



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106536817 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201580033888.1

(22)申请日 2015.03.20

(30)优先权数据

P201430741 2014.05.20 ES

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/ES2015/070198 2015.03.20

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/177386 ES 2015.11.26

(71)申请人 坎塔布里亚大学

地址 西班牙坎塔布里亚

申请人 桑坦德里纳纺织有限公司

(72)发明人 朱安·马科斯·桑兹卡萨多

罗德里戈·阿尔卡拉斯德拉奥萨

费尔南多·莫雷诺格拉西亚

弗朗西斯科·冈萨雷斯费尔南德斯

乔斯·玛丽亚·赛斯维加

布鲁诺·阿斯皮尔

罗伯托·冈萨雷斯

维森特·马丁内斯

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 高世豪

(51)Int.Cl.

D06P 1/00(2006.01)

D06P 1/52(2006.01)

A41D 31/00(2006.01)

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/77(2006.01)

D06N 3/00(2006.01)

D06N 3/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

用于制造长余辉磷光织物的方法和由其获得的织物

(57)摘要

本发明描述了用于制造长余辉磷光织物的新方法,以及包含所述织物的用于诸如安全、家居、体育、卫生、专业等的领域的服装制品。所述方法包括:(i)制备包含掺杂有铕和镱的铝酸锶颜料的染色用组合物;(ii)通过刮刀涂覆或回转筛涂覆用所述组合物涂覆初始织物;(iii)干燥;以及(iv)聚合。由此所得的织物具有长余辉磷光特性和高的耐洗涤性,从而保持初始织物在其机械特性、舒适性、透气性和/或高可视性特性方面的工厂规格,如果相关的话。

1. 一种用于获得长余辉磷光织物的方法,包括以下步骤:
 - a) 制备包含掺杂有铕和铈的铝酸锶颜料的染色用组合物;
 - b) 通过刮刀涂覆或回转筛涂覆用所述组合物涂覆初始织物;
 - c) 干燥;以及
 - d) 聚合。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述颜料以粉末的形式使用,其中颗粒的尺寸为1微米至100微米。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述颗粒的d₅₀为10微米至20微米。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述颗粒的d₉₀小于30微米。
5. 根据权利要求3或4中任一项所述的方法,其中所述颜料的所述颗粒是通过用在可见光-UV范围内的半透明材料涂覆而被包封的。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述半透明材料或透明材料为SiO₂。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述染色用组合物包含1重量%至30重量%的颜料、40重量%至98重量%的基础糊剂和1重量%至30重量%的固定剂,其中所述基础糊剂包括聚氨酯的水性悬浮体,所述固定剂为基于三聚氰胺-甲醛树脂的组合物,其中百分比相对于基础糊剂、固定剂和颜料的总重量按重量来表示。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述染色用组合物还包含量为相对于每kg基础糊剂、固定剂和颜料的1g至99g的增稠剂,所述增稠剂包括聚丙烯酸。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述染色用组合物的粘度为在20℃下3Pa·s至8Pa·s并且pH值大于5.5。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中通过气刀涂覆进行所述初始织物的涂覆。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在120℃至150℃的温度下进行所述组合物的干燥。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中通过在150℃至180℃的温度下施加连续的热循环进行所述聚合。
13. 根据权利要求11或12中任一项所述的方法,其中在相继的120℃、140℃、170℃、170℃、170℃和170℃的温度下进行6个循环的干燥和聚合。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,还包括一个或更多个精加工处理步骤。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述精加工处理为:使用丙烯酸酯的气刀涂覆;使用由浸轧浴施用的软化剂处理;防水处理;防污处理;抗酸处理;通过浸轧浴施加免烫精加工;防缩处理;或者压光。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述织物选自棉、聚酯和棉-聚酯混合物。
17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述织物为符合标准ISO 20471:2013的高可视性织物。
18. 一种长余辉磷光织物,通过根据前述权利要求中任一项所述的方法获得。
19. 根据权利要求18所述的织物,所述织物的颜料密度为0.1g/m²至1000g/m²。
20. 根据权利要求18或19所述的织物,在相对于基础糊剂、固定剂和颜料的总重量为15

重量%的颜料浓度下,所述织物的颜料密度为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。

21. 一种服装制品,包含根据权利要求18至20中任一项所述的织物。

用于制造长余辉磷光织物的方法和由其获得的织物

技术领域

[0001] 本发明属于用于诸如安全、家居、体育、卫生、专业等的领域的磷光织物领域，特别地，本发明涉及用于制造长余辉磷光织物的新方法以及所获得的用于以上领域的织物。

背景技术

[0002] 目前用于制造供各个领域使用的具有磷光特性的织物的方法常规地通过用磷光纱制造织物或者通过向织物中添加磷光片以提供磷光来进行。组分通过以下方式施用在织物中以实现良好的磷光特性：纤维自身 (FR 2909096、KR20010016536、W003002794、W02006100175)，通过施用热粘合剂或由这些纤维制造的缝合的光致发光片，或者通过涂覆浆料 (CN102154824、KR20120041887)。然而，这些制造方法存在一些缺点，例如，织物丧失良好的手感和足够的柔性，从而丧失织物的舒适性和透气性。

[0003] 此外，采用这些常规的制造方法无法控制织物的典型的磷光衰减时间，并且与由施用有任何其他的常规纺织染料 (分散染料、直接染料、酸性染料、碱性染料、反应性染料、瓮 (tina) 染料等) 的织物所显示的强度相比，所述织物的强度无法得到证明或者相对较低。在这种情况下，这些织物的耐洗涤性降低 (在一些情况下，其耐不住第一次洗涤)，并且磷光通常在几次洗涤之后消失，使得织物不能用于最初的目的。

[0004] 鉴于以上内容，在现有技术水平下仍然提供具有改善特性的磷光织物，特别是长余辉磷光织物，即，以可控方式长时间地保持磷光特性并且还保持基础织物的机械特征、舒适性特征和透气性特征以及反复洗涤之后的磷光性的织物，从而延长织物和由其制造的服装制品的寿命。

附图说明

[0005] 图1描述了在停止刺激根据本发明实施例1的长余辉磷光织物之后作为经过时间 (分钟) 的函数的亮度 (mcd/m^2) 衰减。平行于X轴的线表示按照标准UNE23035的人眼适应于黑暗的阈值。

发明内容

[0006] 在第一方面中，本发明涉及用于制造具有高强度的长余辉磷光织物的方法。

[0007] 本发明的方法可以使用任何类型的织物来实施，并且在这点上没有任何限制。因此，织物可以是任何常规过程制造的由任何“坯布 (empesa)” (没有进行任何处理的毛边织物所使用的名称，例如当它们离开织机时) 制成的纺织织物或非织造织物和/或由任何类型的天然纤维、人造纤维或合成纤维或者纤维混合物制成的编织物。

[0008] 在一个特别的实施方案中，织物选自聚酯、棉和棉-聚酯共混物。在一个特别的实施方案中，织物已预先经过化学漂白和/或丝光处理。在一个优选的实施方案中，织物具有符合标准ISO 20471:2013的高可视性。织物的高可视性需要稳定地照亮织物以发出可见光。在这点上，本发明人出乎意料地发现，对高可视性织物实施的本发明方法 (并且特别

地当可视性是黄色时)没有导致初始织物的亮度特性降低。因此,可以制造符合标准ISO 20471:2013(优选黄色)并且同时具有长余辉磷光的高可视性织物。

[0009] 本发明的方法包括以下步骤:

[0010] a) 制备包含掺杂有铕和铽的铝酸锶颜料的染色用组合物;

[0011] b) 通过刮刀涂覆或回转筛涂覆用所述组合物涂覆初始织物;

[0012] c) 干燥;以及

[0013] d) 聚合。

[0014] 可用于实施本发明的颜料为掺杂有铕和铽的铝酸锶。用于制备染色用组合物的颜料必须是粉末的形式,其中颗粒的尺寸为1微米至100微米。优选地,颗粒的d50为10微米至20微米或者d90小于30微米。颗粒尺寸是很重要的,因为其必须足够大以确保颜料产生磷光并且必须足够小以使颜料牢固地附着至织物。在使用之前,优选地包封颜料颗粒以保护其免于例如与染色用组合物的组分或者与外部试剂(如水、洗涤剂等)进一步接触。包封可以使用能够在颗粒上产生涂层并且在可见光-UV下透明或半透明的起始化合物(例如, SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等及其混合物)通过常规方法先验地完成。包封产生良好的颗粒涂层,从而增加了颗粒的颗粒尺寸并且降低了颜料的磷光性。本发明人观察到,虽然涂层减少了辐射的通过,但是该减少通过颜料至织物的改进固定得以补偿。在一个特别的实施方案中,颗粒涂层为 SiO_2 。例如,这可常规地通过在含醇的酸性溶液中使颗粒与原硅酸乙酯接触然后干燥所得混合物来获得。

[0015] 除了颜料之外,染色用组合物还包含基础糊剂和固定剂。在一个特别的实施方案中,组合物包含1%至30%的颜料、40%至98%的基础糊剂和1%至30%的固定剂,其中百分比是指相对于基础糊剂、固定剂和颜料的总重量的重量百分比。

[0016] 在一个优选的实施方案中,染色用组合物包含8%至20%,更优选10%至15%的颜料。

[0017] 在一个特别的实施方案中,基础糊剂包括聚氨酯(PU)的水性悬浮体。在一个特别的实施方案中,固定剂为基于三聚氰胺-甲醛树脂的组合物。

[0018] 染色用组合物还包含量为相对于每kg基础糊剂、固定剂和颜料的1g至99g的增稠剂,所述增稠剂包括聚丙烯酸。本发明的发明人观察到,增稠剂的存在给予染色用组合物以在20℃下测量为3Pa·s至8Pa·s的粘度,这非常适于使本发明所提供的织物具有至少30次洗涤的耐洗涤性和120分钟或更长的衰减时间。还控制pH值以维持pH值大于约5.5,这对于获得期望结果也是重要的。而且,基础糊剂对颜料是惰性的以使其不改变颜料并且使颜料颗粒能够粘附于织物。

[0019] 织物的涂覆使用用于该目的的常规设备通过印刷技术、刮刀涂覆或回转筛涂覆来进行。在一个优选的实施方案中,通过气刀涂覆来进行该涂覆。然后,在120℃至150℃的温度下进行染色用组合物的干燥。干燥时间是可变的,通常为20秒至120秒,但是这取决于该过程的其他参数,例如染色用组合物、织物类型等。然后发生聚合,在其中使预先干燥的织物经历150℃至180℃的温度。聚合时间也是可变的,通常为30秒至180秒。在一个特别的实施方案中,干燥和聚合同时发生。在一个特别的实施方案中,通过在150℃至180℃的温度下施加连续的热循环进行聚合。通常,每个循环的持续时间为5秒至30秒。在一个特别的实施方案中,在相继的120℃、140℃、170℃、170℃、170℃和170℃的温度下进行6个循环的干燥

和聚合。

[0020] 所得织物具有颜料密度,即每单位织物表面中颜料的量,其是根据所使用的增稠剂的量、刀片的高度、刀片的倾角、初始织物、所述方法的条件等而可变的。在一个特别的实施方案中,该量为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $1000\text{g}/\text{m}^2$,优选地 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $100\text{g}/\text{m}^2$,并且更优选地 $1\text{g}/\text{m}^2$ 至 $40\text{g}/\text{m}^2$ 。在一个特别的实施方案中,对于相对于基础糊剂、固定剂和颜料的总重量为15重量%的颜料浓度,所得的颜料密度为 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0021] 本发明的方法还可包括一个或更多个另外的精加工处理步骤。这些步骤通常是指织物通常所经历的任何常规的精加工处理过程。所述精加工处理的实例为:使用丙烯酸酯进行刮刀涂覆以向织物提供强度和刚度;使用由浸轧浴施用的软化剂处理以赋予织物以柔软、弹性和亲水的触感,例如通过施用经非离子乳化剂改性的季铵化聚硅氧烷聚合物纳米乳剂;使用聚四氟乙烯(PTFE)进行Teflon型防水处理;防污处理;抗酸处理;通过浸轧施加免烫精加工;防缩处理——包括洗涤和施压以防止织物随后收缩的处理;或者压光,施加温度和压力,例如在低温下在30kg下进行。

[0022] 在另一个方面中,本发明涉及通过本发明方法获得的长余辉磷光织物。

[0023] 所述织物具有多个优点,其中显著的是长余辉磷光,这在本发明的背景下是指这样的事实:在织物经受UV范围内的光源作用之后,衰减时间等于或大于120分钟,优选地等于或大于130分钟,更优选地等于或大于140分钟并且甚至更优选地等于或大于150分钟。衰减时间意指在停止投射在织物上的光刺激之后,织物由于其被激发的颗粒发光而为适应于黑暗的人眼可见的时间。因此,一旦织物被UV光刺激,则在所述衰减时期内,在需要时在织物中可出现长余辉磷光。

[0024] 在一个优选的实施方案中,本发明的织物是高可视性的长余辉磷光织物。在这种情况下,本发明人发现,所得织物中保留了符合标准ISO 20471:2013的高可视性特性;另外,织物在经受本发明的方法之后的初始颜色没有改变,并且还实现了长余辉磷光。因此,所得织物在经受恒定的光刺激时(即,在非常短的持续时间内)能够发光,并且在没有光刺激的情况下能够发出长余辉磷光。

[0025] 本发明的织物的另一个优点在于,其可以经受各种精加工处理以改变织物的某些特性或向织物增加某些特性,并且不丧失自身的长余辉磷光特性。

[0026] 此外,在实施本发明的方法之后,初始织物保持其良好手感、柔性、舒适性和透气性的机械特性,并且保持其热特征。就织物的光强度而言,甚至可以期望有所提高,原因是被并入的颜料吸收UV辐射,阻止了至少部分的所述辐射使织物劣化。

[0027] 就抗洗涤强度而言,按照下述方案,在30次洗涤之后达到等于或大于120分钟的衰减时间。按照下述方案,在对服装制品进行至少30次洗涤之后,获得了这些时间;通常,洗涤次数越少,这些衰减时间相同或更大。

[0028] 最后,通过本发明的方法对象向织物施加磷光特性的可能性具有额外的经济优势,因为相同的基础织物可用于任何其他染色过程。

[0029] 本发明的织物可用于各个领域,例如安全、家具、体育、卫生等。因此,其可以没有限制地用于制造任何类型的制品。特别地,其可用于制造供这些领域使用的服装制品,例如,所以在另一个方面中,本发明提供了包含根据本发明的织物的服装制品。所述服装制品的实例为夹克、罩衫、围裙、长外衣、运动装等,并且其具有以上关于织物所提到的相同机械

特性和热特性。

实施例

[0030] 实施例1:用于制造具有长余辉磷光的棉织物的方法

[0031] 其使用经化学漂白和丝光处理的棉织物来进行(用氢氧化钠对棉纤维进行标准处理以改变纤维的化学结构,从而将最初的 α -纤维素转化为多形结构的 β -纤维素、增加纤维的总表面及其反射比、向其提供更多光泽和更柔软的感觉)。使用87%的基于聚氨酯的水性悬浮体(Tubicoat FBWW, CHT Bezema)作为基础糊剂、3%的三聚氰胺-甲醛树脂(Tubicoat Fixierer HT, CHT Bezema)作为固定剂和10%的涂覆有 SiO_2 保护层的掺杂有铟和镉的铝酸锶(粒径为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ——在本实施例中, $d_{95} < 30\mu\text{m}$) (MHG-6EW, ZHEJIANG MINHUI LUMINOUS TECHNOLOGY CO., LTD)来制备染色用组合物。染色用组合物还包含每kg以上组分总量12g的基于聚丙烯酸的增稠剂(分散在异链烷烃中的丙烯酸铵的水溶液,具有表面活性剂、10%至25%的石油馏出物(加氢处理轻馏分)、小于0.5%的无水氨、小于1%的剩余单体MAK) (Tubicoat Verdicker LP, CHT Bezema)。用于施用的染色用组合物具有约6Pas的粘度(相对湿度为70%至80%和室温20℃;粘度计HAAKE VT-02)。

[0032] 通过气刀涂覆施用组合物,然后使织物在RAME机器(在织物精加工处理中用以扩展织物并校正编织扭曲的机器)中经受干燥和聚合。为了该目的,施加以下热循环:在130℃下12秒、在155℃下12秒、在170℃下12秒、在170℃下12秒和在170℃下12秒。

[0033] 然后测定所得织物的长余辉磷光特征,并且在图1中示出。

[0034] 为了测定本发明织物的抗洗涤强度,随后进行下述的实验方案(基于在纺织工业中设计为在没有直接等同物的情况下用于应急标志的标准DIN 67510、UNE 23035和ISO 16069):

[0035] ●照明:氙弧灯150W;

[0036] ●样品位置:处于使在样品中心处和距样品中心等距(3cm)的四个点处的照明度为1000+30勒克斯的位置;

[0037] ●照明时间:5分钟;

[0038] ●在停止照明后总计30分钟内的每分钟进行亮度测量 L (mcd/m^2);

[0039] ●使用的探测器:“LMT B520 L”,具有直径为5cm的与样品接触的测量头;

[0040] ●计算衰减时间:根据以下方程在第10分钟和第30分钟之间进行二次回归(亮度以 mcd/m^2 计并且时间以分钟计):

[0041] $\text{Log}(L) = a \cdot \log(t)^2 + b \cdot \log(t) + c$,

[0042] 其中 t 为从停止照明开始经过的时间。在获得 a 、 b 和 c 的值之后,通过将所得方程外推至对于适应于黑暗的人眼而言的亮度阈值($L_{\text{阈值}} = 0.3 \text{mcd}/\text{m}^2$)获得衰减时间的值 $t_{\text{衰减}}$ 。

[0043] 按照标准UNE-EN ISO 6330:2012根据程序6A进行洗涤:40℃下在没有洗涤剂并且负荷大于3kg的情况下洗涤15分钟,然后以3分钟、2分钟和2分钟的持续时间进行3次冲洗,并且风干。

[0044] 下表1示出了在停止刺激根据本发明的织物(实施方案的实施例1) 10分钟后洗涤0次和洗涤1次之后的衰减时间和亮度的测试结果:

[0045]

	洗涤次数	
	0	1
	138 分钟	132 分钟
	洗涤次数	
本发明织物的衰减时间 (实际时间)	0	1
	5.5 mcd/m ²	5.5 mcd/m ²
本发明织物的亮度 (停止刺激 10 分钟后)	洗涤次数	
	0	1
	5.5 mcd/m ²	5.5 mcd/m ²

[0046] 此外,通过下表中示出的测试来证明抗洗涤强度,其中按照标准UNE23035等(DIN 67510或ISO 16069)测量了亮度和达到0.3mcd/m²亮度值的时间(适应于黑暗的人眼的阈值;在这种情况下,衰减时间是在停止刺激(5分钟氙灯,1000勒克斯)之后的实际时间,即,直到样品的亮度达到阈值时测量而不是估算的时间)。下表2示出了结果:

[0047]

结果	洗涤次数			
	0	1	10	30
本发明的长余 辉磷光织物	衰减时间 =	衰减时间 =	衰减时间 =	衰减时间 =
	138 分钟	132 分钟	129 分钟	125 分钟
	L(10 分钟) =	L(10 分钟) =	L(10 分钟) =	L(10 分钟) =
	5.5 mcd/m ²	5.5 mcd/m ²	5.2 mcd/m ²	4.7 mcd/m ²

[0048] 本发明不限于已描述的具体实施方案,本发明还涵盖例如可以由本领域技术人员在可以由权利要求获得的范围内进行的变型。

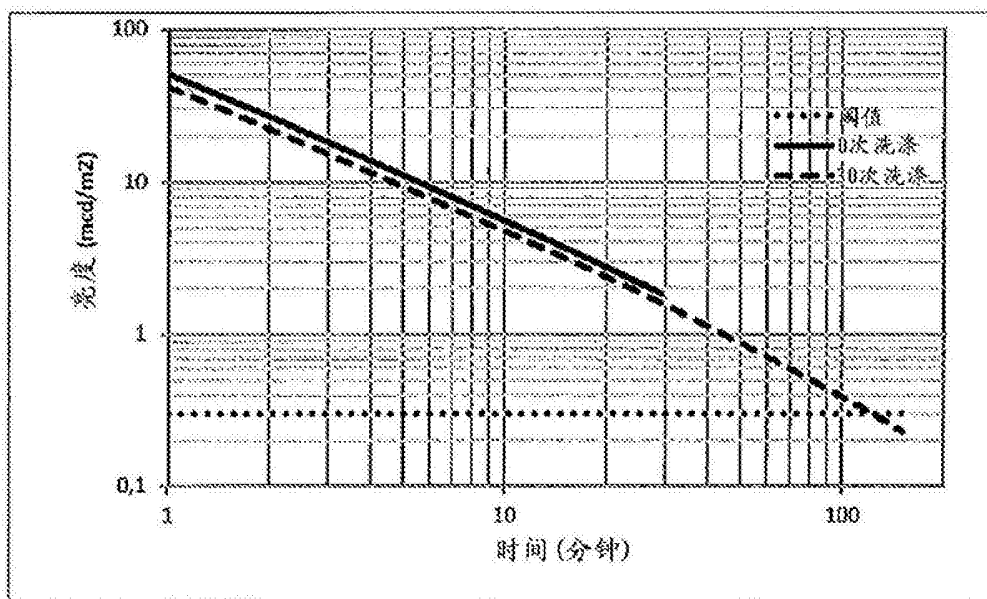


图1