

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/177386 A1

(43) Fecha de publicación internacional
26 de noviembre de 2015 (26.11.2015) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

A41D 31/00 (2006.01) *D06P 1/00* (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01) *C09D 5/22* (2006.01)
D06N 3/14 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)

(Cantabria) (ES). **GONZÁLEZ, Roberto**; Avenida Textil Santanderina, s/n, Cabezón de la Sal, E-39500 Santander (Cantabria) (ES). **MARTÍNEZ, Vicente**; Avenida Textil Santanderina, s/n, Cabezón de la Sal, E-39500 Santander (Cantabria) (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070198

(74) **Mandatario: VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**; Paseo de la Castellana 93, E-28046 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:

20 de marzo de 2015 (20.03.2015)

(81) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201430741 20 de mayo de 2014 (20.05.2014) ES

(71) **Solicitantes: UNIVERSIDAD DE CANTABRIA** [ES/ES]; Avda. de los Castros, s/n, E-39005 Santander (Cantabria) (ES). **TEXTIL SANTANDERINA, S.A.** [ES/ES]; Avenida Textil Santanderina, s/n, Cabezón de la Sal, E-39500 Santander (Cantabria) (ES).

(72) **Inventores: SANZ CASADO, Juan Marcos**; Avenida Textil Santanderina, s/n, Cabezón de la Sal, E-39500 Santander (Cantabria) (ES). **ALCARAZ DE LA OSA, Rodrigo**; Fac. de Ciencias, Univ. de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, E-39005 Santander (Cantabria) (ES). **MORENO GRACIA, Fernando**; Fac. de Ciencias, Univ. de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, E-39005 Santander (Cantabria) (ES). **GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, Francisco**; Fac. de Ciencias, Univ. de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, E-39005 Santander (Cantabria) (ES). **SAIZ VEGA, José María**; Fac. de Ciencias, Univ. de Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, E-39005 Santander (Cantabria) (ES). **ASPEEL, Bruno**; Avenida Textil Santanderina, s/n, Cabezón de la Sal, E-39500 Santander

(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING LONG LASTING PHOSPHORESCENT FABRICS AND FABRICS OBTAINED THEREOF

(54) **Título :** PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE TEJIDOS FOSFORESCENTES DE LARGA DURACIÓN Y TEJIDOS OBTENIDOS A PARTIR DEL MISMO

(57) **Abstract:** The invention describes a new method for manufacturing long lasting phosphorescent fabrics, and articles of clothing comprising said fabric for use in fields such as security, domestic, sports, health, professional, etc. The method comprises (i) preparing a composition for dyeing comprising a strontium aluminate pigment doped with europium and dysprosium (ii) coating a starting fabric with said composition by knife or rotary screen coating, (iii) drying and (iv) polymerizing. The fabrics thus obtained have long lasting phosphorescent properties and a high resistance to washing, maintaining the factory specifications of the starting fabric with respect to its mechanical properties, comfort, breathability and/or high visibility properties, if relevant.

(57) **Resumen:** La invención describe un nuevo procedimiento para la fabricación de tejidos fosforescentes de larga duración, y de prendas que comprenden dicho tejido para su uso en los ámbitos tales como el de la seguridad, doméstico, deportivo, sanitario, profesional, etc. El procedimiento comprende (i) preparar una composición para tinción que comprende un pigmento de aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio (ii) recubrir un tejido de partida con dicha composición mediante rasqueta al aire o cilindro, (iii) Secado y (iv) Polimerizado. Los tejidos así obtenidos presentan propiedades fosforescentes de larga duración y una alta resistencia al lavado, manteniendo las especificaciones de fábrica del tejido de partida con respecto a sus propiedades mecánicas, de comodidad, de transpirabilidad y/o sus propiedades de alta visibilidad, en su caso.



WO 2015/177386 A1

**PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE TEJIDOS FOSFORESCENTES DE
LARGA DURACIÓN Y TEJIDOS OBTENIDOS A PARTIR DEL MISMO**

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se encuadra en el sector de los tejidos fosforescentes para su uso en ámbitos de seguridad, doméstico, deportivo, sanitario, profesional, etc., y en particular se refiere a un nuevo procedimiento de fabricación de tejidos fosforescentes de larga duración, y a los tejidos obtenidos para su uso en los ámbitos citados.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El actual proceso de fabricación de tejidos con propiedades fosforescentes para uso en diversos ámbitos, se realiza convencionalmente mediante la confección de los mismos con hilo fosforescente o mediante la adición de parches fosforescentes para proporcionar fosforescencia al tejido. Los componentes se aplican en el tejido en la propia fibra (FR 2909096, KR20010016536, WO03002794, WO2006100175), por la aplicación de parches fotoluminiscentes termoadhesivos o cosidos hechos con estas fibras, o mediante una lechada de recubrimiento (CN102154824, KR20120041887) para permitir unas buenas propiedades de fosforescencia. Sin embargo, estos métodos de fabricación presentan algunas desventajas como son la pérdida del buen tacto del tejido y de una flexibilidad adecuada, la pérdida por tanto de la comodidad del tejido, y de la transpirabilidad.

Además, con estos métodos de fabricación convencionales los tiempos de decaimiento típicos de la fosforescencia en el tejido no están controlados, y la solidez del mismo no está demostrada o es relativamente baja comparada con la solidez que presenta un tejido al que se le ha aplicado cualquier otro colorante textil convencional (disperso, directo, ácido, básico, reactivo, tina...). En este sentido, la resistencia de estos tejidos a los lavados es reducida (en algunos casos no resisten el primer lavado), y la fosforescencia desaparece típicamente a los pocos lavados haciendo el tejido inservible para el propósito inicial.

A la vista de lo expuesto sigue existiendo la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar tejidos fosforescentes con propiedades mejoradas, en particular, tejidos fosforescentes de larga duración, es decir, que mantengan las propiedades fosforescentes durante largo tiempo, de forma controlada, y que además mantengan

las características mecánicas, de comodidad y de transpirabilidad del tejido base, y la fosforescencia después de repetidos lavados alargando así la vida útil del tejido y la prenda con él confeccionada.

5 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Representa la atenuación de la luminancia (mcd/m^2) en función del tiempo transcurrido (minutos) tras el cese de la estimulación de un tejido fosforescente de larga duración según el Ejemplo 1 de la presente invención. La línea paralela al eje X representa el umbral del ojo humano adaptado a la oscuridad según la norma
10 UNE23035.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto la invención se relaciona con un procedimiento para la fabricación de un tejido fosforescente de larga duración y elevada solidez.

15 El procedimiento de la invención puede ponerse en práctica con cualquier tipo de tejido, sin que exista ninguna limitación en este sentido. El tejido puede ser por tanto un tejido textil o un tejido no-tejido, de cualquier "empesa" (nombre utilizado para los tejidos en crudo y sin ningún proceso, tal como salen del telar) y/o trama, fabricado con cualquier tipo de fibra, natural, artificial o sintética, o mezclas de fibras, mediante
20 cualquier proceso convencional.

En una realización particular el tejido se selecciona de entre poliéster, algodón y mezcla de algodón-poliéster. El tejido en una realización particular ha sido previamente blanqueado químicamente y/o mercerizado. En una realización preferente el tejido es de alta visibilidad de acuerdo con la norma ISO 20471:2013. La alta
25 visibilidad de un tejido, requiere que éste sea iluminado de forma constante para emitir luz visible. En este sentido, los inventores han descubierto sorprendentemente que el procedimiento de la invención llevado a cabo sobre un tejido de alta visibilidad, y en particular cuando la visibilidad es amarilla, no conduce a ninguna merma en las propiedades de luminosidad del tejido de partida. De este modo es posible fabricar un
30 tejido de alta visibilidad de acuerdo con la norma ISO 20471:2013, y preferentemente amarillo, y a la vez con fosforescencia de larga duración.

El procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

35 a) Preparar una composición para tinción que comprende un pigmento de

aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio,

- b) Recubrir el tejido de partida con dicha composición mediante rasqueta al aire o cilindro,
- c) Secado, y
- d) Polimerizado

5

El pigmento útil para poner en práctica la invención se trata de un aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio. El pigmento para preparar la composición para tinción se debe encontrar en forma polvo, donde las partículas presentan un tamaño comprendido entre 1 y 100 micras. Preferiblemente las partículas presentan un d_{50} de entre 10 y 20 micras o un $d_{90} < 30$ micras. El tamaño de partículas es importante, en el sentido de que debe ser lo suficientemente grande para garantizar que produce fosforescencia y lo suficientemente pequeño para conseguir su fijación firme al tejido. De forma previa a su utilización, las partículas del pigmento preferentemente se encapsulan para protegerlas del contacto posterior por ejemplo con los componentes de la composición para tinción o con agentes externos tales como agua, detergentes, etc. El encapsulado puede hacerse a priori por métodos convencionales, utilizando compuestos de partida capaces de generar un recubrimiento sobre las partículas y que sean transparentes o translúcidos en el UV-Visible, como por ejemplo SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , entre otros, y sus mezclas. El encapsulamiento conduce a un recubrimiento fino de la partícula que aumenta el tamaño de partícula y disminuye la fosforescencia del pigmento. Los inventores han observado que aunque el recubrimiento atenúa el paso de radiación a su través, compensa la mejora de la fijación del pigmento al tejido. En una realización particular el recubrimiento de la partícula es de SiO_2 . Éste se puede obtener por ejemplo de forma convencional poniendo las partículas en contacto con ortosilicato de etilo, en una solución ácida alcohólica, y secando la mezcla resultante a continuación.

10

15

20

25

30

35

La composición para tinción comprende además del pigmento, una pasta base y un fijador. En una realización particular la composición comprende entre 1% y 30% del pigmento, entre 40% y 98% de la pasta base y entre 1% y 30% del fijador donde los porcentajes se refieren a porcentajes en peso con respecto al peso total de la pasta base, el fijador y el pigmento.

En una realización preferente la composición para tinción comprende entre 8% y 20%

de pigmento, más preferiblemente entre 10% y 15%.

La pasta base en una realización particular comprende una suspensión acuosa de poliuretano (PU). El fijador en una realización particular es una composición a base de resina de melamina-formaldehído.

5 La composición de tinción comprende además un espesante que comprende ácido poliacrílico en cantidad entre 1 g y 99 g por cada kg de pasta base, fijador y pigmento. Los inventores de la presente invención han observado que la presencia de espesante confiere a la composición de tinción una viscosidad de entre 3 Pa·s y 8 Pa·s medida a 20 °C que resulta muy adecuada para conseguir que los tejidos proporcionados por la
10 presente invención presenten una resistencia al lavado de al menos 30 lavados y tiempos de atenuación iguales o superiores a 120 minutos. El valor de pH también se controla para mantenerlo por encima de aproximadamente 5,5 lo cual también es importante para conseguir los resultados deseados. Asimismo la pasta base es inerte frente al pigmento para no alterarlo y posibilita que las partículas de pigmento se
15 adhieran al tejido.

El recubrimiento del tejido se hace por técnicas de estampación, mediante rasqueta al aire o cilindro utilizando para ello un aparato convencional. En una realización preferente se realiza mediante rasqueta al aire. A continuación se procede al secado
20 de la composición para tinción a temperaturas comprendidas entre 120° C y 150° C. El tiempo de secado es variable; típicamente de entre 20 s y 120 s pero depende de otros parámetros del proceso: como la composición de tinción, el tipo de tejido, etc. Seguidamente tiene lugar la polimerización en la que el tejido secado previamente, se somete a temperaturas de entre 150° C y 180° C. El tiempo de polimerización es
25 también variable; típicamente de 30 s a 180 s. En una realización particular el secado y la polimerización tienen lugar de forma simultánea. En una realización particular la polimerización se realiza aplicando ciclos térmicos, consecutivos, a temperaturas entre 150° C y 180° C. Los ciclos son cada uno de duración en general de entre 5 s y 30 s. En una realización particular el secado y polimerizado se llevan a cabo en 6 ciclos a
30 temperaturas sucesivas de 120° C, 140° C, 170° C, 170° C, 170° C y 170° C.

El tejido resultante presenta una densidad de pigmento, es decir, una cantidad de pigmento por unidad de superficie de tejido variable en función de la cantidad de espesante utilizada, de la altura de la rasqueta, de la inclinación de la rasqueta, del
35 tejido de partida, de las condiciones del procedimiento, etc. En una realización

particular la cantidad está comprendida entre 0,1 g/m² y 1000 g/m², preferiblemente entre 1 y 100 g/m², y más preferiblemente entre 1 y 40 g/m². En una realización particular para una concentración de pigmento del 15% en peso respecto al peso total de pasta base, fijador y pigmento, la densidad de pigmento resultante es 30 g/m².

5

El procedimiento de la invención puede comprender además una o más etapas adicionales de tratamiento de acabado. Estas etapas se refieren en general a cualquier proceso de tratamiento de acabado convencional al que se someten los tejidos habitualmente. Ejemplos de dichos tratamientos de acabado son “recubrimiento mediante rasqueta al aire” con acrilatos para aportar solidez y rigidez al tejido; tratamiento en pastera de acabado “suavizante” para conferirle al tejido un tacto suave, elástico, e hidrofizante, tal y como por ejemplo aplicando una nanoemulsión de polímero de silicona cuaternizada modificada con emulgentes no iónicos; un tratamiento de impermeabilización tipo Teflón con politetrafluoroetileno (PTFE); un tratamiento anti-manchas; un tratamiento antiácidos; la aplicación en pastera de acabado inarrugable; un sanforizado, tratamiento que comprende un lavado y un prensado para evitar que el tejido encoja posteriormente, o un calandrado, aplicando presiones y temperaturas, por ejemplo en frío a 30 kg.

20 En otro aspecto la invención se refiere al tejido fosforescente de larga duración obtenido mediante el procedimiento de la invención.

El tejido presenta numerosas ventajas entre las que destaca la fosforescencia de larga duración que en el contexto de la presente invención se refiere a que el tiempo de atenuación después de que el tejido sea sometido a la acción de una fuente luminosa en el rango de UV es igual o superior a 120 minutos, preferiblemente igual o superior a 130 min, más preferiblemente igual o superior a 140 min y aún más preferiblemente igual o superior a 150 min. Por tiempo de atenuación debe entenderse el tiempo que el tejido, debido a la emisión luminosa de sus partículas excitadas, permanece visible al ojo humano adaptado a la oscuridad tras el cese del estímulo luminoso que incide sobre el tejido. La fosforescencia de larga duración puede por tanto producirse en el tejido cuando se desee, dentro del citado periodo de atenuación, una vez que el tejido se haya estimulado con luz UV.

35 En una realización preferente el tejido de la invención se trata de un tejido de alta

visibilidad y fosforescencia de larga duración. Los inventores han visto en este sentido que las propiedades de alta visibilidad de acuerdo con la norma ISO 20471:2013 se mantienen en el tejido resultante; tampoco se modifica el color de partida después de someter el tejido al procedimiento de la invención, y se consigue además la propiedad
5 de fosforescencia de larga duración. El tejido resultante presenta por tanto la capacidad de emitir luz cuando es sometido a estímulo luminoso constante es decir, a tiempos de muy corta duración, y la capacidad de emitir fosforescencia de larga duración en ausencia de estímulo luminoso.

10 Una ventaja adicional del tejido de la invención es que puede someterse a tratamientos diversos de acabado, para modificar o añadir propiedades determinadas al tejido, y no pierde sus propiedades de fosforescencia de larga duración.

Además los tejidos de partida mantienen después del método de la invención sus
15 propiedades mecánicas, de buen tacto, flexibilidad, comodidad y transpirabilidad y mantienen sus características térmicas. Respecto a la solidez a la luz del tejido de partida, cabe incluso esperar una mejora dado que los pigmentos que se incorporan absorben la radiación UV, evitando que al menos una parte de dicha radiación deteriore el tejido.

20 En cuanto a la solidez a los lavados, se consiguen tiempos de atenuación iguales o superiores a 120 min después de 30 lavados, siguiendo el protocolo descrito más adelante. Estos tiempos son obtenidos tras un mínimo de 30 lavados de la prenda, siguiendo el protocolo que es descrito más adelante, siendo típicamente iguales o
25 mayores, cuanto menor es el número de lavados.

Por último, la posibilidad de aplicar propiedades fosforescentes a un tejido mediante el proceso objeto de la invención presenta ventajas económicas adicionales, dado que se puede utilizar el mismo tejido base que en cualquier otro proceso de tintura.

30 El tejido de la invención encuentra aplicación en diversos ámbitos como seguridad, doméstico, deportivo, sanitario, u otros. Puede utilizarse por tanto para la confección de cualquier tipo de artículo sin limitación alguna. En particular se utiliza para confeccionar prendas para su uso en estos ámbitos por ejemplo por lo que en otro
35 aspecto la presente invención proporciona una prenda que comprende un tejido según

la presente invención. Ejemplos de dichas prendas son chalecos, monos, delantales, batas, prendas de deporte, etc., y presentan las mismas propiedades mecánicas y térmicas anteriormente mencionadas para el tejido.

5 Ejemplos

Ejemplo 1: Procedimiento de fabricación de un tejido de algodón con fosforescencia de larga duración

10 Se partió de un tejido de algodón blanqueado químicamente y mercerizado (tratamiento estándar de la fibra de algodón con hidróxido sódico, para alterar la estructura química de la fibra, convirtiendo la celulosa-alfa inicial en una estructura polimorfa de celulosa-beta, incrementando la superficie total de la fibra y su reflectancia, otorgando más brillo y un tacto más suave). Se preparó la composición de
15 tinción utilizando como pasta base un 87% de una suspensión acuosa a base de poliuretano (Tubicoat FBWW, CHT Bezema); un 3% de una resina de melanina-formaldehído como fijador (Tubicoat Fixierer HT, CHT Bezema); y un 10% de aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio, recubierto de una capa de protección de SiO₂ (tamaños de grano 1-100 μm –en el presente ejemplo d₉₅<30μm)
20 (MHG-6EW, ZHEJIANG MINHUI LUMINOUS TECHNOLOGY CO.,LTD). La composición de tinción también comprendía 12 g por kg del total de los componentes anteriores, de un espesante a base de ácido poliacrílico (solución acuosa de un acrilato amónico disperso en isoparafina con tensoactivos, destilados de petróleo – fracción ligera tratada con hidrógeno- 10-25%, amoniaco anhidro <0.5%, monómeros residuales MAK<1%), (Tubicoat Verdicker LP, CHT Bezema). La composición de
25 tinción para la aplicación presentó una viscosidad aproximada de 6 Pa·s (humedad relativa entre el 70% y el 80% y temperatura ambiente 20° C; Viscosímetro HAAKE VT-02).

30 La composición se aplicó mediante rasqueta al aire ('knife-coating') y a continuación el tejido se sometió a secado y polimerizado en una máquina RAME (máquina utilizada en el acabado de los tejidos, para ensancharlos y corregir las distorsiones de la trama). Para ello se aplicó el siguiente ciclo térmico: 12 s a 130° C, 12 s a 155° C, 12 s a 170° C, 12 s a 170° C, y 12 s a 170° C.

A continuación se determinaron las características de fosforescencia de larga duración del tejido obtenido, que se muestran en la Figura 1.

Para determinar la solidez del tejido de la invención a los lavados se siguió el siguiente protocolo experimental (basado en las normativas DIN 67510, UNE 23035 e ISO 16069, diseñadas para señalizaciones de emergencia sin equivalente directo en el ámbito textil):

- Iluminación: lámpara de arco de xenón de 150 W.
- Posición de la muestra: a una distancia tal que la iluminancia en el centro de la muestra y en cuatro puntos equidistantes al centro de la misma (3cm) sea de 1000 ± 30 lux.
- Tiempo de iluminación: 5 min.
- Medidas de luminancia L (mcd/m²) cada minuto tras el cese de la iluminación, hasta un total de 30min.
- Detector utilizado 'LMT B520 L' con el cabezal de medición de 5 cm de diámetro en contacto con la muestra.
- Cálculo del tiempo de atenuación: se realiza una regresión cuadrática entre el minuto 10 y el minuto 30 según la siguiente ecuación (luminancia en mcd/m² y tiempo en minutos):

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

siendo t el tiempo transcurrido desde el cese de la iluminación. Una vez obtenidos los valores de a , b y c se obtiene el valor del tiempo de atenuación, t_{aten} , extrapolando la ecuación obtenida al valor umbral de luminancia para el ojo humano adaptado a la oscuridad ($L_{\text{umbral}} = 0,3 \text{ mcd/m}^2$).

Los lavados se hicieron según el programa 6A de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 6330:2012: Lavado de 15 minutos a 40° C sin detergente y con una carga de más de 3 kg, seguido de tres aclarados de duración 3 minutos, 2 minutos y 2 minutos, y secado al aire.

En la Tabla 1 a continuación se muestran los resultados de un ensayo del tiempo de atenuación y de la luminancia después de 10 minutos del cese de estimulación de un

tejido según la invención (ejemplo 1 de realización) tras un número de lavados de cero y uno:

	Número de lavados	
	0	1
Tiempo de atenuación con tejido de la invención (tiempo real)	138 min	132 min
Luminancias (10min tras el cese de estimulación) con tejido de la invención	Número de lavados	
	0	1
	5,5 mcd/m ²	5,5 mcd/m ²

- 5 Además, la solidez con los lavados queda demostrada mediante los ensayos que se muestran en la tabla siguiente, en la que se han medido luminancias y tiempos hasta alcanzar el valor de luminancia de 0,3 mcd/m² de acuerdo a la norma UNE23035 y semejantes -DIN 67510 o ISO 16069- (valor umbral del ojo humano adaptado a la oscuridad; el tiempo de atenuación en este caso es el real tras el cese de la
- 10 estimulación -5min lámpara Xe, 1000 lux-, es decir, el medido sin estimación hasta que la luminancia de la muestra alcanza el valor umbral). En la Tabla 2 a continuación se muestran los resultados:

Resultados	Número de lavados			
	0	1	10	30
Tejido de la invención	t_aten= 138 min	t_aten = 132 min	t_aten= 129 min	t_aten= 125 min
Fotoluminiscente de Larga Duración	L(10 min)= 5.5 mcd/m ²	L(10 min)= 5.5 mcd/m ²	L(10 min)= 5.2 mcd/m ²	L(10 min)= 4.7 mcd/m ²

La invención no está limitada a las realizaciones concretas que se han descrito sino que abarca también, por ejemplo, las variantes que pueden ser realizadas por el experto medio en la materia dentro de lo que se desprende de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un tejido fosforescente de larga duración que comprende las siguientes etapas:

5

- a) Preparar una composición para tinción que comprende un pigmento de aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio,
- b) Recubrir el tejido de partida con dicha composición mediante rasqueta al aire o cilindro,
- 10 c) Secado y
- d) Polimerizado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el pigmento se utiliza en forma polvo, y donde las partículas presentan un tamaño comprendido entre 1 y 100 micras.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que las partículas presentan un d_{50} de entre 10 y 20 micras.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que las partículas presentan un $d_{90} < 30$ micras.

20

5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, donde las partículas del pigmento se encapsulan recubriéndolas con un material traslúcido en el rango del UV-visible.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde el material traslúcido o transparente, en particular SiO_2 .

7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la composición de tinción comprende entre 1% y 30%, en peso de pigmento, entre 40% y 98% en peso de una pasta base y entre 1% y 30% en peso de un fijador, donde la pasta base comprende una suspensión acuosa de poliuretano y el fijador es una composición a base de resina de melamina-formaldehído, y donde los porcentajes se expresan en peso con respecto al peso total de pasta base, fijador y pigmento.

35

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la composición de tinción comprende además un espesante que comprende ácido poliacrílico en cantidad comprendida entre 1 g y 99 g por cada kg de pasta base, fijador y pigmento.
- 5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición de tinción presenta una viscosidad de entre 3 Pa·s y 8 Pa·s a 20 °C y un valor de pH superior a 5,5.
- 10 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el recubrimiento del tejido de partida se hace mediante rasqueta al aire.
- 15 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el secado de la composición se realiza a temperaturas comprendidas entre 120° C y 150° C.
- 20 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la polimerización se realiza aplicando ciclos térmicos, consecutivos, a temperaturas entre 150°C y 180°C.
- 25 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12 en el que secado y polimerizado se llevan a cabo en 6 ciclos a temperaturas sucesivas de 120° C, 140° C, 170° C, 170° C, 170° C y 170° C.
- 30 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una o más etapas de tratamiento de acabado.
- 35 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el tratamiento de acabado es un recubrimiento mediante rasqueta al aire con acrilatos; tratamiento en pastera de acabado suavizante; un tratamiento de impermeabilización; un tratamiento anti-manchas; un tratamiento antiácidos; la aplicación en pastera de acabado inarrugable; un sanforizado; o un calandrado.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tejido se selecciona de entre algodón, poliéster y mezcla de algodón-poliéster.

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tejido es de alta visibilidad de acuerdo con la norma ISO 20471:2013
- 5 18. Tejido fosforescente de larga duración obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
19. Tejido según la reivindicación 18, que presenta una densidad de pigmento comprendida entre 0,1 g/m² y 1000 g/m².
- 10 20. Tejido según la reivindicación 18 o 19, que presenta una densidad de pigmento de 30 g/m² a una concentración de pigmento del 15% en peso respecto al peso total de pasta base, fijador y pigmento.
- 15 21. Prenda que comprende el tejido según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20.

Figuras

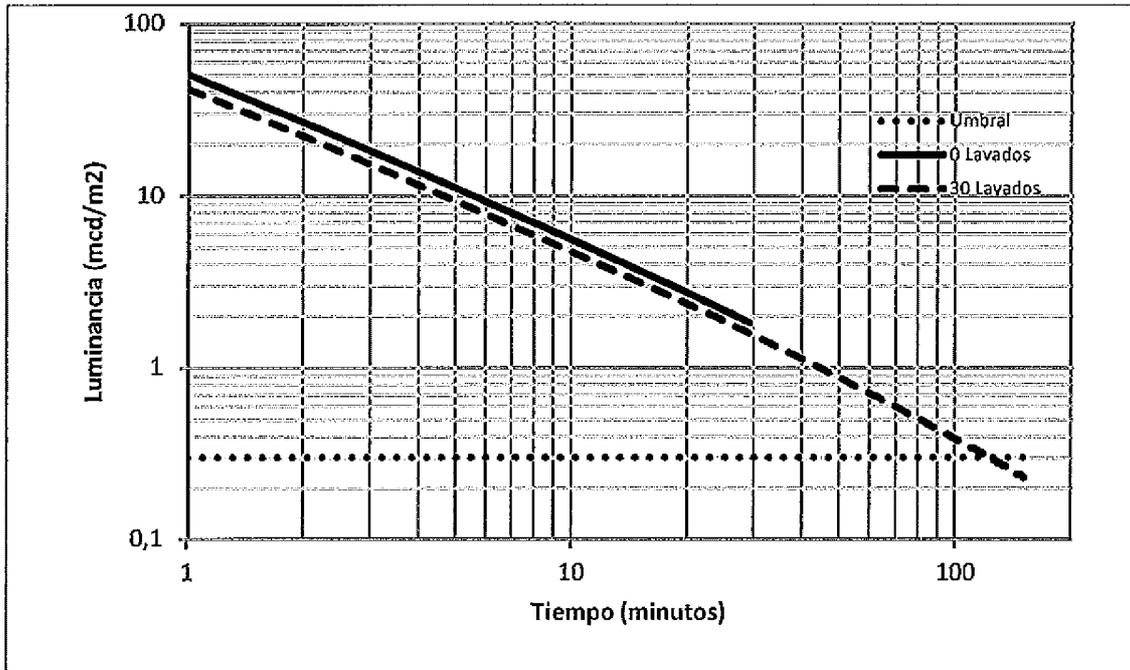


FIG. 1

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2015/070198

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

A41D31/00 D06N3/00 D06N3/14 D06P1/00 C09D5/22
 C09K11/77

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A41D D06N D06P C09D C09K D06M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 2002/076534 A1 (SADATO HIROKI [JP] ET AL) 20 de junio de 2002 (2002-06-20) Comparative example 3; párrafos [0049] - [0053], [0081]; figura 2 resumen; ejemplo 1 - 7	1-21
X	NL 1 030 822 C2 (NEXT GENERATION B V [NL]) 3 de julio de 2007 (2007-07-03) resumen; reivindicaciones 1 - 5	1-21
A	ZOGU A: "IMPRESSION PIGMENTAIRE LES EFFETS SPECIAUX", INDUSTRIE TEXTILE, STE SIPPE SARL, METZ, FR, no. 1319, 01 de abril 2000 (2000-04-01), páginas 45-49, XP000975767, ISSN: 0019-9176 página 49, columna 2-3	1-21

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 14 de agosto 2015	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 21/08/2015
---	--

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionario autorizado Malik, Jan
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2015/070198

US 2002076534	A1	20-06-2002	JP	4523709	B2	11-08-2010
			JP	2002079596	A	19-03-2002
			US	2002076534	A1	20-06-2002

NL 1030822	C2	03-07-2007	NINGUNA			
------------	----	------------	---------	--	--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/ES2015/070198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A41D31/00 D06N3/00 D06N3/14 D06P1/00 C09D5/22 C09K11/77 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A41D D06N D06P C09D C09K D06M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 2002/076534 A1 (SADATO HIROKI [JP] ET AL) 20 June 2002 (2002-06-20) Comparrative example 3; paragraphs [0049] - [0053], [0081]; figure 2 abstract; examples 1-7 -----	1-21		
X	NL 1 030 822 C2 (NEXT GENERATION B V [NL]) 3 July 2007 (2007-07-03) abstract; claims 1-5 -----	1-21		
A	ZOGU A: "IMPRESSION PIGMENTAIRE LES EFFETS SPECIAUX", INDUSTRIE TEXTILE, STE SIPPE SARL, METZ, FR, no. 1319, 1 April 2000 (2000-04-01), pages 45-49, XP000975767, ISSN: 0019-9176 page 49, columns 2-3 -----	1-21		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
14 August 2015	21/08/2015			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Malik, Jan			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2015/070198

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002076534	A1	20-06-2002	
		JP 4523709 B2	11-08-2010
		JP 2002079596 A	19-03-2002
		US 2002076534 A1	20-06-2002

NL 1030822	C2	03-07-2007	NONE
