, Uvinul 3049, y Lowilite 22. Un componente HALS, generalmente Lowilite 22, Tinuvin 770, y Tinuvin 622 también se puede añadir si fuese necesario.

Ejemplo 10, no de acuerdo con la invención

Se prepara una lámina amarillo verde fluorescente que tiene una película de múltiples capas. La capa superior es una matriz de una mezcla polimérica que contiene poliariolato hecho de U-Polymer U-6000 de Unitika, Japón, y 0,8 por ciento en peso de Lumofast Yellow 3G de DayGlo. No es necesario aditivo de UV. La capa inferior es una matriz de policarbonato hecha de policarbonato y 0,05% de Huron Yellow D 417. No es necesario aditivo de UV.

Ejemplo 11

Se preparó una película amarillo verde fluorescente de la capa superior de una matriz de policarbonato mezclando gránulos de policarbonato (Makrolon 3108, denominación comercial de Bayer), 0,09 por ciento en peso de colorante fluorescente de benzotiazina (Huron Yellow D-417, denominación comercial de DayGlo), junto con 1,5 por ciento de benzotriazol absorbente de la luz UV (Tinuvin 1577, denominación comercial de Geigy). Este PC de una sola capa se designó como Muestra 5-1. La película de la capa inferior de metacrilato de polimetilo naranja fluorescente se preparó mezclando una resina acrílica (PSR-9, denominación comercial de Autofina) con 0,175 por ciento en peso de colorante de perileno imida fluorescente (Lumogen F Orange 240, designación comercial de BASF). Esta película única de PMMA se designó como Muestra 5-2-1. La Muestra 5-2-2 fue una película múltiple laminada de la Muestra 5-1 en la muestra 5-2-1.

Otra película de capa inferior PMMA naranja fluorescente se preparó a partir de la misma resina acrílica como en la Muestra 5-2-1, junto con 0,136 por ciento en peso de colorante fluorescente Lumogen F Orange 240, y 0,0025 por ciento en peso de Lumogen F Red 300 (designación comercial de BASF de un colorante de perileno imida). Este se designó como Muestra 5-3-1. La Muestra 5-3-2 fue una lámina de múltiples capas de la muestra 5-1 laminada en la Muestra 5-3-1.

Se realizaron pruebas para determinar la cromaticidad e "Y%" para estas cinco Muestras de película. Estas se muestran en la Tabla V.

Tabla V

Muestra	Estructura de la película	x	y	Y%
5-1	Película única FYG PC	0,4352	0,5205	87,17
5-2-1	Película única FO acrílico	0,4806	0,4183	71,80
5-2-2	Película laminada de las Muestras 5-1 y 5-2-1	0,5118	0,4685	64,35
5-3-1	Película única FO acrílico	0,4822	0,4096	69,52
5-3-2	Película laminada de las Muestras 5-1 y 5-3-1	0,5165	0,4689	63,73

La CIE de las coordenadas de cromaticidad del color "x" e "y" son útiles para comparar estas películas con los colores estándar utilizados y reconocidos en la técnica. Se pueden comparar con los del amarillo fluorescente objetivo que cumplen los requisitos de cromaticidad de la industria. Estas coordenadas de color para el amarillo fluorescente son: (0,479, 0,520), (0,446, 0,483), (0,512, 0,421) y (0,557, 0,442). Las limitaciones de especificación del color están definidas en Final Rule Making of the FHWA July 2002, como se publicó en el Registro General Vol. 67, No. 147, en 49569.

La Fig. 14 proporciona un gráfico de la caja de color amarillo fluorescente requerida de la industria, como se definió para estas coordenadas de color "x" e "y" indicadas anteriormente. Las películas que muestran coordenadas de color ("x" e "y") dentro de esta caja definida se puede considerar que son generalmente aceptables.

La coordenada "Y%" está en una tercera dimensión, que se puede visualizar como proyectándose por encima de las dos dimensiones de la caja de dos dimensiones de la Fig. 14. Normalmente, un mayor "Y%" indica un mayor grado de fluorescencia y por lo tanto una mayor deseabilidad en el contexto actual. El valor de "Y%" es un factor de luminancia total tal como se describió aquí anteriormente.

A partir de la Fig. 14, está claro que una película única PC y películas solo acrílicas no entran dentro de las coordenadas "x" e "y" de la caja de color amarillo fluorescente. Este gráfico también muestra claramente que el color

5 amarillo fluorescente deseado se logró por las dos combinaciones de la película amarillo verdosa fluorescente y la película naranja fluorescente o naranja/rojo fluorescente. Sorprendentemente, ambas películas de dos capas hicieron de estas películas únicas que tienen coordenadas “x” e “y” inaceptables proporcionasen películas de dos capas que están holgadamente dentro de las coordenadas objetivo “x” e “y”. Es de interés que el valor de “x” para cada una no es claramente un promedio de los valores de “x” de las dos películas a partir de las cuales se hizo.

Ejemplo 12, no de acuerdo con la invención

10 Una matriz de una película de una sola capa de metacrilato de polimetilo amarillo verde se preparó por combinación de una resina acrílica, es decir gránulos de una resina PSR-9, que tiene incorporada en la misma 0,6 por ciento en peso de Lumofast Yellow D-150, un colorante fluorescente de benzoxanteno de DayGlo. Esta se designó como Muestra 6-1. Otra película PMMA de la matriz, ésta una película acrílica naranja fluorescente, se preparó a partir de PSR-9 con los colorantes de perileno imida 0,123 por ciento en peso de Lumogen F Orange 240 y 0,005 por ciento en peso de Lumogen F Red 300. Este se designó como Muestra 6-2. La Muestra 6-3 era una película de dos capas PMMA/PMMA de la Muestra 6-1 laminada en la Muestra 6-2.

15 Se realizaron pruebas para determinar la cromaticidad e “Y%” para estas tres Muestras de película. Estas se muestran en la Tabla VI y se trazan en la Fig. 15.

Tabla VI

Muestra	Estructura de la película	Coordenadas de cromaticidad		
		“x”	“y”	Y%
6-1	Película única FYG acrílico	0,3625	0,4926	92,15
6-2	Película única FO acrílico	0,4855	0,4044	66,53
6-3	Película laminada de las Muestras 2-1 y 2-2	0,4951	0,4557	65,55

20 La CIE de las coordenadas de cromaticidad del color “x” e “y” se utiliza para comparar estas películas con los colores estándares indicados en el Ejemplo 12. Está claro a partir de estos datos que cada una de las dos películas únicas de PMMA no entraban dentro de las coordenadas de la caja de color amarillo fluorescente, mientras la combinación de dos películas de estas películas de PMMA entraban claramente dentro de estas coordenadas. Sorprendentemente, el valor de “x” de la película PMMA/PMMA no es claramente un promedio de los valores de “x” de sus películas individuales.

Ejemplo 13

25 Las películas de dos capas del Ejemplo 11 y del Ejemplo 12 se convirtieron en láminas retrorreflectantes de señales de tráfico mediante una bien conocida técnica de relieve para proporcionar una estructura como se muestra generalmente en la Fig. 1. Para este proceso de relieve, una pluralidad de elementos micropismáticos de esquina de cubo se formaron directamente en la superficie posterior de la película de la capa inferior. Después, una lámina retrorreflectante terminada se hizo uniendo una película de soporte blanca a la película en relieve en un patrón celular de repetición.

30 Los valores de las coordenadas de color (“x” e “y”) y del factor de luminancia (“Y%”) de la lámina retrorreflectante terminada se muestran en la Tabla VII y se trazan en la Fig. 16. La Muestra 7-1 es esta lámina retrorreflectante hecha a partir de la película de PC/PMMA de la Muestra 5-2-2. La Muestra 7-2 se hizo a partir de la película de PC/PMMA de la Muestra 5-3-2. La Muestra 7-3 se hizo a partir de la película de la Muestra de PMMA/PMMA.

35 Tabla VII

Muestra	Tipo de lámina retrorreflectante	“x”	“y”	“Y%”
7-1	Película de la lámina retrorreflectante terminada basada en la Muestra 5-2-2	0,5206	0,4718	76,28
7-2	Película de la lámina retrorreflectante terminada basada en la Muestra 5-3-2	0,5280	0,4644	76,29
7-3	Película de la lámina retrorreflectante terminada basada en la Muestra 5-3	0,5205	0,4454	73,00

Los valores de “x” e “y” de la Tabla VII se trazan en la Fig. 16 y están en asociación con los estándares de la industria de la caja de color amarillo fluorescente de la Fig. 14 y Fig. 15. Las coordenadas muestran claramente que se ha logrado la lámina retrorreflectante con el color amarillo fluorescente deseable para cada una de las dos películas retrorreflectantes capeadas de este Ejemplo.

5 Ejemplo 14

Este Ejemplo demuestra la durabilidad de la lámina retrorreflectante amarillo fluorescente preparada de acuerdo con el Ejemplo 13 donde la capa superior es policarbonato amarillo verde fluorescente. La capa inferior fue una película acrílica naranja fluorescente. La Muestra 8-1 es una lámina retrorreflectante de la Muestra 7-2 con una capa de cubierta añadida sobre el policarbonato amarillo verdosa fluorescente. La capa de cubierta utilizada en este Ejemplo fue una película acrílica de 0,075 mm disponible en Mitsubishi Rayon Corp. bajo el nombre comercial de “HBL-002”.

La Muestra 8-1 se sometió a desgaste acelerado. Se llevó a cabo en un arco de xenón acelerado “weather-o-meter” y la cantidad de decoloración se monitorizó mediante mediciones de color de rutina en un colorímetro HunterLab LS-6000, configuración 0/45. Los resultados se registraron con respecto a la medida de la diferencia de color CIELAB ΔE^* , comparando la lectura inicial del color tomada antes del desgaste acelerado y la lectura del color a ciertos tiempos de desgaste.

El ΔE^* presentado es una medida convencional del cambio de color. Cuanto menor sea el ΔE^* , menor será el cambio de color, y mayor la durabilidad. Los resultados de estas pruebas de envejecimiento acelerado se recogen en la Tabla VIII. Los resultados del desgaste en la Tabla VIII muestran que la lámina retrorreflectante fluorescente resultante tiene muy buena durabilidad.

20 Tabla VIII

Muestra	Estructura de la película	ΔE^* de la Muestra expuesta al periodo de tiempo indicado (horas)		
		500	1.000	1.500
8-1	HBL 002/PC/PMMA	4,26	4,07	6,94

Ejemplo 15

Se preparó una película de policarbonato. Contenía un colorante amarillo verde fluorescente. Se registraron los datos de transmisión de la luz. Se trazan en la Fig. 17 como una curva de transmisión de la luz. Se observa que el colorante amarillo verde fluorescente absorbe luz hasta 510 nm. Por lo tanto, protege de la luz UV (definida por el intervalo de 280 nm a 380 nm) y mucha luz visible (definida por el intervalo de 380 nm a 780 nm). Este Ejemplo muestra que la película de capa superior amarillo verde fluorescente es un fuerte protector de la luz para otras películas coloreadas fluorescentes, incluyendo aquellas dentro de la capa inferior, ilustrando de este modo su eficacia como una capa superior de acuerdo con la invención. Esto también indica que la característica ventajosa de apantallamiento adicional de este tipo de capa superior permite la incorporación en la capa inferior de muchos colorantes fluorescentes que de otro modo serían relativamente inestables desde una perspectiva de durabilidad del color.

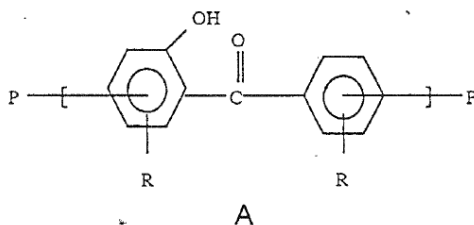
REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:
 - 5 una película fluorescente coloreada de capa inferior que comprende al menos un primer colorante fluorescente dentro de una matriz polimérica de capa inferior, en donde dicha matriz polimérica de capa inferior tiene una estructura polimérica seleccionada del grupo que consiste en una resina acrílica, un poliestireno, un cloruro de polivinilo, un poliéster, un poliarilato, un copolímero de estireno-acrilonitrilo, un poliuretano, y combinaciones y copolímeros de los mismos;
 - 10 una película fluorescente coloreada de capa superior que tiene al menos un segundo colorante fluorescente dentro de una matriz polimérica de capa superior, dicha película fluorescente coloreada de capa superior tiene una estabilidad del color fluorescente mayor que dicha película fluorescente coloreada de capa inferior, en donde dicha matriz polimérica de capa superior tiene una estructura polimérica seleccionada del grupo que consiste en un policarbonato y copolímeros del mismo;
 - 15 el artículo tiene dicha película fluorescente coloreada de capa superior sobre dicha película fluorescente coloreada de capa inferior; y
 - 15 dicho artículo tiene una coloración fluorescente seleccionada diferente de ambas de dicha película fluorescente coloreada de capa inferior y dicha película fluorescente coloreada de capa superior.
2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha coloración fluorescente seleccionada del artículo se selecciona del grupo que consiste en amarillo fluorescente, amarillo verde fluorescente, naranja fluorescente, rojo fluorescente, azul fluorescente y verde fluorescente según lo proporcionado por los colorantes seleccionados del grupo que consiste en benzoxantenos, benzotiazinas, perilenos, perileno imidas, perileno ésteres, tioxantenos, tioíndigos, y combinaciones de los mismos.
3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha coloración fluorescente seleccionada del artículo es amarillo fluorescente.
4. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha coloración fluorescente seleccionada es un amarillo fluorescente que tiene las coordenadas de cromaticidad "x" e "y" que están limitadas por las siguientes coordenadas de cromaticidad "x" e "y": (x=0,479, y=0,520), (x=0,446, y=0,483), (x=0,512, y=0,421) y (x=0,557, y=0,442).
5. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha película fluorescente coloreada de capa superior tiene propiedades de apantallamiento de luz UV y visible.
6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha película fluorescente coloreada de capa superior bloquea sustancialmente la luz que tiene una longitud de onda desde aproximadamente 250 nm a aproximadamente 520 nm.
7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha película fluorescente coloreada de capa superior bloquea sustancialmente la luz que tiene una longitud de onda desde aproximadamente 280 nm a aproximadamente 450 nm.
8. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho segundo colorante fluorescente tiene un factor de luminancia diurno "Y%" mayor que dicho primer colorante.
9. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha película de capa superior es menos frágil que dicha película de capa inferior, y dicho artículo tiene mayor resistencia al impacto que dicha capa inferior.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho artículo incluye elementos retrorreflectantes.
11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicha capa inferior está entre dicha capa superior y dichos elementos retrorreflectantes tal que la luz incidente pasa a través de dicha capa superior, después pasa a dicha capa inferior, después se encuentra con dicho elemento retrorreflectante y se retrorrefleja en dicha película coloreada de capa inferior y pasa a través de dicha película coloreada de capa superior y sale del artículo.
12. El artículo de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dichos elementos retrorreflectantes están formados en dicha capa inferior.
13. El artículo de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dichos elementos retrorreflectantes son elementos microprismáticos.
14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dichos elementos retrorreflectantes están dispuestos para proporcionar una construcción retrorreflectante de lentes encapsuladas.

15. El artículo de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dichos elementos retrorreflectantes están dispuestos para proporcionar una estructura de lentes encerradas.
16. El artículo de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho artículo es una señal que es adecuada para su uso en el exterior durante al menos tres años.
- 5 17. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además una película polimérica de capa de cubierta superpuesta a dicha película fluorescente coloreada de capa superior, y en donde dicho artículo es una señal que es adecuada para uso en el exterior durante al menos tres años, y la película de capa superior y la película de capa inferior se combinan para proporcionar una coloración amarilla dentro de la caja definida por las siguientes coordenadas de cromaticidad "x" e "y": (x=0,479, y=0,520), (x=0,446, y=0,483), (x=0,512, y=0,421) y 10 (x=0,557, y=0,442).
18. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho colorante fluorescente de la capa superior es un colorante de benzoxanteno o un colorante de benzotiazina.
19. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha matriz polimérica de capa inferior es una resina acrílica, el colorante fluorescente de dicha película de capa inferior comprende al menos un colorante de 15 perileno imida, dicha matriz polimérica de capa superior es una resina de policarbonato, y dicho colorante fluorescente de la capa superior comprende al menos un colorante de benzotiazina.
20. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además una película polimérica de capa de cubierta superpuesta a dicha película fluorescente coloreada de capa superior, dicha capa de cubierta se selecciona del grupo que consiste en una resina acrílica, un poliarilato, y combinación de los mismos.
- 20 21. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el artículo tiene un valor de ΔE^* después de la exposición prolongada a las condiciones exteriores que es sustancialmente menor que el de cualquiera de dicha película de capa inferior o de dicha película de capa superior.
22. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho primer colorante fluorescente es diferente de dicho segundo colorante fluorescente.
- 25 23. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha película fluorescente coloreada de capa inferior y dicha película fluorescente coloreada de capa superior son cada una individualmente inadecuadas para satisfacer los requisitos de durabilidad a la luz UV y los estándares de cumplimiento de la coloración para señales en el exterior que tienen dicha coloración fluorescente seleccionada, mientras dichos artículos satisfacen dichos requisitos y estándares.
- 30 24. Un método de fabricación de una lámina retrorreflectante coloreada fluorescente, que comprende:
- combinar una primera resina polimérica y al menos un primer colorante fluorescente en una formulación de la capa inferior, en donde dicha primera resina polimérica se selecciona del grupo que consiste en una resina acrílica, un poliestireno, un cloruro de polivinilo, un poliéster, un poliarilato, un copolímero de estireno-acrilonitrilo, un poliuretano, y combinaciones y copolímeros de los mismos;
- 35 formular una segunda resina polimérica y al menos un segundo colorante fluorescente en una formulación de capa superior, en donde dicha segunda resina polimérica se selecciona del grupo que consiste en un policarbonato y copolímeros del mismo;
- convertir dicha formulación de la capa inferior en una película fluorescente coloreada de capa inferior,
- convertir dicha formulación de capa superior en una película fluorescente coloreada de capa superior, dicha 40 película fluorescente coloreada de capa superior tiene una estabilidad al color fluorescente mayor que dicha película fluorescente coloreada de capa inferior; y
- colocar dicha película fluorescente coloreada de capa superior sobre dicha película fluorescente coloreada de 45 capa inferior para proporcionar una lámina fluorescente de múltiples capas que tiene una coloración fluorescente seleccionada diferente tanto de la película fluorescente coloreada de capa inferior como de la película fluorescente coloreada de capa superior
25. El método de acuerdo con la reivindicación 24, que además incluye la adición de elementos retrorreflectantes en dicha capa inferior de la lámina, o para que dicha película fluorescente coloreada de capa inferior esté entre la capa coloreada de capa superior y los elementos retrorreflectantes.
- 50 26. El método de acuerdo con la reivindicación 24, que además incluye colocar una capa de cubierta polimérica sobre la película coloreada de capa superior tal que dicha película coloreada de capa superior está entre dicha capa de cubierta y dicha película coloreada de capa inferior.

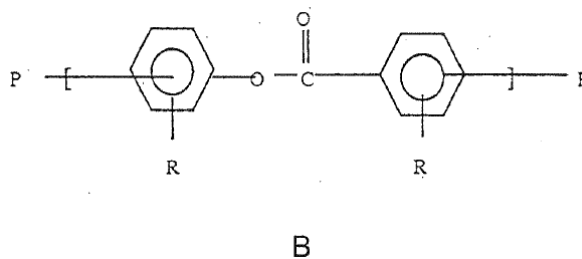
27. El artículo de acuerdo con la reivindicación 20, en donde la película polimérica de capa de cubierta comprende una resina polimérica, dicha resina polimérica comprende al menos un polímero, o una mezcla de los mismos, seleccionada del grupo que consiste en:

(i) polímeros que tienen un esqueleto polimérico que comprende el siguiente resto repetitivo A:



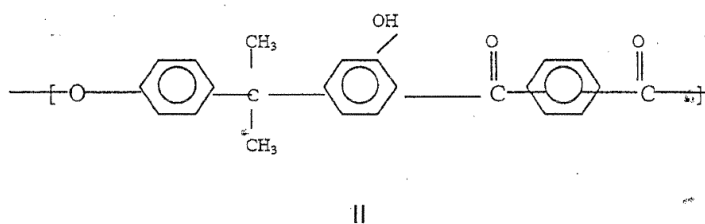
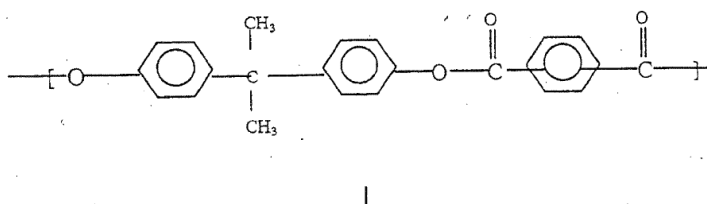
5 en donde R es un sustituyente que no interfiere y P es el resto del polímero; y por lo cual los polímeros son capaces de absorber la luz ultravioleta; y

(ii) polímeros que tienen un esqueleto polimérico que comprende es siguiente resto repetitivo B:



10 en donde R es un sustituyente que no interfiere y P es el resto del polímero; siendo dicho resto B transformable en dicho resto A por reordenamiento por la luz, por lo que dicho polímero que comprende un resto B se puede transformar a un polímero que absorbe la luz ultravioleta que comprende el resto A.

15 28. El artículo de acuerdo con la reivindicación 27, en donde dicha capa de cubierta comprende una resina de poliarilato que comprende al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros de poliarilato que comprenden una o ambas de las siguientes estructuras repetitivas I y II:



29. El artículo de acuerdo con la reivindicación 28, en donde la capa de cubierta comprende una mezcla de poliarilato y al menos un polímero adicional.

FIG. 1

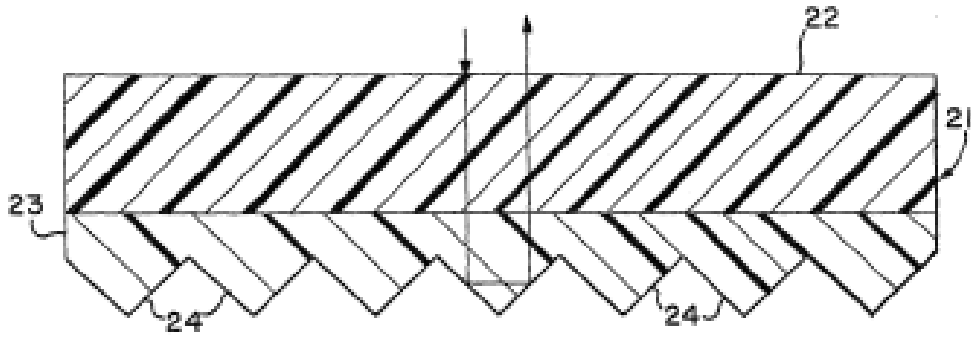


FIG. 1A

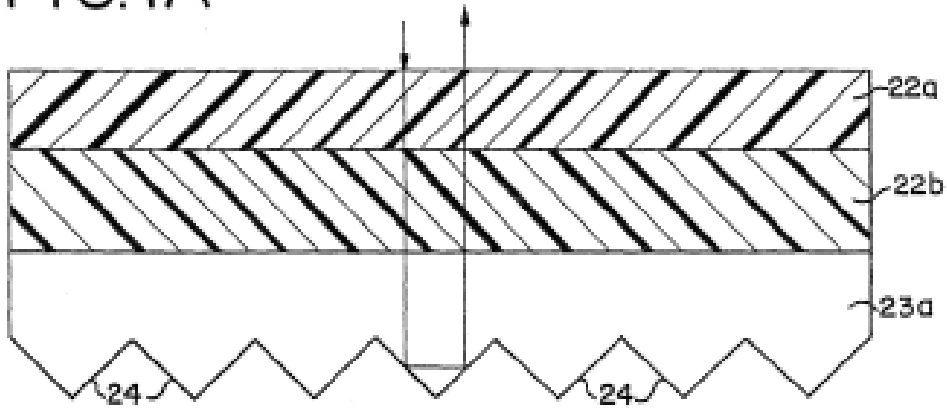


FIG. 2

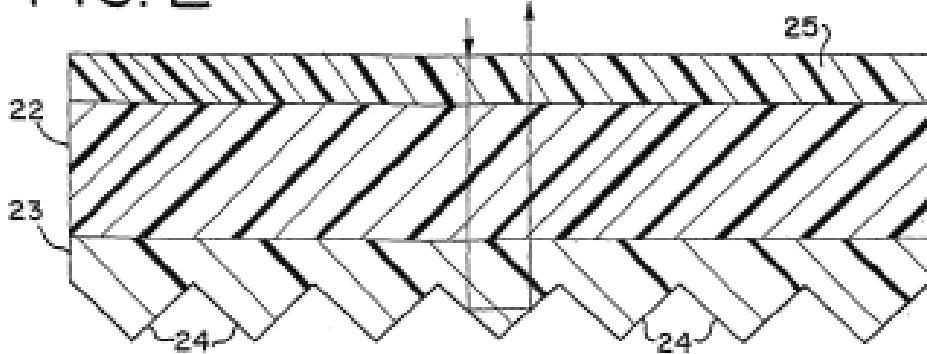


FIG.3

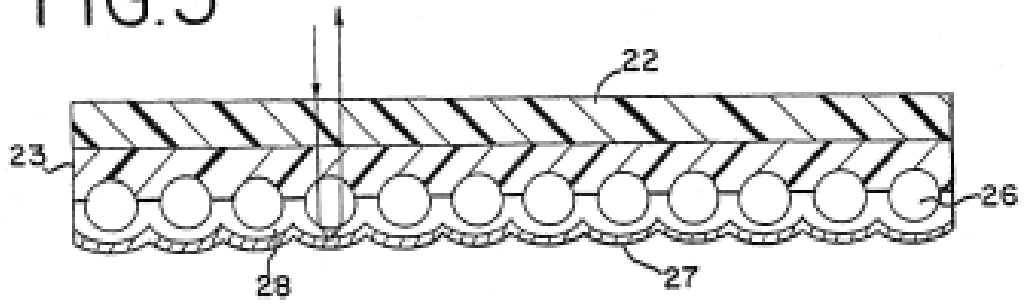


FIG.4

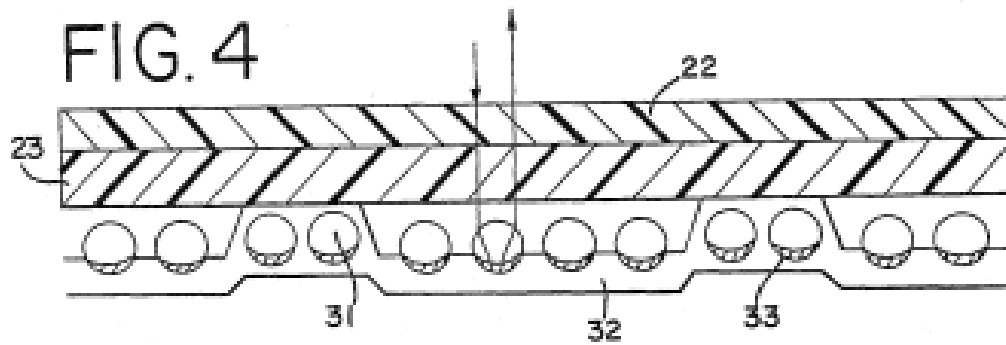


FIG.5

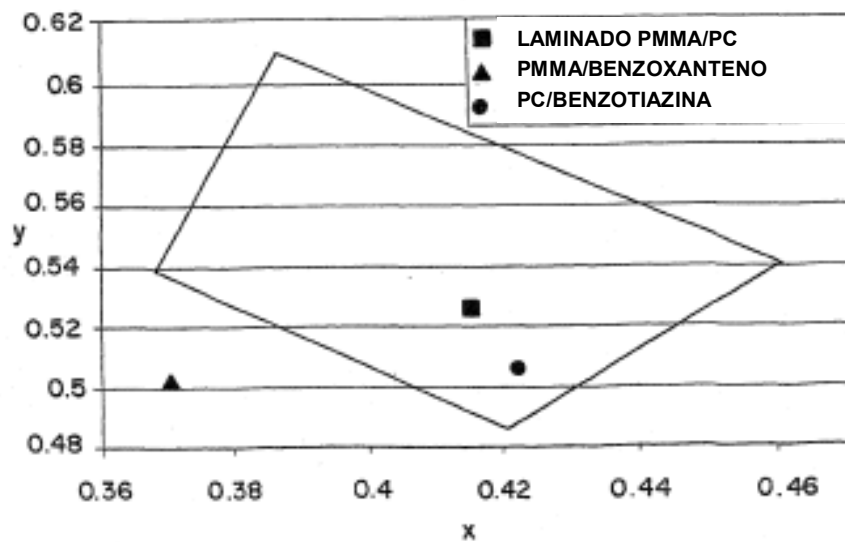


FIG. 6

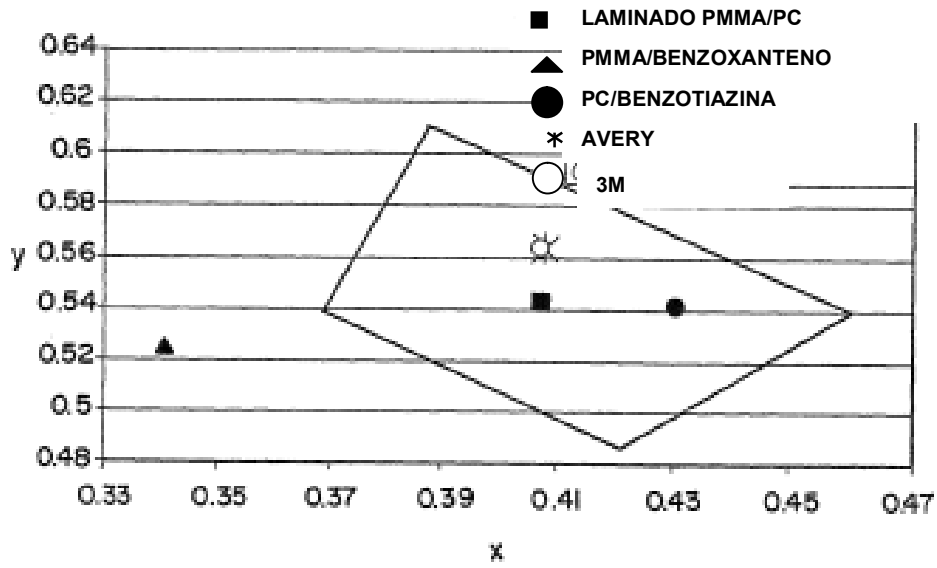


FIG. 7

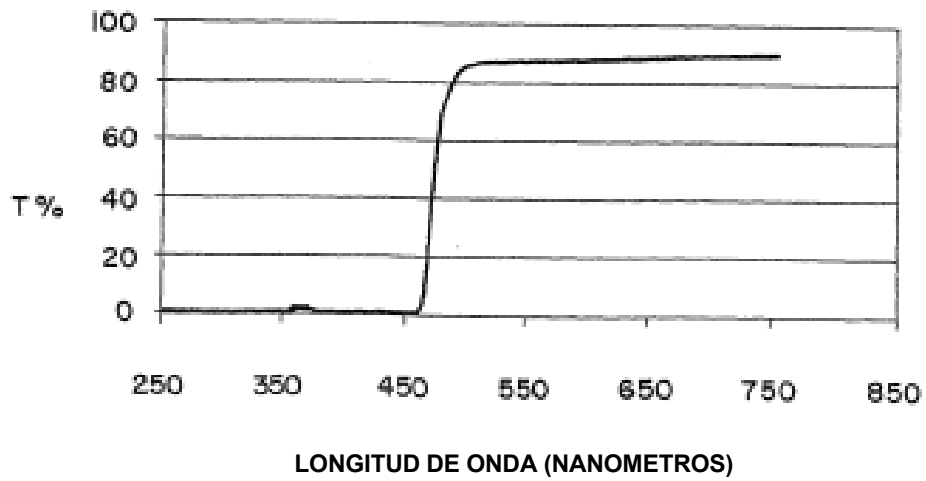


FIG. 8

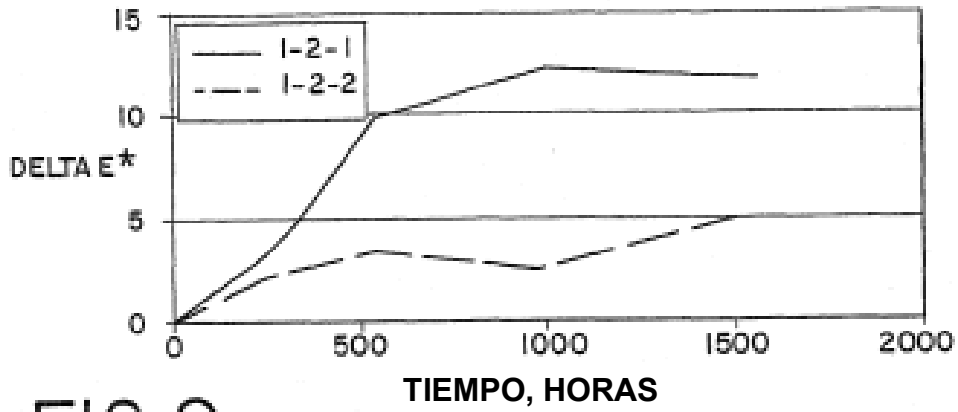


FIG. 9

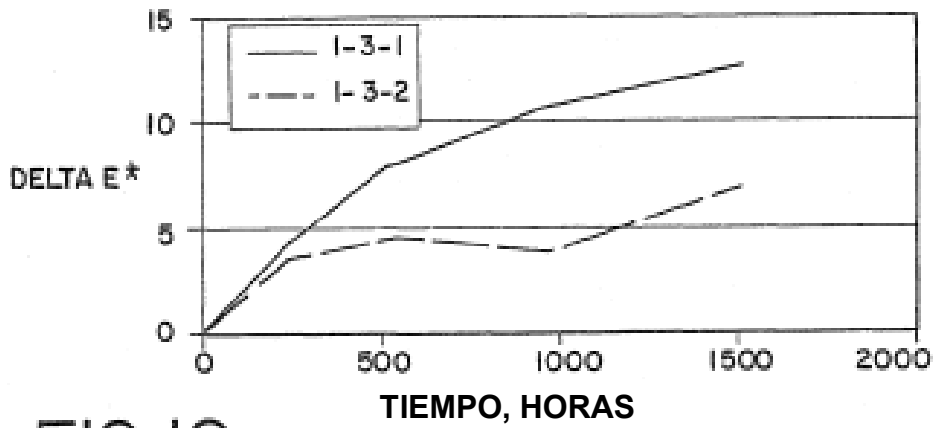


FIG. 10

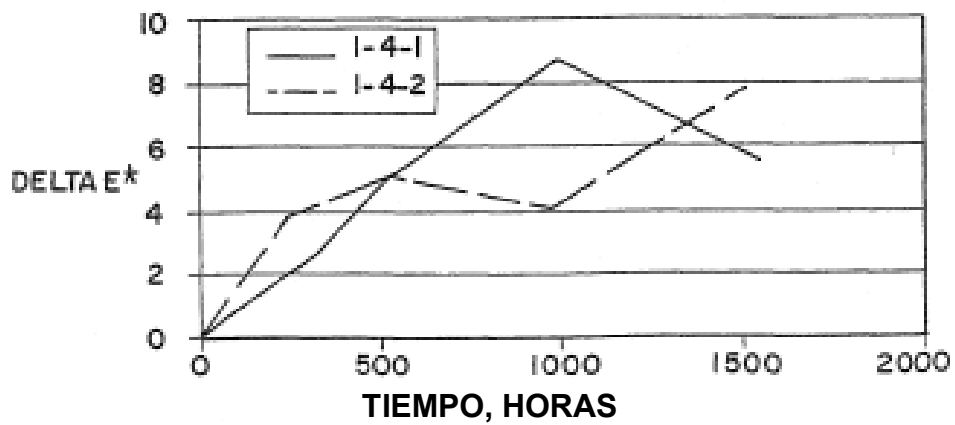


FIG. 11

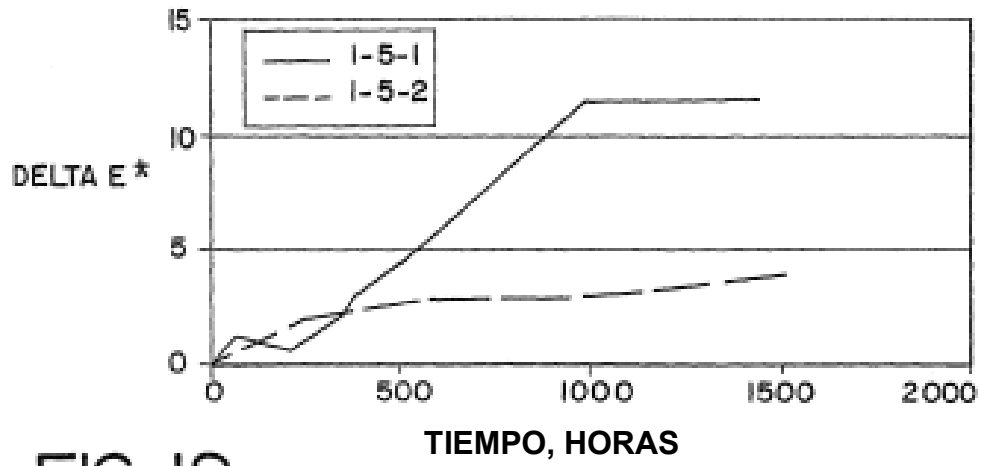


FIG. 12

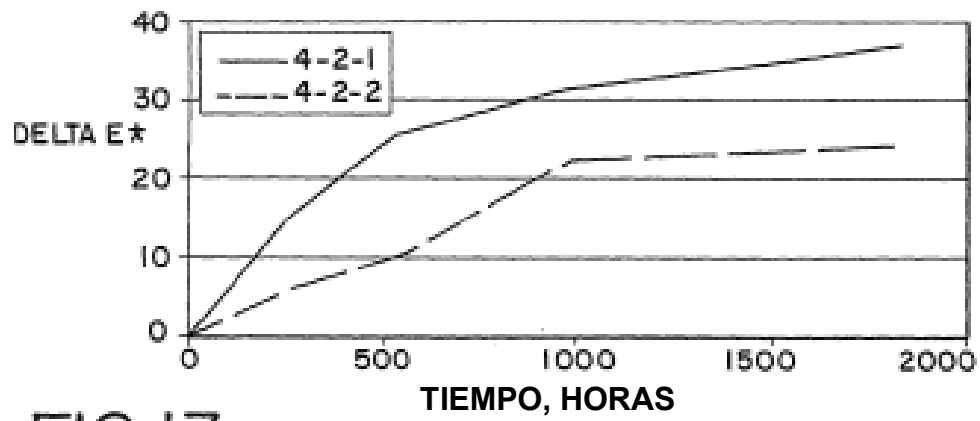


FIG. 13

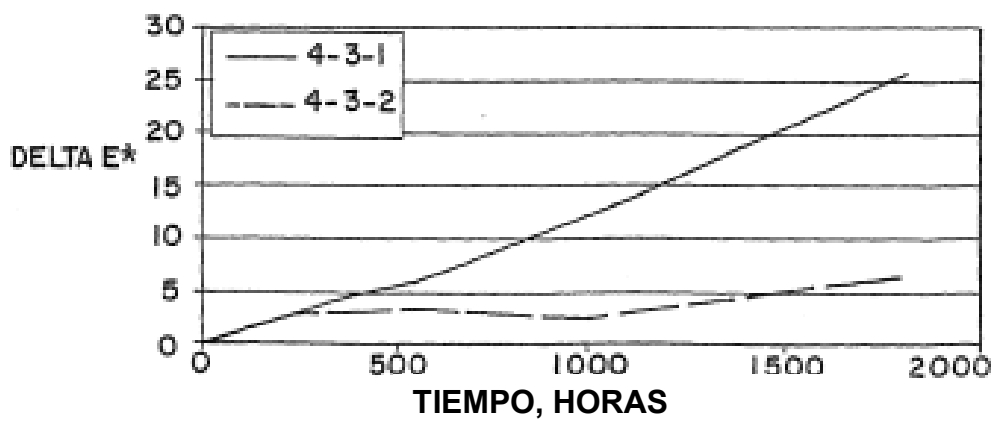


FIG. 14

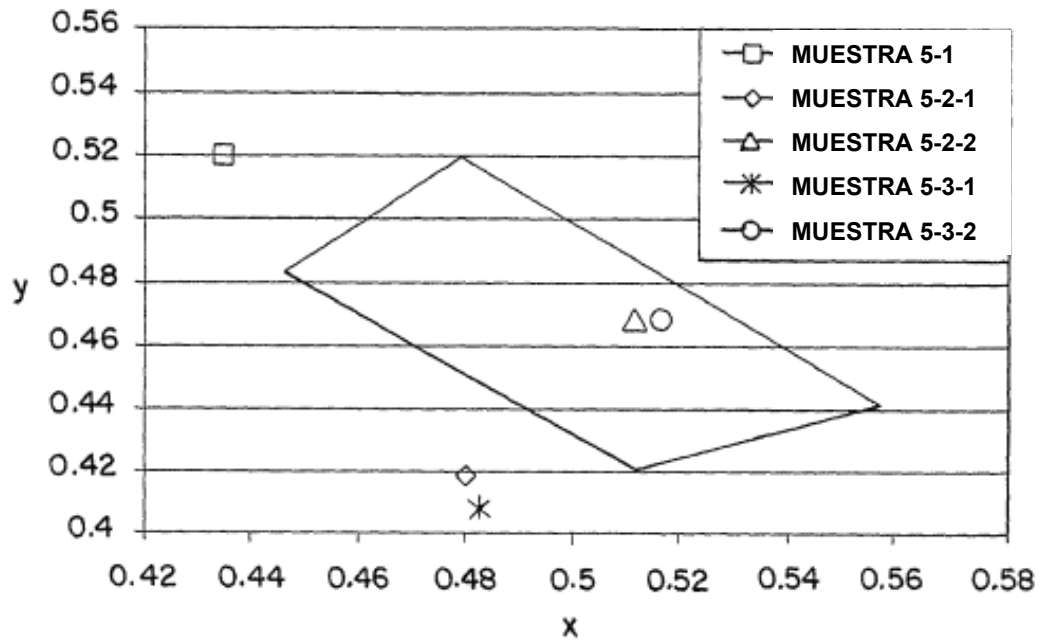


FIG. 15

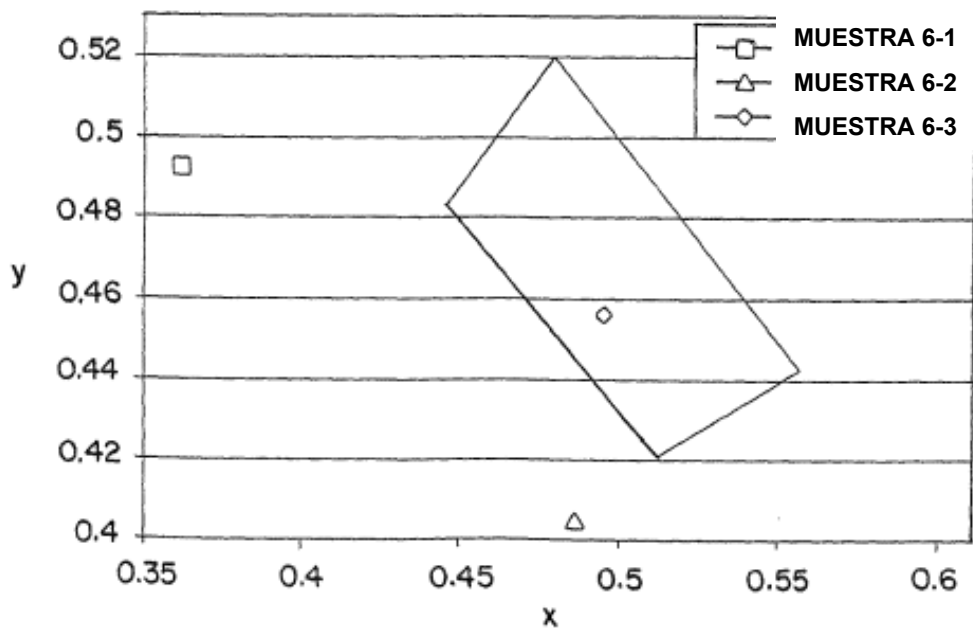


FIG. 16

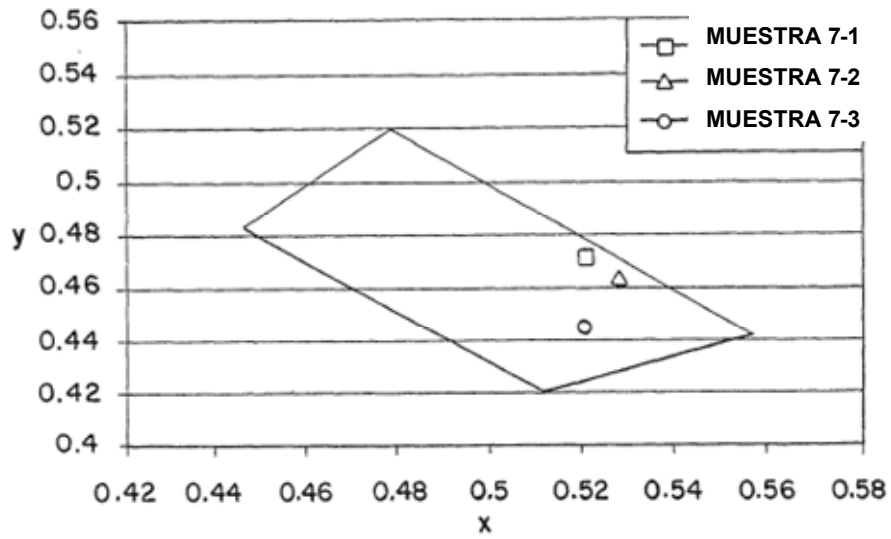


FIG. 17

