

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial. Se ha inscrito el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

(11) ES	(10) A1	NUMERO 468.182
(21)	(22)	FECHA DE PRESENTACION 22-3-1978

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

A1 468.182 781116 B32B 27/18

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	77/09042	25-3-1978	Francia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06M // C09K	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MATERIALES TEXTILES FOTOLUMINISCENTES"

(71) SOLICITANTE (ES)
1) B.R.I.C. (Bureau de Recherche pour l'Innovation et la Convergence) y 2) N.V. Anciens Etablissements ALSBERGE et VAN OOST

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1) 32 bis, rue Victor Hugo, 92800 Puteaux, Francia y 2) Drongensteenweg, 9000 Gent, Bélgica

(72) INVENTOR (ES)
Philippe GRAVISSE y Jacques Van Schoote

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.574)

jga

5 La presente invención se refiere a nuevos productos textiles que se vuelven fotoluminiscentes por recubrimiento con una mezcla a base de resina sintética con diversos coadyuvantes y particularmente con un complejo fotoluminiscente, haciéndose dicho recubrimiento sobre un substrato textil.

10 Las cantidades de coadyuvantes y de resina se seleccionan para que el efecto fotoluminiscente sea óptimo sin que las condiciones y las características normales del substrato textil recubierto se vean perjudicadas. El objeto de la invención es la obtención de prendas de seguridad y de protección que tienen como ventaja suplementaria ser fácilmente reconocibles y visibles durante la noche. Gracias al complejo fotoluminiscente, aquéllas tienen la característica, en presencia de una fuente de energía, de captar y restituir esta energía en la forma de luz visible y ello durante un tiempo relativamente largo después que ha desaparecido la fuente de energía. Esta

15 fuente de energía es principalmente la luz visible, pero puede ser igualmente el calor, rayos α , β , γ u otros. El substrato textil es principalmente algodón, pero puede ser igualmente poliéster, poliéster-algodón, poliamida u otra fibra sintética. Puede utilizarse cualquier otra fibra no mencionada. Además, el substrato textil se presenta en forma de tejido, de género de punto o de género no tejido; en este sentido, una hoja de materia sintética es un substrato textil comprendido dentro del marco de

20 la presente invención.

Ventajosamente, está previsto que las prendas de seguridad y de protección antes citados, además de las

5 características de fotoluminiscencia, y por tanto de poder ser reconocibles por la noche, son igualmente ininflamables. El substrato textil debe entonces hacerse ignífugo separadamente antes de someterlo al recubrimiento.

Conviene precisar igualmente que el substrato textil se recubre con una mezcla que se presenta en la forma de una película de pequeño espesor, por ejemplo del orden de 40-200 micras.

10 De un modo más preciso, los productos textiles fotoluminiscentes que constituyen el objeto de la presente invención son particularmente notables por el hecho de que los mismos comprenden un substrato textil al cual se adhiere una capa de recubrimiento, componiéndose dicha
15 capa de recubrimiento particularmente de una o varias resinas sintéticas mezcladas con un complejo fotoluminiscente, estando constituido este último por una parte por un sulfuro metálico fosforescente, tal como el sulfuro de zinc, y por otra parte por un primer producto que capta
20 la energía en las bajas longitudes de onda y la reemite al nivel del espectro de absorción de dicho sulfuro, y eventualmente un segundo producto del tipo fluorescente, lo que da a dichos productos textiles una coloración diurna diferente de su coloración nocturna.

25 Eventualmente, se prevé entre dicho substrato y dicha capa de recubrimiento, una capa de encolado que se compone de una o varias resinas sintéticas mezcladas con un complejo fotoluminiscente.

Otras ventajas y características resaltarán mejor durante la lectura de la descripción que seguirá.

La presente invención se refiere en primer lugar a la elección de las resinas utilizables, compatibles con los diversos substratos textiles y con la utilización que se quiere hacer de ellas en el dominio de las prendas de vestir y/o del mobiliario.

Se ha encontrado que cuatro familias de resinas eran completamente adecuadas y respondían a las exigencias antes citadas.

Se trata de las siguientes:

— Las resinas de poliuretano: éstas se utilizan para las prendas de protección y los trajes para niños, la policía, o la gendarmería; prendas exteriores, chandals para los obreros que trabajan en la vía pública, chandals para los obreros que, durante toda la noche o una parte de la misma, trabajan en el exterior. Estos chandals o capotes deben tener las características siguientes:

- ser suficientemente sólidos en el sentido de la longitud o en el sentido de la urdimbre, presentando una resistencia dinamométrica superior a 45 kg;
- tener una solidez al desgarramiento suficiente (más de 3,2 kg en el sentido de la urdimbre y de la trama), midiéndose la misma por el método de Elmendorf; los tejidos o las prendas recubiertos(as) deben permanecer flexibles en tiempo de helada, el efecto nacarado o impermeable debe ser suficiente para que el agua no pueda penetrar durante un chaparrón bastante fuerte.

La película recubierta debe permanecer flexible durante varios meses, y no debe desprenderse del substrato

to textil; aquélla debe ser, por tanto, resistente a la hidrólisis. La permeabilidad al vapor de agua debe ser muy alta, más de 400 g/m^2 por día, de tal modo que la prenda recubierta por medio de rasqueta, o la prenda recubierta de poliuretano sea agradable de llevar.

---- Las resinas a base de poli(cloruro de vinilo): éstas pueden utilizarse igualmente, pero estas prendas se utilizarán principalmente para la protección contra la intemperie muy severa, debido a que el confort cuando se llevan es netamente inferior que en el caso de los poliuretanos. En cambio, contra el agua de mar o contra grandes cantidades de agua, se utilizarán con preferencia prendas confeccionadas a partir de productos textiles fotoluminiscentes del tipo poli(cloruro de vinilo).

Otro producto es el autoencolante, que se aplica esencialmente sobre una resina de poli(cloruro de vinilo).

---- Las resinas constituidas por poliacrilatos y/o acrilatos. Estas resinas se aplican principalmente en forma de espuma producida por incorporación de aire en la fabricación de la mezcla que contiene, bien entendido, el complejo fotoluminiscente. Cuando se prepara este tipo de recubrimiento, se tiene como aplicación la prenda de vestir, pero igualmente el mobiliario, es decir las cortinas, el revestimiento de paredes y el revestimiento de asientos.

---- Las resinas que están constituidas esencialmente por las siliconas elastómeras que pueden utilizarse para obtener una prenda muy flexible.

Bien entendido, es posible mezclar varias de las resinas antes citadas sin salirse del marco de la presente invención.

5 Esta última concierne igualmente al complejo fotoluminiscente que se mezcla con la o las resinas para obtener la capa de recubrimiento.

10 El complejo fotoluminiscente comprende siempre uno o varios elementos fosforescentes tales como el sulfuro de zinc, de calcio o análogos. Además, este complejo comprenderá siempre un primer producto que capta la energía en las longitudes de onda bajas y que la reemite en las longitudes de onda correspondientes al espectro de absorción del o de uno de los elementos fosforescentes.

15 A título indicativo, este primer producto será un compuesto aromático, tal como los hidrocarburos de la serie del benceno, o bien preferentemente tal como el PPO (difeniloxazol), en cantidad muy pequeña con relación al o a los elementos fosforescentes y con relación a la resina utilizada. Por término medio, este primer producto estará presente en la mezcla en la proporción aproximada de 10^{-3} moles por kilo de resina. Aparte del PPO, se pueden utilizar igualmente el 2,5-difenil-furano, el p-fenilen-bis-(fenil-5-oxazol)-2,2' ó su compuesto dimetilado, y el di-(3-etilheptil)-p-quincuafenilo. Se puede pensar igualmente como primer producto, en una mezcla o una asociación de compuestos aromáticos.

25 Un segundo producto estará previsto ventajosamente en este complejo fotoluminiscente; se tratará esencialmente de cuerpos fluorescentes cuyo espectro de emisión estará situado hacia las grandes longitudes de onda,

30
10048

al nivel o fuera de los espectros absorción-emisión del o de los elementos fosforescentes. Este segundo producto tendrá por función dar al producto diurno una coloración diferente de la del producto nocturno. Por ejemplo, se podrá utilizar la rodamina B, o incluso la fluoresceína, la uranina S, aún cuando estos dos últimos cuerpos pueden tener un espectro de emisión próximo al del sulfuro de zinc. De cualquier manera, este segundo producto entrará en la mezcla en una proporción próxima a 10^{-4} a 10^{-6} moles por kilogramos de resina.

En un modo preferente de realización, el complejo fotoluminiscente comprenderá PPO, sulfuro de zinc, y un cuerpo fluorescente que emite en longitudes de onda de 5500 a 7500 Å.

Es esencial observar que este complejo fotoluminiscente no tiene como único resultado la fotoluminiscencia del producto textil; este complejo, de manera inesperada, hace variar ciertas propiedades del substrato textil por sí mismo, y particularmente su permeabilidad al vapor de agua; en efecto, se ha demostrado, en particular cuando la resina era un poliuretano, que las prendas confeccionadas a partir de los productos textiles correspondientes (substrato + resina con complejo fotoluminiscente) tenían una permeabilidad al vapor de agua netamente superior a la que se obtiene en ausencia de complejo fotoluminiscente. De ello resulta, con toda evidencia, una sensación de confort aumentada para el utilizador.

Diversos ejemplos se darán a continuación, a título puramente indicativo. En estos ejemplos, el complejo fotoluminiscente comprenderá sulfuro de zinc y el

PPO como primer producto; el segundo producto no está presente en estos ejemplos.

EJEMPLO I

5 Se fabrica una espuma a partir de los elementos siguientes:

100 partes de acrilato en dispersión,

40 partes de sulfuro de zinc + 0,02 partes de PPO,

10 1 parte de lauril-sulfato de sodio,

8 partes de estabilizador de espuma,

40 partes de sulfato de calcio,

10 partes de dimetilol-dihidroxi-etilen-urea.

15 En una tina, se añade en primer lugar la dispersión, a continuación el sulfato de calcio, luego el estabilizador de espuma, el complejo fotoluminiscente, y el lauril-sulfato de sodio. Todo ello se mezcla durante 30 minutos y la mezcla sirve como alimentación para el aparato que produce la espuma.

20 En este aparato, se añade igualmente aire para producir una mezcla y se obtiene una espuma muy densa, de una densidad de 180 g por litro.

25 Esta espuma se aplica entonces como recubrimiento por rascado directo sobre un tejido, en este ejemplo sobre algodón 100%, aún cuando, particularmente, existen también otras aplicaciones mixtas sobre lino, sobre fibra sintética, pero en este ejemplo presente, se tiene el algodón y se aplican al mismo 200 g/m² de producto seco, después de secado a 110°, y luego se calandra el tejido recubierto entre dos rodillos, siendo un rodillo de metal

5 y estando el otro revestido de papel con una presión de 9 kg por metro lineal; después de una aplicación de calor durante 3 minutos a 160°, se tiene un producto acabado. Este tipo de artículo se utiliza principalmente para el revestimiento de paredes y para las cortinas o el revestimiento de asientos.

10 En este ejemplo, la capa de recubrimiento se aplica directamente al producto textil; sucede de modo diferente en los ejemplos que seguirán, en los cuales una capa de encolado deberá interponerse, por recubrimiento, entre el substrato textil y la capa de recubrimiento propiamente dicha. Según la presente invención, la capa de recubrimiento propiamente dicha y la capa de encolado están constituidas por una mezcla resina-complejo fotoluminiscente, pudiendo ser diferente el tipo de resina y/o del complejo fotoluminiscente en la capa de recubrimiento y en la capa de encolado.

EJEMPLO II

20 Recubrimiento a partir de disolvente, por tanto en medio disolvente.

25 Se trata aquí de un recubrimiento por transferencia, en el que se aplica sobre un papel siliconado una capa de aproximadamente 30 gramos por m² por medio de una rasqueta, conteniendo esta capa:

100 partes de producto acrilato en medio disolvente,

40 partes de sulfuro de zinc + 0,02 partes de PPO,

2,5 partes de catalizador.

Se prepara este baño de la manera siguiente: en una tina, se obtiene una solución del acrilato, con agitación, se añade luego el complejo fotoluminiscente y el catalizador, y se agita durante 20 minutos. Después de la aplicación (y por tanto del extendido con rasqueta), se seca a 120°C, y se deja enfriar el todo a continuación. Seguidamente, se aplica una segunda capa que es la capa de encolado y que contiene:

100 partes de acrilato en dispersión

5 partes de dimetilol-dihidroxi-etilen-urea

40 partes de sulfuro de zinc + 0,02 partes de PPO

3 partes de espesante.

La preparación de este segundo baño se hace como sigue:

En la tina, se añade la dispersión de acrilato con agitación, y se añaden luego la dimetilol-dihidroxi-etilen-urea, el complejo fotoluminiscente y seguidamente el espesante. Se mezcla durante 35 minutos, y se aplica la segunda capa, igualmente por medio de una rasqueta; es necesario un peso de aproximadamente 25 g/m². Inmediatamente después de la aplicación de la segunda capa, se aplica una presión que pone el soporte textil en contacto con la capa de encolado. Se seca y se fija a 160°C, se deja enfriar, y después del enfriamiento, se retira el papel siliconado; el tejido provisto de sus dos capas se enrolla entonces independientemente del papel siliconado.

EJEMPLO III

Recubrimiento con un poliuretano ignífugo.

El substrato textil, sobre el que se trabaja, puede ser poliamida, tejido o género de punto, y se ha hecho ignífugo con un producto ignifugado, complejo fosforado-halogenado. Se puede utilizar igualmente un tejido de poliéster, o género de punto, bien entendido, que se haya hecho ignífugo con productos orgánicos fosforados; es posible utilizar igualmente fibras celulósicas que se hayan hecho ignífugas con productos metálicos, o con productos a base de fósforo orgánico. Las capas se aplican sucesivamente, la primera sobre papel siliconado, a razón de aproximadamente 90 g/m². Se seca a continuación a 100°; después de enfriar, se aplica una segunda capa de encolado y la cantidad será de aproximadamente 100 g/m². Inmediatamente después, se aplica el substrato textil sobre la segunda capa. Se fija a 160°, y después de enfriar, se separa el papel, y se obtienen así separadamente el tejido recubierto y el papel siliconado. Las formulaciones son las siguientes:

- Primera capa:

100 partes de poliuretano

40 partes de sulfuro de zinc + 0,02 partes de PPO

12 partes de productos ignífugos

10 partes de dimetil-formamida

- Segunda capa:

100 partes de isocianato

40 partes de sulfuro de zinc + 0,02 partes de PPO

7 partes de un polialcohol

5 partes de catalizador

12 partes de productos ignífugos

EJEMPLO IV

5 Recubrimiento de poli(cloruro de vinilo) sobre
tejido de poliamida.

25 partes de polivinilo

17 partes de ftalato de dioctilo

0,7 partes de estabilizador

10 20 partes de sulfuro de zinc + 0,01 parte de
PPO

3 partes de componentes de isocianatos.

Como segunda capa, de encolado, se utilizan:

25 partes de poli(cloruro de vinilo)

17 partes de ftalato de dioctilo

15 0,7 partes de pigmento coloreado

20 partes de sulfuro de zinc + 0,01 parte de
PPO.

20 Se aplican estas dos capas sucesivamente, por
medio de una rasqueta sobre un tejido de poliamida, con-
teniendo la primera capa 120 g/m². Se seca esta capa, y
se pregelifica a 120º, a continuación de lo cual se apli-
ca la segunda capa que pesará 310 g/m², y después el te-
jido. Se seca y se gelifica a 170º. Cuando el tejido no
25 se ha enfriado todavía y permanece aún en estado plásti-
co, se calandra el tejido entre dos rodillos, uno de los
cuales es de metal, estando el otro recubierto de papel.

EJEMPLO V

30 Recubrimiento de mezcla de productos: se apli-
ca con el rascador una capa de 75 g/m², que contiene:

10048

- 50 partes de silicona elastómera
2 partes de catalizador
50 partes de poliacrilato
1 parte de catalizador para el acrilato
5 1,5 partes de butanol
30 partes de sulfuro de zinc + 0,02 partes de PPO.

Se seca a 120°, y se deja enfriar a continuación. Sobre esta primera capa, se aplica la segunda capa de encolado que pesa 110 g/m², por medio de un rascador. Esta capa tiene la composición siguiente:

- 100 partes de isocianato
5 partes de combinación de polialcoholes
5 partes de catalizador
15 40 partes de sulfuro de zinc+0,02 partes de PPO
10 partes de dimetil-formamida

Inmediatamente después de la aplicación de la segunda capa, se aplica el producto textil. Se pone el producto textil en contacto con esta capa, y a continuación, se seca y se gelifica a 170°. Después de enfriar, se separa el papel como durante el método usual y se enrolla el producto textil con las dos capas, y el papel separadamente.

25

EJEMPLO VI

Artículos autoencolantes:

Sobre un papel especial, se aplica una primera capa que pesa aproximadamente 115 g/m². Se seca a 120° y, después de enfriar, se aplica una segunda capa de 190 g/

30
10048

/m². Se seca y se gelifica a 170°.

- Primera capa, composición:

30 partes de poli(cloruro de vinilo)

29 partes de plastificante polímero

5 2 partes de estabilizador

30 partes de sulfuro de zinc + 0,01 parte de PPO.

- Segunda capa, composición:

36 partes de poli(cloruro de vinilo)

10 29 partes de plastificante polímero

2 partes de estabilizador

40 partes de sulfuro de zinc + 0,01 parte de PPO.

15 Después del enfriamiento, se aplica una tercera capa de 60 g/m², que contiene:

100 partes de acrilato

4 partes de espesante

10 partes de pigmento blanco.

20 Se seca a 120° y se deja enfriar. Después del enfriamiento, se aplica un papel de protección, sobre la capa de encolado, por consiguiente la tercera capa.

Se elimina el primer papel, y el nuevo papel con las tres capas se enrollan separadamente.

25 En este ejemplo, la primera capa hace las veces de substrato textil; ocurre lo mismo con la segunda capa, prácticamente idéntica a la primera. Estas capas así obtenidas pueden cortarse muy fácilmente en pequeños trozos y aplicarse por autoencolado sobre prendas o sobre cualquier otro instrumento o utensilio que deba ser detectable fácilmente durante la noche.

30

10048

EJEMPLO VII

Impresión sobre un sustrato recubierto:

Sobre un sustrato obtenido según una de las técnicas descritas anteriormente, se aplica un pigmento orgánico, por medio de un rodillo de mil puntos, para obtener así un artículo que tiene varios coloridos y que se colorea de manera diferente a la luz del día.

Se aplican así aproximadamente 5 g/m² de una capa que contiene:

- 100 partes de ligante
- 10 partes de dimetil-formamida
- 25 partes de pigmento orgánico.

Se seca a 130°.

Según los casos, esta impresión será coloreada sobre fondo fotoluminiscente, o fotoluminiscente sobre fondo fotoluminiscente.

Debe observarse que según la invención, la impresión directa de un recubrimiento fotoluminiscente con una capa fina de pigmentos coloreados permite obtener una modificación de colorido diurno sin que el efecto de fotoluminiscencia disminuya demasiado.

Otras combinaciones son posibles según el color remanente seleccionado y/o la intensidad de este color; así, el sulfuro de zinc puede utilizarse solo o en combinación con otros sulfuros cuyo espectro de emisión corresponda al espectro de absorción del sulfuro de zinc, tales como el sulfuro de calcio, que emite en el azul. De ello resulta entonces un efecto de cascada, y por consiguiente una fotoluminiscencia acrecentada para el sulfuro de zinc.

REIVINDICACIONES

1
5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de materiales textiles fotoluminiscentes del tipo que comprende un substrato textil al que se adhiere una capa de recubrimiento, que se deposita por rascado sobre una de las caras de dicho substrato, se compone particularmente de una o varias resinas sintéticas en la cual o las cuales están dispersados uno o varios sulfuros metálicos, tales como los sulfuros
15 ros de zinc, calcio, cadmio, estroncio, un primer producto que capta la energía en las longitudes de onda bajas y que la reemite al nivel del espectro de absorción de dicho sulfuro o de uno de dichos sulfuros, y eventualmente un segundo
20 producto del tipo fluorescente que da a dichos productos textiles una coloración diurna diferente de su coloración nocturna, estando separada dicha capa de recubrimiento eventualmente de dicho substrato por una capa de encolado que se compone de una o varias resinas en la cual o las
25 cuales están dispersados uno o varios de dichos sulfuros, dicho primer producto y, llegado el caso, dicho segundo producto.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que las resinas utilizadas para la capa de recubrimiento y, llegado el caso, la capa

de encolado, se seleccionan entre las cuatro familias siguientes: poliuretanos, poli(cloruro de vinilo), acrilatos y silicinas.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el poliacrilato se encuentra en forma de espuma.

10 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que el primer producto, que capta la energía en las longitudes de onda bajas y que la reemite al nivel del espectro de absorción del o de uno de los sulfuros metálicos fosforescentes, y que está dispersado en la capa de recubrimiento y, si viene al caso, en la capa de encolado, es uno de los cuerpos siguientes: difeniloxazol, 2,5-difenilfurano, p-fenil-

15 -bis-(fenil-5-oxazol)-2,2' ó su compuesto dimetilado, di-(3-etilheptil)-p-quincuafeñilo.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que el primer producto está presente a razón de 10^{-3} moles por kilo de resina.

20 6ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que el segundo producto, tal como la rodamina B, la uranina S, la fluoresceína, está presente a razón de 10^{-4} a 10^{-6} moles/kg de resina.

25 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por el hecho de que el substrato textil y la capa de recubrimiento, así como la eventual capa de encolado son independientemente ignífugos.

30 8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por el hecho de que

la capa de resina y de complejo fotoluminiscente que comprende la capa de recubrimiento y la eventual capa de encolado tiene un espesor de 40-200 micras.

5 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por el hecho de que sobre la capa de recubrimiento está dispuesta una impresión pigmentada.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de que dicha impresión es por la misma fotoluminiscente.

11ª.- Procedimiento para preparar materiales textiles fotoluminiscentes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20. ABR. 1978

P.A.

20 **Fernando de Elzabur**
Por Poder

