

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 785**

51 Int. Cl.:

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

D01F 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2013 PCT/EP2013/074185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086579**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2013 E 13792387 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2925832**

54 Título: **Recubrimiento de luminóforos**

30 Prioridad:

03.12.2012 DE 102012222045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.07.2017

73 Titular/es:

CHT R. BEITLICH GmbH (50.0%)
Bismarckstrasse 102
72072 Tübingen, DE y
LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (50.0%)

72 Inventor/es:

DANIELEC, HOLGER;
LUTZ, HARALD;
SCHMID, ANDREAS;
ROLLBÜHLER, TOBIAS y
BACHUS, HERBERT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 627 785 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

Recubrimiento de luminóforos

- 5 La invención se refiere a fibras naturales y/o sintéticas, textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas, que contienen luminóforos estabilizados y en particular su aplicación en y sobre productos textiles.
- Las fibras luminiscentes son conocidas por los expertos desde hace tiempo, por el uso de colorantes orgánicos, activos a la luz ultravioleta. Sin embargo, la baja estabilidad a la luz de estos colorantes orgánicos es inadecuada para aplicaciones durables. En el documento DE 3434971 A1 se manifiestan materiales de fibra termoplásticos que contienen pigmentos fluorescentes.
- 10 En el documento DE 195 39 315 A1 se describen fibras regeneradas luminiscentes a base de pigmentos inorgánicos activos a UV. Allí se ilustra la incorporación de pigmentos luminiscentes (luminóforos) en las fibras durante el procedimiento de hilado. De modo sorprendente, el tamaño de pigmento citado aquí es inferior a 1 μm , puesto que a partir del documento JP 87-327866 y el documento DE 19934436 B4 se sabe que los pigmentos luminiscentes, en particular aquellos a base de tierras raras dotadas, pierden luminosidad una vez se muelen a un
- 15 tamaño inferior a 1 μm . El documento DE 198 02 588 A1 describe el uso de tales fibras para billetes de banco y papeles de seguridad. Los mencionados documentos se basan en una elevada cantidad adicional de los luminóforos, para alcanzar el efecto deseado. Esto es muy ineficiente, aunque técnicamente necesario, puesto que en el procedimiento de viscosa se requieren tiempos de residencia en baños calientes de ácido sulfúrico, en los cuales se degradan por lo menos parcialmente los luminóforos lábiles al ácido. Además, los pigmentos inorgánicos se decantan rápidamente en el procedimiento y de la solución de masa textil, debido a su densidad relativamente alta, por lo cual sólo una parte del pigmento usado sirve realmente para marcar la fibra y adicionalmente son necesarias otras cantidades suplementarias.
- 20 El documento US 2004/0126615 A1 describe un procedimiento para la preparación de un material luminiscente recubierto que contiene la etapa del procedimiento de aplicación o incorporación del material luminiscente en una fibra o bien tejido. En [0015] se manifiestan procedimientos posibles para el recubrimiento del material luminiscente.
- El objetivo en que se basa la invención consiste en la preparación de fibras naturales y/o sintéticas, textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas, que contienen luminóforos estabilizados y en particular su preparación para la aplicación en productos textiles, productos previos y semiacabados.
- 30 En una primera forma de realización de la invención se logra el objetivo mencionado previamente mediante fibras naturales y/o sintéticas, textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas, que contienen luminóforos con un recubrimiento superficial a base de agentes de recubrimiento orgánicos, orgánicos-inorgánicos y/o inorgánicos en la masa y/o la superficie, en la que la cantidad de luminóforo a fibra seca, textil seco, cuerpo moldeado seco o producto semiacabado seco es 0,01 a 100 ppm.
- Una ventaja de la invención es que para la manufactura de fibras luminiscentes y textiles manufacturados a partir de ellas, los luminóforos pueden ser incorporados en una distribución homogénea manteniendo las propiedades del textil. De acuerdo con la invención, los pigmentos luminiscentes estabilizados (luminóforos) pueden ser incorporados o aplicados en la pulpa textil mediante aplicación subsiguiente sobre la superficie de fibras textiles, telas planas, productos o productos semiacabados.
- 35 Una ventaja particular de la invención es la elevada rentabilidad, puesto que mediante el recubrimiento de los luminóforos se aumenta su estabilidad, particularmente contra ácidos, y con ello se hace posible su uso en baños de hilado de ácido sulfúrico, como como se usan en el procedimiento de viscosa, sin que se descompongan cantidades esenciales de los pigmentos.
- 40 De modo sorprendente se encontró que mediante adición particular y/o un recubrimiento adecuado de las partículas luminiscentes, es posible una suficiente estabilidad también en el baño de hilado de pigmentos sensibles al ácido. De modo particularmente sorprendente se encontró que mediante ello son suficientes muy bajas cantidades suplementarias de luminóforo en la relación a fibra seca de 0,01 a 100 ppm (ppm corresponde a 1 mg por kg), preferiblemente 0,1 a 50 ppm, de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 ppm y con ello se da una distribución óptima en la pulpa textil y de ello resulta una marcación homogénea de la fibra.
- 45 Es sorprendentemente positiva en el efecto, la protección ante ácidos mediante la adición de aglutinantes o aditivos reológicos de por sí conocidos, cuyo mecanismo de acción no es conocido.
- 50 Como es conocido, cuanto mayor es su diámetro, las partículas tienen mayor tendencia a decantarse de manera indeseada en el procedimiento de fabricación de la fibra. Si se optimiza esta propiedad mediante el ajuste de un tamaño de partícula tan pequeño como sea posible, se hace mucho más marcada la sensibilidad a los ácidos,

debida a la mayor superficie relativa. De modo sorprendente se encontró que tamaños de partícula de 0,5 µm a 1,0 µm (difracción láser, recuento de partículas, d_{50}), preferiblemente 0,6 µm a 0,9 µm, son todavía protegidos de manera suficiente contra la influencia ácida en el procedimiento de fabricación y sin embargo se dejan dispersar de manera sobresaliente, mediante lo cual se evitan las faltas de homogeneidad sobre las fibras generadas y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas. Además, no se forman deposiciones de interés interferentes sobre las partes de las máquinas, mediante lo cual no se influye de manera desventajosa en procedimientos continuos corrientes.

De manera conocida, se modifican de manera desventajosa las propiedades textiles de una fibra y productos y productos semiacabados manufacturados a partir de ella, por el uso de aditivos sólidos como pigmentos. Así, se deterioran en particular la sensación al tacto y la resistencia al desgarro de la fibra. De manera sorprendente mediante una pequeña cantidad de uso, que se prefiere de acuerdo con la invención, se eluden los efectos desventajosos.

En el sentido de la invención, se denominan como pigmentos luminóforos o luminiscentes los pigmentos inorgánicos con propiedades luminiscentes. En el sentido de esta invención, se entienden como propiedades luminiscentes preferiblemente propiedades fotoluminiscentes como fluorescencia y/o fosforescencia. De modo particularmente preferido se usan luminóforos fosforescentes, puesto que por la mayor duración de vida de la fosforescencia respecto a la fluorescencia, se hace posible una mejor capacidad de selección de los luminóforos. Esto comprende en particular partículas anti-Stokes y partículas Stokes, que exhiben un efecto de sobreconversión o subconversión. Se prefieren particularmente aquellos que exhiben una excitación en luz no visible, como luz UV o IR y una emisión en la luz visible y/o en la luz no visible. Tales compuestos son conocidos por los expertos desde hace tiempo (véase Luminescence - From Theory to Applications, ed. C. R. Ronda, Wiley-VCH Verlag, 2008, pp. 133-177).

Los luminóforos comprenden en particular halogenuros binarios, terciarios o cuaternarios, óxidos, oxihalogenuro, sulfuro, oxisulfuro, sulfatos, oxisulfatos, nitrato, oxinitrato, nitratos, oxinitratos, fosfuro, fosfatos, halofosfatos, carbonatos, silicatos, oxisilicatos, vanadatos, molibdatos, wolframatos, germanatos u oxigermanatos de los elementos litio, sodio, potasio, rubidio, magnesio, calcio, estroncio, escandio, ytrio, lantano, titanio, zirconio, hafnio, niobio, tántalo, zinc, gadolinio, lutecio, aluminio, galio e indio. Estos compuestos inorgánicos de cuerpo sólido se activan así mismos (luminiscencia donador-aceptor o luminiscencia de carga-transferencia) o se activan con iones de los siguientes metales: indio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, paladio, plata, iridio, platino y oro.

Los expertos conocen recubrimiento de pigmentos en numerosas aplicaciones. Como ejemplo sirve la prevención de la fotocatalisis de partículas de dióxido de titanio, que son provistas de manera estandarizada con diferentes recubrimientos, preferiblemente inorgánicos. También se conocen las funcionalizaciones superficiales de luminóforos, para aumentar la capacidad de dispersión de los pigmentos en solventes acuosos u orgánicos (véase Phosphor Handbook, ed. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, 2ª ed., CRC Press, 2007, pp. 396-397).

A partir del documento DE 10 2009 056634 A1 y el estado de la técnica allí citado se conoce el uso de recubrimientos a base de silanol o silicato de sodio, para el mejoramiento de la estabilidad de partículas que son aplicadas en procedimientos sofisticados como recubrimiento y subsiguiente secado. Estos recubrimientos no están incluidos en la presente invención.

Como recubrimientos adecuados para los luminóforos entran en consideración recubrimientos orgánicos, inorgánicos-orgánicos y/o inorgánicos de acuerdo con la invención. Como recubrimientos inorgánicos preferidos pueden usarse silicatos, fosfatos, pirofosfatos y/o polifosfatos. Como recubrimientos orgánicos se usan en la invención polímeros, por ejemplo, homo-, co- o terpolímeros a base de poliacrilatos, poliuretanos, estireno-butadienos, polibutadienos, resinas de epóxido, etilvinilacetato, resinas de poliéster o de mezclas y/o productos de reacción de estas clases. En el sentido de la invención se prefieren sistemas entrecruzados, que entrecruzan o reactivos, en particular aquellos que pueden llegar a uniones químicas o asociativas con la superficie de la partícula. El recubrimiento puede depositarse en solución o dispersión sobre el pigmento luminiscente y usarse de inmediato la dispersión o solución así obtenida. De modo alternativo puede separarse el pigmento recubierto, por ejemplo separarse por filtración y secarse.

Como componentes de partida para la categoría de los poliuretanos son adecuados poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, como como los describe por ejemplo W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo aquellos de la fórmula



en la cual $n = 2$ a 4 , y Q es un radical hidrocarburo alifático con 2 a 18 , preferiblemente 6 a 10 átomos de C , un

radical hidrocarburo cicloalifático con 4 a 15, preferiblemente 5 a 10 átomos de C, un radical hidrocarburo aromático con 6 a 15, preferiblemente 6 a 13 átomos de C, o un radical hidrocarburo alifático con 8 a 15, preferiblemente 8 a 13 átomos de C, por ejemplo etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianat (HDI), 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-tri-metil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4- y 2,6-hexahidrotolulendiisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros, hexahidro-1,3- y -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'- y -4,4'-difenil-metan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,4-duroldiisocianato (DDI), 4,4'-estilbenodiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato (TODI) 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato (TDI) así como cualquier mezcla de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI), y/o naftilen-1,5-diisocianato (NDI).

Además, entran en consideración: trifenilmetano-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, como se obtienen por condensación anilina-formaldehído y subsiguiente fosgenación y se describen por ejemplo en el documento GB-PS 874 430 y GB-PS 848 671, m- y p-isocianatofenilsulfonilisocianatos de acuerdo con el documento US 3 454 606 A, arilpoliisocianatos perclorados, como se describen en el documento US 3 277 138 A, poliisocianatos que exhiben grupos carbodiimida, como se describen en el documento US 3 152 162 A así como en los documentos DE 25 04 400 A, DE 25 37 685 A y DE 25 52 350 A, norbornanodiisocianatos según el documento US 3 492 301 A, poliisocianatos que exhiben grupos alofanato, como se describen en el documento GB 994 890 A, los documentos BE 761 626 A y NL 7 102 524 A, poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, como se describen en el documento US 3 001 9731 A, en los documentos DE 10 22 789 C, DE 12 22 067 C y DE 10 27 394 C así como en los documentos DE 19 29 034 A y DE 20 04 048 A, poliisocianatos que exhiben grupos uretano, como se describen por ejemplo en el documento BE 752 261 C o en los documentos US 3 394 164 A y US 3 644 457 A, poliisocianatos que exhiben grupos urea con acilo según el documento DE 12 30 778 C, poliisocianatos que exhiben grupos biuret, como se describen en los documentos US 3 124 605 A, US 3 201 372 A y US 3 124 605 A así como en el documento GB 889 050 A, poliisocianatos preparados por reacciones de telomerización, como se describen en el documento US 3 654 106 A, poliisocianatos que exhiben grupos éster, como se mencionan en los documentos GB 965 474 A y GB 1 072 956 A, en el documento US 3 567 763 A y en el documento DE 12 31 688 B, productos de reacción de los isocianatos mencionados anteriormente con acetales según el documento DE 10 72 385 C y poliisocianatos que contienen ésteres poliméricos de ácidos grasos según el documento US 3 455 883 A.

También es posible usar los residuos de destilación que exhiben grupos isocianato que surgen en la preparación técnica de isocianato, dado el caso disueltos en uno o varios de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Además, es posible usar cualquier mezcla de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

Preferiblemente se usan los poliisocianatos técnicamente accesibles con facilidad, por ejemplo el 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato así como cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"), 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetandiisocianato y polifenil-polimetilenpoliisocianato, como se preparan mediante condensación anilina-formaldehído y subsiguiente fosgenación ("MDI crudo"), y poliisocianatos que exhiben grupos carbodiimida, uretonimina, uretano, alofanato, isocianurato, urea o biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular aquellos poliisocianatos modificados, que se derivan de 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato o bien de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetandiisocianato. Son bien adecuados también naftilen-1,5-diisocianato y mezclas de los mencionados poliisocianatos.

En el sentido de la presente invención se preparan en particular poliacrilatos mediante polimerización en solución, precipitación, emulsión, o emulsión inversa.

Los acrilatos son elegidos preferiblemente del grupo de 1,4-butanodiol di(met)acrilato, 1,6-hexanodiol di(met)acrilato, neopentil glicol di(met)acrilato, polietilén glicol di(met)acrilato, neopentil glicol adipato di(met)acrilato, neopentil glicol hidroxipivalato di(met)acrilato, dicitlopentanil di(met)acrilato, dicilopentenil di(met)acrilato modificado con caprolactama, ácido fosfórico di(met)acrilato modificado con óxido de etileno, ciclohexildi(met)acrilato modificado con un grupo alilo, isocianurato di(met)acrilato, trimetilolpropano tri(met)acrilato, dipentaeritritol tri(met)acrilato, dipentaeritritol tri(met)acrilato modificado con ácido propiónico, pentaeritritoltri(met)acrilato, trimetilolpropano tri(met)acrilato modificado con óxido de propileno, tris(acriloxietil) isocianurato, dipentaeritritolpenta(met)acrilato modificado con ácido propiónico, dipentaeritritol hexa(met)acrilato, dipentaeritritol hexa(met)acrilato modificado con caprolactama (met)acrilato ésteres de (met)acrilatos monofuncionales, como acaso metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, 2- etilhexil(met)acrilato, butil(met)acrilato, ciclohexil(met)-acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, polietilenglicolmono(met)acrilato, metoxipolietilenglicolmono(met)acrilato, polipropilenglicolmono(met)acrilato, polietilenglicol-polipropilenglicolmono(met)acrilato, polietilenglicol-politetrametilenglicolmono(met)acrilato y glicidil(met)acrilato; (met)acrilato difuncional, como acaso etilenglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicoldi(met)acrilato, polietilenglicoldi(met)acrilato, polipropilenglicoldi(met)acrilato, neopentilglicoldi(met)acrilato, alil(met)acrilato, bisfenol-A di(met)acrilato, bisfenol-A-di(met)acrilato modificado con óxido de etileno, bisfenol-A di(met)acrilato modificado con óxido de polietileno, bisfenol-S-di(met)acrilato modificado con óxido de etileno, bisfenol-S-di(met)acrilato, 1,4-butandioldi(met)acrilato, y

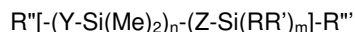
1,3-butilenglicol-di(met)acrilato; y (met)acrilato con tres o más grupos funcionales, como acaso trimetilolpropanotri(met)acrilato, glicerintrí(met)acrilato, pentaeritritol-tri(met)acrilato, pentaeritritol-tetra(met)acrilato, trimetilolpropanotri(met)acrilato modificado con etileno, dipentaeritritolhexa(met)acrilato, 2-hidroxietyl (met)acrilato, 2-hidroxiopropil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, estearilacrilato, 2-etilhexilcarbitolacrilato, omega -carboxipolicaprolactama monoacrilato, ácido acriloloxietílico, dímero de ácido acrílico, lauril (met)acrilato, 2-metoxietyl acrilato, butoxietyl acrilato, etoxietyl acrilato, metoxitrietyl glicol acrilato, metoxipolietyl glicol acrilato, estearil (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, tetrahidrofurfuril (met)acrilato, N-vinil-2-pirrolidona, isobornil (met)acrilato, dicitlopentenil acrilato, bencil acrilato, fenil glicidil eter epoxiacrilato, fenoxietyl (met)acrilato, fenoxi(poli)etyl glicol acrilato, nonilfenol acrilato etoxilado, ácido acriloloxietylftálico, tribromofenil acrilato, tribromofenol (met)acrilato etoxilado, metil metacrilato, tribromofenilmetacrilato, ácido metacriloloxietylílico, ácido metacriloloxietylilmaleico, ácido metacriloloxietylhexahidroftálico, ácido metacriloloxietylftálico, polietilén glicol (met)acrilato, polipropilén glicol (met)acrilato, beta -carboxietyl acrilato, N-metilol acrilamida, N-metoximetil acrilamidas, N-etoximetil acrilamida, N-n-butoximetilacrilamida, ácido sulfónico t-butil acrilamida, vinil estearato, N-metil acrilamida, N-dimetil acrilamida, N-dimetilaminoetyl(met)acrilato, N-dimetilaminopropil acrilamida, acrilolil morfolina, glicidil metacrilato, n-butil metacrilato, etil metacrilato, alil metacrilato, cetil metacrilato, pentadecil metacrilato, metoxipolietyl glicol (met)acrilato, dietilaminoetyl (met)acrilato, ácido metacriloloxietylilsuccínico, hexanodiol diacrilato, neopentil glicol diacrilato, trietyl glicol diacrilato, polietilén glicol diacrilato, polipropilén glicol diacrilato, pentaeritritol diacrilato monostearato, glicol diacrilato, 2-hidroxietylmetacrilolil fosfato, producto de adición de bisfenol A etilén glicol y acrilato, producto de adición de bisfenol F etilén glicol y acrilato, triciclododecanometanol diacrilato, trishidroxietyl isocianurato diacrilato, 2-hidroxi-l-acriloloxi-3-metacriloloxipropano, trimetilolpropano triacrilato, producto de adición de trimetilolpropano etilenglicol y triacrilato, producto de adición de trimetilolpropano propilén glicol y triacrilato, pentaeritritol triacrilato, trisacriloloxietyl fosfato, trishidroxietyl isocianurato triacrilato, triacrilato modificado con epsilon-caprolactama, trimetilolpropano etoxitriacrilato, producto de adición de glicerol propilén glicol y triacrilato, pentaeritritol tetraacrilato, producto de adición de pentaeritritol etilén glicol y tetraacrilato, ditrimetilolpropan tetraacrilato, dipentaeritritol hexa(penta)acrilato, dipentaeritritolmonohidroxi pentaacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, uretano acrilato, epoxiacrilato, poliesteracrilato, y/o poliesteracrilatos insaturados. Además, son adecuados co- y terpolímeros de los acrilatos mencionados con monómeros como estireno, vinilacetato, etilvinilacetato, gamma - acriloloxipropiltrimetoxisilano, gamma - acriloloxipropiltrietyl oxisilano, gamma-metacriloloxipropiltrimetoxisilano, gamma-metacriloloxipropiltrietyl oxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietyl oxisilano, divinildimetoxisilano, divinildietoxisilano, ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, ésteres del ácido vinilfosfónico y/o vinilésteres de los ácidos de Koch.

Como recubrimientos inorgánicos-orgánicos para los luminóforos entran en consideración en el sentido de la invención preferiblemente soles-geles, siliconas y silanos. Como materiales de partida para los polímeros de sol-gel pueden servir por ejemplo los siguientes compuestos orgánicos de silicio o sus mezclas, que son elegidos de entre el grupo de tetrametoxisilano, tetraetyl oxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetraisopropoxisilano, tetra-n-butoxisilano, tetraisobutoxisilano, tetrasec-butoxisilano, tetra-tert-butoxisilano, hidruro de trimetoxisilano, hidruro de trietyl oxisilano, hidruro de tripropoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietyl oxisilano, metiltri-propoxisilano, metiltriisopropoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltrietyl oxisilano, propiltrietyl oxisilano, butiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrietyl oxisilano, gamma -glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma - acriloloxipropiltrimetoxisilano, gamma - metacriloloxipropiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, metilfenildimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietyl oxisilano, divinildimetoxisilano, divinildietoxisilano, aminopropiltrietyl oxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietyl oxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrietyl oxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetyl)-3-aminopropiltrietyl oxisilano, N-(2-aminoetyl)-3-amino-propilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetyl)-3-aminopropilmetil-dietoxisilano y/o (3-trimetyl oxisililpropil)-dietyl enetriamina. Además son adecuados di- u oligosilanos con puentes de alquileno o arileno como 1,2-bis(trietyl oxisilil)etano, 1,2-bis(trimetyl oxisilil)etano, 1,4-fenilénbis(trietyl oxisilano), 1,4-fenilénbis(trimetyl oxisilano). Además, como reactivos del sistema pueden usarse las sales de aluminio, alcoholatos de aluminio, sales de zinc, alcoholatos de zinc, sales de zirconio, alcoholatos de zirconio, sales de titanio, alcoholatos de titanio, sales de hierro, alcoholatos de hierro, sales de manganeso o alcoholatos de manganeso.

El recubrimiento o el polímero son preparados preferiblemente en agua y/o solventes orgánicos, dado el caso con ayuda de agentes de dispersión, en particular en alcoholes mono-, oligo- o polifuncionales, de modo particularmente preferido en soluciones acuosas de los alcoholes previamente mencionados. El entrecruzamiento mediante hidrólisis de los componentes y subsiguiente condensación de reactivos hidrolizados es mediado por ácidos minerales u orgánicos, álcalis, bases orgánicas, catalizadores de metales de transición, como titanatos y/o zirconatos y/o solventes próticos, preferiblemente agua, puesto que ésta es ventajosa desde aspectos de seguridad como inflamabilidad y desde puntos de vista ambientales, en el que se obtiene el agente de recubrimiento como solución o dispersión coloidal. También pueden aplicarse directamente sobre el pigmento los silanos citados arriba y puede iniciarse el entrecruzamiento entre silano y la superficie del pigmento, mediante uno de los mediadores mencionados.

Los polímeros de silicona consisten mayormente en la unidad repetitiva dimetilsiloxano, la cual puede complementarse por ejemplo mediante reacciones de equilibrio con otros grupos siloxano.

En consecuencia, el polímero tiene la estructura



5 Al respecto, m y n adoptan independientemente uno de otro valores entre 0 y 100.000. La unidad básica - (O-Si(Me)₂)- con grupos funcionales que son dos grupos metilo (denominados como Me en el esquema de fórmula mencionado anteriormente) puede ser reemplazada parcial o totalmente por unidades del tipo - (O-SiRR')-, en la que R y R' pueden ser modificados independientemente uno de otro y dado el caso pueden contener radicales orgánicos del tipo alquilo, arilo, alquenilo, alquilarilo, arilalquilo, ariloalquenilo, alquenilarilo, hidrógeno, hidroxilo, amino, con grupos funcionales. Los radicales pueden estar unidos inmediatamente al átomo central de silicio o mediante un heteroátomo, como oxígeno o nitrógeno, a él. Las unidades de silicio están unidas mediante un grupo Y o están unidas directamente una a otra. Y y Z son elegidos independientemente uno de otro de entre los grupos orgánicos mencionados anteriormente o de entre los grupos de los heteroátomos mencionados. El polímero puede portar en posiciones α, ω grupos terminales R'' y/o R''' de los grupos nombrados anteriormente, que pueden ser elegidos independientemente uno de otro.

También pueden usarse mezclas de los polímeros o recubrimientos en el sentido de la invención. Estas mezclas puede ocurrir mutuamente mediante formulación y/o mediante uniones químicas de los diferentes polímeros/recubrimientos, por ejemplo en el sentido de un encapsulamiento núcleo-concha o de una red con interpenetración.

20 Los luminóforos son agregados directamente en forma de dispersiones, pastas, concentrados de color y/o polvos a la pulpa textil y las fibras luminiscentes son extendidas. Estas fibras pueden ser fabricadas bien sea mediante procedimientos de solución y precipitación o mediante introducción química de grupos funcionales, solución y subsiguiente precipitación, como por ejemplo mediante el procedimiento de viscosa, el procedimiento cupro o el procedimiento Lyocell. También pueden usarse los procedimientos para la fabricación de acetato de celulosa o ésteres de celulosa, para la fabricación de las fibras de acuerdo con la invención.

Para la fabricación de dispersiones o soluciones pueden usarse por ejemplo agentes auxiliares de dispersión, del grupo de los tensioactivos activos a los aniones, activos a los cationes o no ionógenos. Por razones de compatibilidad con otros agentes auxiliares de textiles se prefieren de modo particular los tensioactivos activos a los aniones o no ionógenos. Para el ajuste de la viscosidad de los agentes auxiliares de textiles es posible la adición de aditivos reológicos, como carboxialquilpolisacáridos o poliacrilatos.

35 Los luminóforos recubiertos y formas de preparación contenidas, pueden combinarse también con agentes comunes auxiliares de textiles, conocidos por los expertos y pueden ser aplicados conjuntamente en procedimientos estándar de textiles. Entre ellos se cuentan por ejemplo fluorocarbonos, plastificantes, resinas de alto injerto, aclaradores, colorantes, agentes que dan carácter hidrofílico o hidrófobo, aditivos contra la formación de motas, fijadores, agentes de entrecruzamiento, tensioactivos, aglutinantes poliméricos, adhesivos, agentes contra el deslizamiento y/o pigmentos. Los agentes auxiliares de textiles así obtenidos pueden ser usados como licores de lavado, espumas o pastas para el injerto textil de fibras, tejidos, telas tejidas o fieltros. También está de acuerdo con la invención la combinación de estos aditivos mencionados y los componentes mencionados anteriormente, para una preparación para el injerto de textiles. Como procesos técnicos adecuados de textiles entran en consideración por ejemplo procedimientos de agotamiento o aplicaciones de restricción como recubrimiento, equipamiento mediante telas tejidas, presión, procedimiento de atomización, aplicación de hilo individual y/o coloración.

Ejemplos:

45 Todos los datos de porcentaje en los ejemplos son datos de porcentaje en masa. Se define como ppm, 1 mg/kg. Los residuos de los pigmentos fueron analizados por medio de ICP-OES (plasma inductivamente acoplado con espectroscopía de emisión óptica, Thermo Scientific ICP-OES iCAP 6500). Se define como grado de descomposición, el que se degradó ya según las condiciones de reacción.

Ejemplos 1-3 de referencia:

Se calentaron a 90 °C luminóforos comunes en el mercado, en ácido sulfúrico al 10 % en peso. Se determinó el grado de descomposición después de 5 min y 15 min.

Ejemplo de referencia	Luminóforo	Grado de descomposición después de 5 min	Grado de descomposición después de 15 min
-----------------------	------------	--	---

1	IRUCG fósforo IR, compañía LDP LLC	64 %	92 %
2	F(a)SD-546-4, compañía Luminophor	78 %	98 %
3	F(a)SD-475-2, compañía Luminophor	81 %	100 %

Ejemplo 1 de realización:

Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 1 de referencia en 500 mL de metanol absoluto bajo atmósfera de gas inerte y se mezcló bajo agitación con 500 µL de Dynasilan® MEMO y 1 mL de metilmetacrilato. Al inicio de la polimerización se añadieron 14 mg de persulfato de amonio y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C por 6 h. Se separaron por filtración las partículas recubiertas y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante.

Estos luminóforos así recubiertos fueron sometidos a las condiciones descritas en el ejemplo 1 de referencia. Después de 15 min el 17 % de las partículas recubiertas no se descompuso.

Ejemplo 2 de realización:

Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 1 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte y se mezclaron bajo agitación con 1 mL de la mezcla de isómeros de 2-hidroxipropilmetacrilato y 3-hidroxipropilmetacrilato. Al inicio de la polimerización se añadieron 14 mg de persulfato de amonio y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C por 6 h. Se separaron por filtración las partículas recubiertas y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Estas partículas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y después de 15 minutos el 28 % de las partículas estaba intacto.

Ejemplo 3 de realización:

Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 1 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte, y bajo agitación se añadió mezclando una mezcla de Tubicoat ASD 5 % (copolímero de poliácilato de la compañía CHT R. Beitlich GmbH) e iSys LTX 2 % (producto sol-gel de la compañía CHT R. Beitlich GmbH). Se agitaron las partículas por 1 h a 40 °C, se separaron por filtración y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Las partículas así obtenidas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y después de 15 minutos aun el 40 % de las partículas estaba intacto.

Ejemplo 4 de realización:

Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 2 de referencia en 500 mL de metanol absoluto bajo atmósfera de gas inerte y se mezclaron bajo agitación con 500 µL de Dynasilan® MEMO y 1 mL de metilmetacrilato. Al inicio de la polimerización se añadieron 14 mg de persulfato de amonio y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C por 6 h. Se separaron por filtración las partículas recubiertas y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante.

Estos luminóforos así recubiertos fueron sometidos a las condiciones descritas en el ejemplo 1 de referencia. Después de 15 min el 18 % de las partículas recubiertas no se descompuso.

Ejemplo 5 de realización:

Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 2 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte y se mezcló bajo agitación con 1 mL de la mezcla de isómeros de 2-hidroxipropilmetacrilato y 3-hidroxipropilmetacrilato. Al inicio de la polimerización se añadieron 14 mg de persulfato de amonio y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C por 6 h. Se separaron por filtración las partículas recubiertas y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Estas partículas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y después de 15 minutos el 42 % de las partículas estaba intacto.

Ejemplo 6 de realización:

Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 2 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte y bajo agitación se agregó mezclando una mezcla de Tubicoat ASD 5 % (copolímero de poliácilato de la compañía CHT R. Beitlich GmbH) e iSys LTX 2 % (producto sol-gel de la compañía CHT R. Beitlich

GmbH). Se agitaron las partículas por 1 h a 40 °C, se separaron por filtración y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Las partículas así obtenidas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y después de 15 minutos aun el 25 % de las partículas estaba intacto.

Ejemplo 7 de realización:

5 Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 3 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte y se mezclaron bajo agitación con 1 mL de la mezcla de isómeros de 2-hidroxipropilmetacrilato, y 3-hidroxipropilmetacrilato. Al inicio de la polimerización se añadieron 14 mg de persulfato de amonio y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C por 6 h. Se separaron por filtración las partículas recubiertas y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Estas partículas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y después de 15 minutos el 39 % de las partículas estaba intacto.

Ejemplo 8 de realización:

15 Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 3 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte y bajo agitación se agregó mezclando una mezcla de Tubicoat ASD 5 % (copolímero de poliácrlato de la compañía CHT R. Beitlich GmbH) e iSys LTX 2 % (producto sol-gel de la compañía CHT R. Beitlich GmbH). Se agitaron las partículas por 1 h a 40 °C, se separaron por filtración y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Las partículas así obtenidas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y después de 15 minutos aun el 24 % de las partículas estaba intacto.

Ejemplos 9-11 de realización -variaciones del espesor de capa:

20 Se colocaron 5 g del luminóforo usado en el ejemplo 2 de referencia en 500 mL de agua destilada sin gas bajo atmósfera de gas inerte y bajo agitación se mezclaron con la mezcla de isómeros de 2-hidroxipropilmetacrilato y 3-hidroxipropilmetacrilato. Al inicio de la polimerización se añadió persulfato de amonio y se agitó la mezcla de reacción a 60 °C por 6 h. Se separaron por filtración las partículas recubiertas y se secaron en la cámara de secado a 80 °C hasta peso constante. Estas partículas fueron sometidas a las condiciones ácidas mencionadas en el ejemplo de referencia y se analizó cuantitativamente la cantidad de pigmento no descompuesto.

	<u>Metacrilato</u>	<u>Persulfato de amonio</u>	<u>Grado de descomposición después de 15 min</u>
<u>9</u>	<u>0,25 ml</u>	<u>3,5 mg</u>	<u>52 %</u>
<u>10</u>	<u>1 ml</u>	<u>14 mg</u>	<u>49 %</u>
<u>11</u>	<u>2,5 ml</u>	<u>35 mg</u>	<u>39 %</u>

Ejemplo 12 de realización:

30 Se equipó un patrón de popelín de poliéster en la tela tejida con un licor de lavado consistente en el luminóforo del ejemplo 1 de referencia y 50 g/L del aglutinante de poliuretano Arristan EPD de la compañía CHT R. Beitlich GmbH. Se ajustó la cantidad del luminóforo mediante ensayos de absorción de licor de lavado, de modo que se depositan 40 ppm de luminóforo sobre el material. Después de secar en el bastidor tensor a 120 °C por 3 min pudo detectarse por espectroscopía de fluorescencia, el pigmento distribuido homogéneamente. Después de un lavado doméstico a 40 °C el luminóforo fue detectable aún en 43 %, después del 10º lavado fue detectable con seguridad en 15 %.

Ejemplo 13 de realización:

35 Se molieron las partículas luminiscentes del ejemplo 1 de referencia hasta partículas de diferente tamaño promedio, a continuación se recubrieron según el ejemplo 1 de realización. Después de ello se incorporaron de manera homogénea agitando en una solución acuosa, que se había ajustado con un espesante a base de acrilato (Hycril® 0262 de la compañía Arkema) a 100 mPas (aguja 1, viscosímetro Brookfield). Se determinó la velocidad de decantación de las partículas, con un lápiz láser corriente en el mercado ($\lambda = 980 \text{ nm}$).

Ejemplo	d₅₀ [µm]	Tiempo de decantación * [h]
1	4,0	0,5
2	2,1	12

3	0,9	72
*El tiempo de decantación comprende el intervalo de tiempo, hasta que ya no es detectable pigmento en la solución sobrenadante.		

Ejemplo 14 de realización:

5 Se molieron partículas luminiscentes del ejemplo 2 de referencia hasta diferentes tamaños promedio de partícula y a continuación se recubrieron según el ejemplo 5 de realización. Después de ello se incorporaron de manera homogénea agitando en una solución, que se había ajustado con un espesante a base de éter de celulosa (espesante Tubicoat HEC de la compañía CHT) a 100 mPas (aguja 1, viscosímetro Brookfield).

Mediante centrifugación a diferentes números de revoluciones se probó la estabilidad a la sedimentación. Se determinó la completitud de la decantación con un lápiz láser común en el mercado ($\lambda = 980 \text{ nm}$).

Número de revoluciones [rpm]	d_{50} [μm]	Decantación
3.000	11,6	Completa
	0,96	Incompleta

10 **Ejemplo 15 de realización:**

15 En una viscosa modal de hilado terminado (5,97 % de celulosa, 6,14 % de álcali) se incorporó agitando de manera homogénea una dispersión del pigmento luminiscente mencionado en el ejemplo 3 de realización. A la pulpa textil se agregaron diferentes cantidades suplementarias de pigmento respecto a la celulosa y se hiló mediante una tobera con 1.380 perforaciones a $45 \mu\text{m}$ en un baño de hilado corriente de ácido sulfúrico, en el que de ningún modo eran detectables anomalías. Las fibras fueron lavadas completamente, se secaron y a continuación se midió la resistencia de la fibra y la elongación de la fibra.

	Ejemplo	Luminóforo sobre celulosa [ppm]	Resistencia acondicionada de la fibra [cN/tex]	Elongación acondicionada [%]
Modal 1,3 dtex	1	7,5	35,8	12,8
	2	1.500	33,6	12,3

Ejemplo 16 de realización:

20 A NMMO 78 % en agua se incorporó agitando de manera homogénea una dispersión que contenía 2 % de pigmento luminiscente mencionado en el ejemplo 3 de realización y se homogeneizó por medio de Ultraturax® (agitador de alta velocidad). A continuación se añadió celulosa y después de ello se separó agua por destilación bajo vacío, para llevar la celulosa a solución. Se hiló la pulpa textil en un baño de hilado (NMMO 20 %), el comportamiento observado de hilado fue muy bueno. A continuación se lavaron las fibras hasta que estaban libres de NMMO, se secaron entonces y luego se determinó la resistencia de la fibra y la elongación de la fibra.

	Ejemplo	Luminóforo sobre celulosa [ppm]	Resistencia acondicionada de la fibra [cN/tex]	Elongación acondicionada [%]
Lyocell 1,3 dtex	1	1.000	37	10,6
	2	30.000	34,1	9,8

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fibras naturales y/o sintéticas, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas, que contienen luminóforos con un recubrimiento superficial a base de agentes de recubrimiento orgánicos, inorgánicos-orgánicos y/o inorgánicos en la masa y/o la superficie, en donde la cantidad de luminóforo con respecto a fibra seca, textil seco, cuerpo moldeado seco o producto semiacabado seco es de 0,01 a 100 ppm.
2. Fibras, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** comprenden fibras regeneradas o cuerpos moldeados de celulosa.
- 10 3. Fibras, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** la cantidad de luminóforo con respecto a fibra seca, textil seco, cuerpo moldeado seco o producto semiacabado seco es 0,1 a 50 ppm, de modo particular 0,5 a 10 ppm.
4. Fibras, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** el tamaño promedio de partícula de los luminóforos es 0,1 a 30 µm, en particular de 0,5 a 4 µm, de modo particular de 0,5 a 1 µm.
- 15 5. Fibras, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** los luminóforos exhiben un recubrimiento inorgánico que contiene fosfatos, pirofosfatos, polifosfatos y/o silicatos.
6. Fibras, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** los luminóforos exhiben un recubrimiento orgánico-inorgánico que contiene silanos, siliconas y/o sol-geles.
- 20 7. Fibras, y textiles, cuerpos moldeados y productos semiacabados manufacturados a partir de ellas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** los luminóforos exhiben un recubrimiento orgánico que contiene poliacrilatos, poliuretanos, polibutadienos, poliestireno-butadieno, resinas de epóxido, resinas de poliéster y/o resinas de etilvinilacetato.
- 25 8. Uso de fibras, cuerpos moldeados y productos semiacabados de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la fabricación de textiles, nidadas textiles, fieltros, fibras, hilos, compuestos y/o sus precursores, que contienen fibras naturales y/o sintéticas.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8 mediante aplicación de procedimientos técnicos textiles, en particular mediante procedimientos de agotamiento o aplicaciones de restricción como recubrimiento, equipamiento mediante telas tejidas, presión, procedimiento de atomización, aplicación de hilo individual y/o coloración.
- 30 10. Textiles que contienen fibras de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.