

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 256**

51 Int. Cl.:

C09K 11/06 (2006.01)

G02B 27/01 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2012 PCT/EP2012/052338**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12139788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12704759 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2697336**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una película con partículas luminiscentes**

30 Prioridad:

15.04.2011 EP 11162567

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

11.11.2016

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 avenue d' Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**LABROT, MICHAEL;
ELMER, MONIQUE;
SABLAYROLLES, JEAN y
CLABAU, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 589 256 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

Procedimiento para la fabricación de una película con partículas luminiscentes

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una película con partículas luminiscentes.

5 Pantallas de visualización frontal (HUD) están ampliamente difundidas en la aviación. Los sistemas montados en el campo de visión directo de los pilotos muestran las informaciones más importantes de la aeronave propia y de aeronaves extrañas. Estos sistemas establecidos y muy utilizados en el sector militar tienen también en el sector civil, en particular en el sector del automóvil, muchas posibilidades de aplicación. Así, datos respecto a la velocidad, la distancia con el vehículo que nos precede o datos de dirección del aparato de navegación son indicados, a diferencia de la pantalla de visualización hacia abajo (HDD) directamente a la altura de los ojos del conductor. Estas posibilidades mejoran claramente la seguridad del tráfico del vehículo, dado que el conductor, al mirar a los instrumentos, no puede observar la posición y situación del tráfico. En el caso de velocidades elevadas del vehículo, por ejemplo en la autopista, la distancia cubierta "a ciegas" por el vehículo puede ser considerable y puede condicionar un riesgo de accidente incrementado.

10 Si pantallas de visualización frontal (HUD) son iluminadas por una fuente de luz externa, los campos de luz, dependiendo de las condiciones de nivel de luz y meteorológicas imperantes son difíciles de detectar. Una fuerte luz solar y la luz reflejada por las gotas de agua o suciedad complican claramente el reconocimiento de las informaciones proyectadas en el dispositivo de visualización frontal. Esto se hace especialmente evidente en imágenes virtuales que son proyectadas sobre la superficie de la imagen, por ejemplo el parabrisas. Los inconvenientes de estos HUDs clásicos son, además, el limitado campo de visión para representar las informaciones proyectadas. Una posible solución son imágenes reales, generadas sobre la superficie de la imagen a través de colorantes o pigmentos excitados electromagnéticamente. En este caso, en principio se puede utilizar como portador de la información todo la luna.

15 En virtud del tamaño de la luna y de la tendencia de los pigmentos de distribuirse uniformemente por la capa adhesiva, se requieren concentraciones relativamente elevadas de los pigmentos colorantes. Concentraciones de pigmentos elevadas son, sin embargo, en muchos casos muy costosas y requieren, bajo determinadas circunstancias, precauciones particulares en relación con la clasificación y el tratamiento de los pigmentos o colorantes reglamentados como sustancias peligrosas. Las elevadas concentraciones de pigmentos requieren al mismo tiempo un empleo elevado de disolventes. Estos, en muchos casos compuestos orgánicos fácilmente volátiles (VOC), representan un riesgo continuo para el medio ambiente y la salud. En particular, en el caso de una exposición prolongada, son posibles deterioros de la salud. También, los disolventes no pueden ser utilizados de nuevo en muchos casos y, de esta forma, representan un factor de costos esencial en la fabricación de los HUDs.

20 El documento DE 603 14 613 T2 da a conocer una composición fotocromática y un procedimiento para su preparación. La composición contiene un poliuretano lineal reticulable o un polímero de poliuretano-urea y un compuesto orgánico fotocromático.

25 El documento WO 2004/099172 A1 da a conocer una composición fotocromática de estructura benceno-, nafteno- y fenatro-cromática, sustituida con un grupo arilamina.

El documento US 7.230.767 B2 da a conocer un sistema de pantalla en una luna de un vehículo. La disposición contiene compuestos luminiscentes en la cara de la luna interna dirigida hacia el exterior. A través de una fuente luminosa, los compuestos luminiscentes son iluminados y aparecen en el campo de visión de un conductor.

30 El documento DE 100 02 152 A1 da a conocer una película de color transparente y absorbente de luz UV. La película se produce a través de un proceso de extrusión en el que un material termoplástico y un colorante soluble en la película se mezclan y a continuación se extruden conjuntamente.

La solicitud de patente alemana DE 10 2009 044181 A1 y la solicitud de patente internacional WO 2010/139889 A1 dan a conocer una película con un pigmento luminiscente.

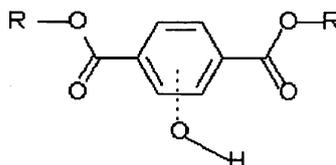
35 La solicitud de patente alemana DE 40 24330 A1 muestra la extrusión de una sustancia fotocromática con una matriz.

La misión de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para la fabricación de una película de PVB para pantallas de visualización frontal, la cual reduzca o evite el empleo de disolventes orgánicos fácilmente volátiles.

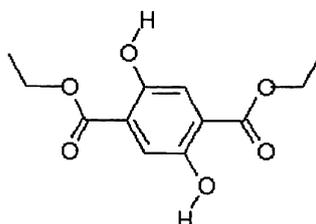
40 La misión de la presente invención se resuelve, conforme a la invención, mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 independiente. Realizaciones preferidas se desprenden de las reivindicaciones subordinadas.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende, en una primera etapa, la mezclado de un (granulado) termoplástico con un pigmento luminiscente. El granulado termoplástico contiene preferiblemente PVB (polivinilbutiral) o EVA (poli(etileno-acetato de etilo). Opcionalmente, también pueden estar contenidos poli(tereftalato de butileno) (PBT), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(naftalato de etileno) (PEN),

- 5 poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(fluoruro de vinilo) (PVF), polivinilbutiral (PVB) o plastificantes y/o copolímeros de los mismos, de manera particularmente preferida poli(tereftalato de etileno) (PET). El pigmento luminiscente contiene un tereftalato de hidroxialquilo de la fórmula: $R_1\text{-COO-P(OH)}_x(1-4)\text{-COO-R}_2$, en donde R_1 y R_2 puede ser un radical alquilo, arilo o alilo con 1 a 10 átomos de C, P un anillo de fenilo, o grupos hidroxilo unidos por el OH en el anillo de fenilo y x el número de grupos hidroxilo unidos en el anillo de fenilo. El poli(tereftalato de hidroxialquilo) tiene preferiblemente la fórmula: $R_1\text{-COO-P(OH)}_x(2-4)\text{-COO-R}_2$. La fórmula estructural general es:



El pigmento luminiscente contiene preferiblemente 2,5-dihidroxitereftalato de dietilo. La fórmula estructural es



- 10 El pigmento luminiscente utilizado presenta un máximo de excitación local en el intervalo de 350 nm a 450 nm y un máximo de emisión local en el intervalo de 400 nm a 800 nm. El término "local" describe, en el sentido de la invención, preferiblemente un intervalo con una amplitud de 50 nm. Los pigmentos luminiscentes contienen, en el sentido de la invención, compuestos luminiscentes orgánicos y/o inorgánicos, iones, agregados y/o moléculas. La luminiscencia contiene fluorescencia y/o procesos de fosforescencia, la excitación con radiación electromagnética y la emisión de radiación electromagnética. La radiación emitida presenta preferiblemente una longitud de onda distinta a la radiación excitada. La radiación emitida presenta preferiblemente una longitud de onda mayor.

- La mezcla termoplástica obtenida se introduce a continuación en una extrusora. La mezcla termoplástica se homogeneiza en la siguiente etapa en la extrusora a 150 °C hasta 200 °C y, a continuación, se obtiene una película termoplástica. El pigmento luminiscente es, sorprendentemente, estable a la temperatura en el procedimiento conforme a la invención y soporta, en particular, la etapa de extrusión. En una etapa subsiguiente, la película termoplástica se enfría. Esto puede tener lugar, por ejemplo, a través del aire o bajo enfriamiento rápido con agua.

- La película termoplástica obtenida presenta preferiblemente una transmisión de la luz de > 70%, de manera particularmente preferida > 82%, medida a una longitud de onda de 405 nm. La transmisión de la luz de la película termoplástica puede ajustarse a través del grosor de la película, la composición del polímero, el grado de polimerización, la distribución de la polimerización, bloqueadores UV o plastificantes.

- La película termoplástica contiene preferiblemente 0,1 g/m² a 15 g/m² de pigmento luminiscente. Los datos cuantitativos se refieren a un grosor de la película termoplástica de aproximadamente 0,76 mm.

- El pigmento luminiscente utilizado en el procedimiento presenta preferiblemente un máximo de excitación en el intervalo de 380 nm a 420 nm y/o un máximo de emisión en el intervalo de 400 nm a 800 nm, preferiblemente 430 nm a 500 nm. Sorprendentemente, el pigmento luminiscente es estable a la temperatura en el procedimiento conforme a la invención y soporta, en particular, la etapa de extrusión. Esto fue confirmado mediante ensayos de envejecimiento en películas termoplásticas extrudidas.

- El pigmento luminiscente contiene preferiblemente benzopiranos, naftopiranos, 2H-naftopiranos, 3H-naftopiranos, 2H-fenantropiranos, 3H-fenantropiranos, resinas fotocromáticas, cumarinas, xantinas, derivados del ácido naftálico, oxazoles, estilbenos, estirilos, perilenos, lantanoides, preferiblemente Y₂O₃:Eu, YVO₄:Tm, Y₂O₂S:Pr, Gd₂O₂S:Tb y/o mezclas de los mismos.

- Conforme a la invención, la extrusora a la entrada de la extrusora se calienta hasta una temperatura media de 135 °C a 150 °C. La expresión "entrada de la extrusora" se refiere, en el sentido de la invención, a la zona de la alimentación de material, es decir, al primer 20 % de la longitud del husillo de la extrusora.

- 40 Conforme a la invención, la extrusora se calienta en el centro de la extrusora a una temperatura media de 150 °C a 170 °C. La expresión "centro de la extrusora" se refiere, en el sentido de la invención, al 60 % medio de la longitud

del husillo de la extrusora.

Conforme a la invención, la extrusora se calienta en la salida de la extrusora a una temperatura media de 160 °C a 180 °C. La expresión “salida de la extrusora” se refiere, en el sentido de la invención, al último 20 % de la longitud del husillo de la extrusora hasta la salida.

5 La película termoplástica es transportada preferiblemente, a través de un único husillo en la extrusora.

La película termoplástica es transportada, preferiblemente, a una velocidad de extrusión de 10 mm/s a 20 mm/s.

La película termoplástica es transportada preferiblemente en un diámetro de 0,3 mm a 1 mm.

10 La mezcla termoplástica contiene preferiblemente 0,5 g a 8 g de pigmento luminiscente por kg de material termoplástico, de manera particularmente preferida 2 g a 5 g de pigmento luminiscente por kg de material termoplástico.

La mezcla termoplástica contiene preferiblemente agentes antioxidantes.

Una película termoplástica, producida según el procedimiento conforme a la invención, no presenta, preferiblemente, residuos de disolvente, dado que los pigmentos luminiscentes son mezclados sin disolvente.

15 Se muestra, además, una luna compuesta con una película termoplástica en la capa intermedia entre las lunas individuales de la luna compuesta. La película termoplástica puede ser parte de la capa intermedia o formar sola la capa intermedia.

20 Se muestra, además, un dispositivo para indicar un pictograma, símbolos de escritura y/o números. El dispositivo comprende una luna compuesta y una película termoplástica dispuesta entre la luna compuesta. Una fuente luminosa dirigida sobre la luna compuesta emite radiación electromagnética sobre la luna compuesta. La radiación emitida por la fuente luminosa es absorbida por los pigmentos luminiscentes en la capa adhesiva y es emitida de nuevo con una longitud de onda modificada. Esta radiación emitida es percibida por el observador como punto de imagen sobre la luna. La fuente luminosa comprende, preferiblemente, un láser de diodos o escáner de láser. Las distintas lunas de la luna compuesta presentan preferiblemente un grosor de 1 mm a 8 mm, de manera particularmente preferida de 1,4 mm a 2,5 mm.

25 Se muestra, además, el uso de la película termoplástica en pantallas de visualización frontal en edificios, vehículos, aeronaves y/o helicópteros, preferiblemente en pantallas de visualización frontal de parabrisas en vehículos o vallas publicitarias.

En lo que sigue se describe con mayor detalle la invención con ayuda de dibujos. Los dibujos son representaciones puramente esquemáticas y no son a escala. No limitan de modo alguno la invención.

30 Muestran:

La Figura 1, una sección transversal del dispositivo,

La Figura 2, una sección transversal de la extrusora utilizada en el procedimiento conforme a la invención y

La Figura 3, un diagrama de flujo del procedimiento conforme a la invención.

35 La Figura 1 muestra una sección transversal del dispositivo. La luna compuesta 6 a base de una luna 6c interna, capa intermedia (película termoplástica) 6b y luna 6a externa es irradiada por una fuente luminosa 9, preferiblemente un láser diódico. Los pigmentos 2 luminiscentes que se encuentran en la capa intermedia 6 emiten luz que es percibida por el observador 8 como señal o pictograma.

40 La Figura 2 muestra una sección transversal de la extrusora 4 utilizada en el procedimiento conforme a la invención, la cual comprende las zonas antes descritas, la entrada 4a de la extrusora, el centro 4b de la extrusora y la salida 4c de la extrusora. La extrusora 4 presenta desde la entrada 4a de la extrusora a la salida 4c de la extrusora un gradiente de temperaturas de 130 °C a 190 °C, preferiblemente de 140 °C a 170 °C. El tornillo sinfín 11 de la extrusora incorporado en la carcasa 7 de la extrusora comprende una rosca helicoidal 11a y un árbol de tornillo sinfín 11b. La mezcla termoplástica 3 a base de un granulado termoplástico 1 y un pigmento luminiscente 2 con un máximo de excitación local en el intervalo de 350 nm a 450 nm y un máximo de emisión local en el intervalo de 400 nm a 800 nm acceden, a través de la alimentación 10 de la extrusora, a la extrusora 6. A través de la tobera 12 de la extrusora es transportada la mezcla termoplástica 3 fundida y homogeneizada en la extrusora 4 como película termoplástica 5 con una velocidad preferida de 14 mm/s.

45 La Figura 3 muestra un diagrama de flujo del procedimiento conforme a la invención. En una primera etapa tiene lugar la mezcladura de un granulado termoplástico 1 con un pigmento 2 luminiscente. El granulado termoplástico contiene preferiblemente PVB (polivinilbutiral). El pigmento 2 luminiscente utilizado muestra un máximo de excitación local en el intervalo de 350 nm a 450 nm y un máximo de emisión local en el intervalo de 400 nm a 800 nm. La

mezcla termoplástica 3 obtenida se introduce a continuación en una extrusora 4. La mezcla termoplástica 3 se homogeneiza en la siguiente etapa en la extrusora 4 a 150 °C hasta 200 °C y, a continuación, se obtiene una película termoplástica 5. En una etapa subsiguiente, la película termoplástica 5 se enfría. Esto puede tener lugar, por ejemplo, a través del aire o mediante enfriamiento brusco con agua.

- 5 Con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtiene una película termoplástica 5 que, en comparación con películas conocidas, no presenta residuos de disolventes, dado que la fabricación tiene lugar sin disolventes.

Lista de símbolos de referencia:

- | | | |
|----|-----|--|
| | 1 | material termoplástico / granulado termoplástico |
| | 2 | pigmento luminiscente |
| 10 | 3 | mezcla termoplástica |
| | 4 | extrusora |
| | 4a | entrada de la extrusora |
| | 4b | centro de la extrusora |
| | 4c | salida de la extrusora |
| 15 | 5 | película termoplástica |
| | 6 | luna compuesta |
| | 6a | luna exterior |
| | 6b | luna interior |
| | 7 | carcasa de la extrusora |
| 20 | 8 | observador |
| | 9 | fuentes luminosa |
| | 10 | alimentación a la extrusora |
| | 11 | tornillo sinfín de la extrusora |
| | 11a | árbol del tornillo sinfín |
| 25 | 12 | tobera de la extrusora |
| | 12a | árbol de tornillo sinfín |
| | 12 | tobera de la extrusora |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una película con partículas luminiscentes, en el que
 - a. se mezclan un material termoplástico (1) y un pigmento (2) luminiscente que contiene un tereftalato de hidroxialquilo con la fórmula: $R_1-COO-P(OH)_x-COO-R_2$, en donde R_1 , R_2 son un radical alquilo, arilo o alilo con 1 a 10 átomos de C, P es un anillo fenilo, grupos hidroxilo unidos por el OH en el anillo de fenilo y x es un número entero de 1 a 4, y contiene una mezcla termoplástica (3) y
 - b. la mezcla termoplástica (3) se homogeneiza en una extrusora (4) a 150 °C hasta 200 °C y a través una tobera de extrusión (12) de la extrusora (4) se obtiene una película termoplástica (5), siendo calentada la extrusora (4) en la entrada (4a) de la extrusora hasta una temperatura de 135 °C a 150 °C, en el centro (4b) de la extrusora a una temperatura de 150 °C a 160 °C y en la salida (4c) de la extrusora hasta una temperatura de 160 °C a 180°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pigmento (2) luminiscente contiene 2,5-dihidroxitereftalato de dietilo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el pigmento (2) luminiscente presenta un máximo de excitación en el intervalo de 380 nm a 420 nm y/o un máximo de emisión en el intervalo de 430 nm a 500 nm.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pigmento (2) luminiscente contiene benzopiranos, naftopiranos, 2H-naftopiranos, 3H-naftopiranos, 2H-fenantropiranos, 3H-fenantropiranos, resinas fotocromáticas, cumarinas, xantinas, derivados del ácido naftálico, oxazoles, estilbenos, estirilos, perilenos, lantanoides, preferiblemente $Y_2O_3:Eu$, $YVO_4:Tm$, $Y_2O_2S:Pr$, $Gd_2O_2S:Tb$ y/o mezclas de los mismos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la película termoplástica (5) es transportada a la extrusora (4) a través de un tornillo sinfín (6) individual.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la película termoplástica (5) es transportada con una velocidad de extrusión de 10 mm/s a 20 mm/s.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la película termoplástica (5) es transportada en un diámetro de 0,3 mm a 1 mm.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mezcla termoplástica (3) contiene 0,5 g a 8 g de pigmento luminiscente (2) por kg de termoplástico (1).

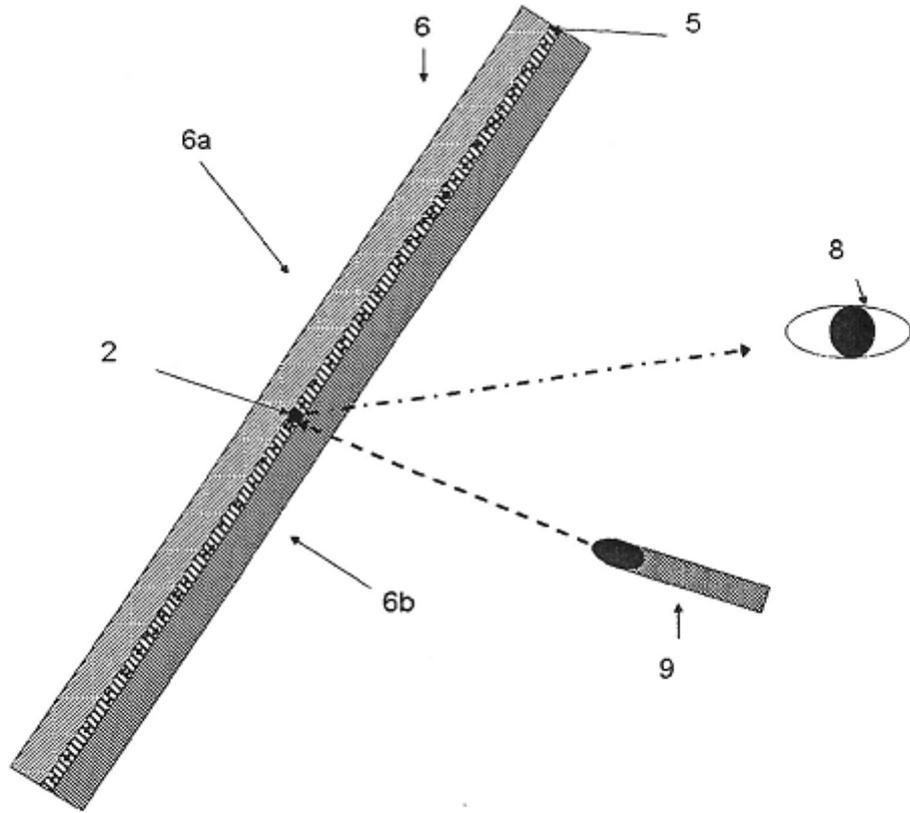


FIGURA 1

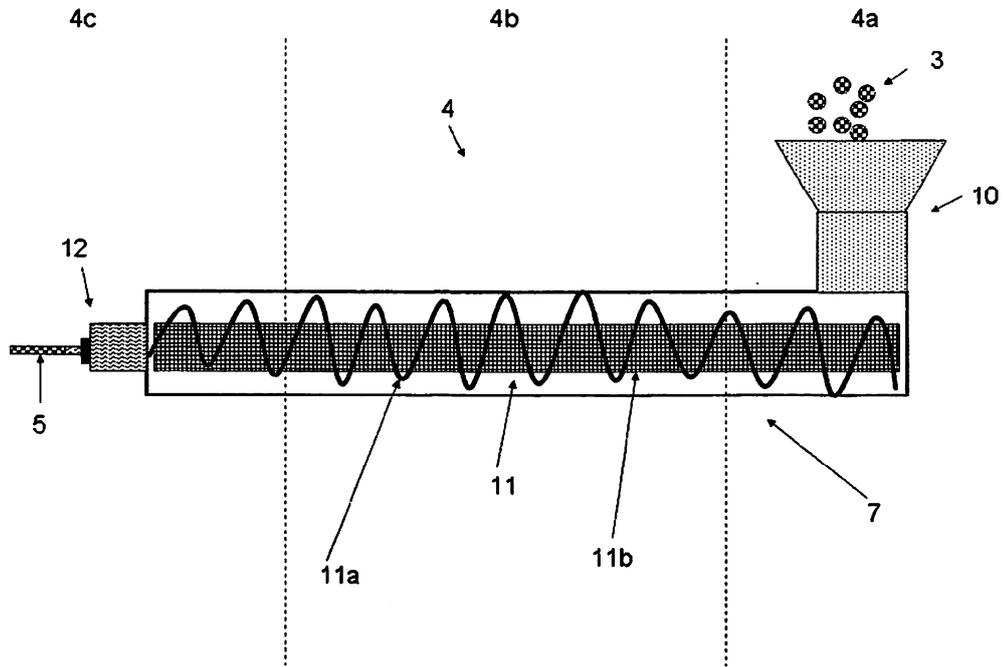


FIGURA 2

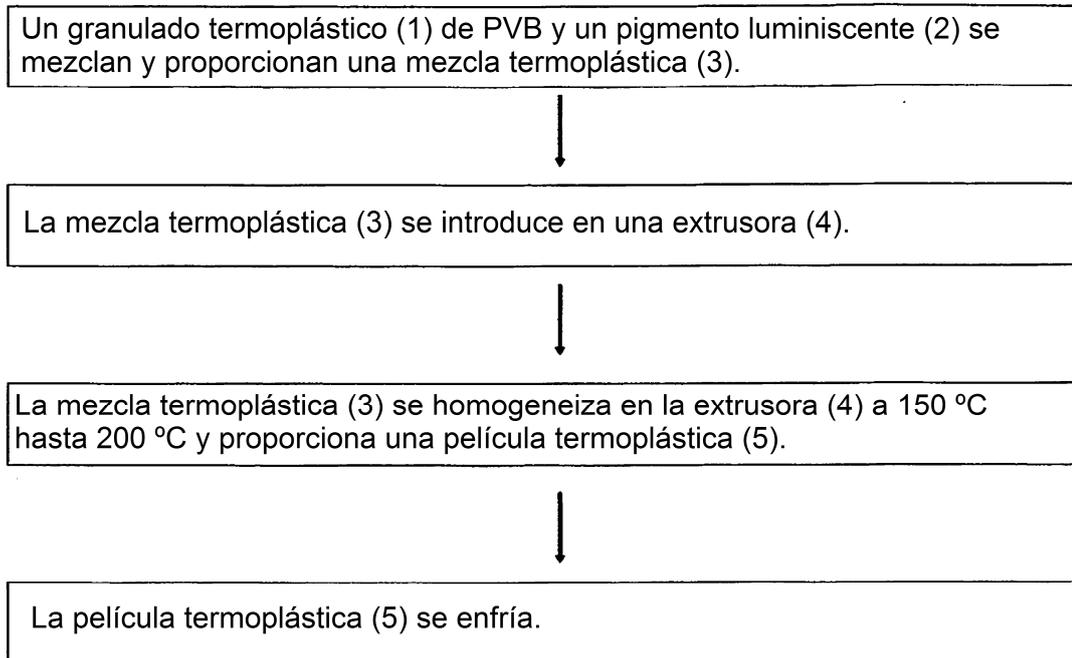


FIGURA 3