



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104822799 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201380062409. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 19

C09K 11/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/08(2006. 01)

102012222045. 3 2012. 12. 03 DE

D01F 1/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/074185 2013. 11. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/086579 DE 2014. 06. 12

(71) 申请人 CHT R. 拜特利希有限公司

地址 德国俾斯麦斯澈林图宾根 102, 72072

(72) 发明人 霍尔格·丹尼尔莱克

哈拉尔德·卢茨

安德烈亚斯·施密德

托比亚斯·柔兹普勒

赫伯特·巴克斯

(74) 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理

有限公司 44253

代理人 伍嘉陵 彭玲

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

发光体涂层

(57) 摘要

本发明涉及稳定的发光体以及尤其涉及其在纺织用品上的应用。

1. 基于有机,无机-有机和/或无机涂层剂的具有表面涂层的发光体。
2. 根据权利要求1所述的发光体,具有包括磷酸盐,焦磷酸盐,聚磷酸盐和/或硅酸盐的无机涂层。
3. 根据权利要求1所述的发光体,具有包括硅烷类,硅氧烷类和/或溶胶-凝胶的无机-有机涂层。
4. 根据权利要求1所述的发光体,具有包括聚丙烯酸酯,聚氨酯,聚丁二烯,聚(苯乙烯-丁二烯),环氧树脂,聚酯树脂和/或乙烯醋酸乙烯酯树脂的有机涂层。
5. 一种用于涂覆根据权利要求1到4任一项所述的发光体的方法,其特征在于颜料通过原位聚合法涂覆,尤其是通过原位聚合沉淀法和/或分散聚合法,或通过沉淀,随后加入纺丝原液,或施加纤维或模制品。
6. 天然和/或人造纤维,由纤维制成的纺织品,模制品和半成品,在本体和/或表面包括根据权利要求1到4任一项所述的发光体。
7. 根据权利要求6所述的纤维,由纤维制成的纺织品,模制品和半成品,其特征在于包括再生纤维或纤维素模制品。
8. 根据权利要求6或7所述的纤维,由纤维制成的纺织品,模制品和半成品,其特征在于干纤维,干纺织品,干模制品或干半成品中发光体的量从0.01到100ppm,尤其是从0.1到50ppm,尤其是从0.5到10ppm。
9. 根据权利要求6到8任一项所述的纤维,由纤维制成的纺织品,模制品和半成品,其特征在于发光体的平均粒径从0.1到30 μm ,尤其是从0.5到4 μm ,特别是从0.5到1 μm 。
10. 用于生产纺织品,铺设的纺织网,无纺布,纤维,线,它们的复合物和/或前体的根据权利要求6到9任一项所述的纤维,模制品和半成品的应用,包括天然和/或人造纤维。
11. 根据权利要求10所述的应用,通过纺织工艺流程的应用,特别是通过排气方法或强制应用,例如涂覆,通过填充,压缩,喷涂方法,单线程应用和/或染色来精加工。
12. 纺织品,包括根据权利要求6到9任一项所述的纤维。

发光体涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及稳定的发光体,尤其涉及其在纺织用品上的应用。

发光纤维早已被本领域技术人员从有机紫外活性染料的使用中得知。然而,这些有机染料的低耐光性是不适合永久使用的。在 DE 3434971 A1 中公开了含有荧光染料的热塑性纤维材料。

在 DE 19539315 A1 中描述了基于紫外-活性无机染料的发光可再生纤维。其中示出了在纺织过程中发光颜料(发光体)掺入到纤维中。令人惊讶的是,其中提及的颜料尺寸小于 $1\mu\text{m}$, 因为,从 JP 87-327866 和 DE 19934436 B4 可知,发光颜料,尤其是那些基于掺杂稀土元素的,一旦它们被研磨至小于 $1\mu\text{m}$ 的尺寸便失去发光度。DE19802588 A1 描述了用于钞票和证卷纸这样的纤维的应用。提到的这些文件均是基于发光体的较高的附加量以实现预期效果。这是非常不经济的,但在技术上又是必要的,因为在粘胶过程中在热硫酸浴中停留数次是必要的,在其中酸不稳定的发光体至少部分被分解。此外,在此过程中无机染料由于它们的相对较高的密度使其迅速从纺丝原液中沉淀,所以实际上所使用的颜料仅有部分用来标记纤维,且进一步的另外需要额外的量。

本发明的目的是提供稳定的发光体,尤其是提供它们在纺织品,前体和半成品上的应用。

在本发明的第一个实施方式中,上述目的通过基于有机,无机-有机和/或无机涂层剂的具有表面涂层的发光体来实现。

本发明的一个优点在于以下事实,用于生产发光纤维以及由其制备的纺织品,根据本发明的发光体能够均匀分布的掺入,保持纺织品的特性。根据此发明,稳定的发光颜料(发光体)能够掺入到纺丝原液中,或者通过之后的应用施加到纺织纤维,床单,成品或半成品的表面。

本发明的特别优势在于它的高经济效益,因为根据本发明的发光体的涂层提高了它们的稳定性,尤其是对酸的稳定性,因此它们在硫酸纺丝浴中的应用同在粘胶过程中应用一样,能避免很大比例的颜料被分解。

令人惊讶的是,已经发现,在纺丝浴中,颜料的足够的稳定性,包括酸敏感性,可以通过特定的添加剂和/或适当的发光粒子的涂层来实现。更令人惊讶的是,已经发现,因此,发光体的非常低的附加量,基于干纤维,从 0.01 到 100ppm (1ppm 相当于 $1\text{mg}/\text{kg}$), 优选从 0.1 到 50ppm, 更优选从 0.5 到 10ppm, 是足够的,因此获得在纺丝原液中最佳的分布,从而产生纤维的一种均匀标记。

一个令人惊讶的有益效果是通过本身已知的粘合剂或流变助剂的添加来防酸,而其作用机理未知。

现已知在纤维生产过程中粒子直径越大,它们越往往会不期望的沉淀。如果这个特性通过调整粒径尽可能小来优化,由于较大的表面积,酸敏感性将愈发明显。令人惊讶的是,人们已经发现从 $0.5\mu\text{m}$ 到 $1.0\mu\text{m}$ 的粒径(光学衍射,粒子数, d_{50}), 优选从 $0.6\mu\text{m}$ 到 $0.9\mu\text{m}$, 都仍然足够防护在生产过程中来自酸的影响,并且仍可以很好地分散,借此生产的

丁烷-1,3-二异氰酸酯,环己烷-1,3-二异氰酸酯和环己烷-1,4-二异氰酸酯,和它们的异构体的任意混合物,1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷,2,4-六氢二异氰酸酯和2,6-六氢二异氰酸酯,和它们的异构体的任意混合物,六氢-1,3-亚苯基二异氰酸酯和六氢-1,4-亚苯基二异氰酸酯,全氢化2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和全氢化-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,1,3-亚苯基二异氰酸酯和1,4-亚苯基二异氰酸酯,1,4-四甲苯二异氰酸酯(DDI),4,4'-二苯乙烯二异氰酸酯,3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯(TODI),2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),和它们的异构体的任意混合物,二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和/或1,5-萘二异氰酸酯(NDI)。

另外,可使用的有,例如:三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯,通过苯胺-甲醛缩合后进行光气化获得的多苯基多亚甲基多异氰酸酯,例如在GB-PS874430和GB-PS848671中所描述的,根据US 3,454,606 A的间-异氰酸基苯磺酰基异氰酸酯和对-异氰酸基苯磺酰基异氰酸酯;在US 3,277,138 A所描述的全氯代芳基聚异氰酸酯;在US 3,001,9731 A, DE 10 22 789 C, DE 12 22 067 C 和 DE 10 27 394 C 中所描述的具有碳二亚胺基团的异氰酸酯,根据US 3,492,301 A的降冰片烷二异氰酸酯,在GB 994 890 A, BE 761 626 A 和 NL 7 102 524 A 中所描述的具有脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯,在US 3,001,9731 A, DE 10 22 789 C, DE 12 22 067 C and DE 10 27 394 C, 还有 DE 19 29 034 A 和 DE 20 04 048 A 中所描述的具有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯;例如在BE 752 261 C 或 US 3,394,164 A 和 US 3,644,457 A 中所描述的具有氨基甲酸酯基团的聚异氰酸酯,根据DE 12 30 778 C 的具有酰脲基团的聚异氰酸酯,在US 3,124,605 A, US 3,201,372 A 和 US 3,124,605 以及GB 889 050 A 中所描述的具有缩二脲基团的聚异氰酸酯,在US 3,654,106 A 中所描述的通过调聚反应制备的聚异氰酸酯,在GB 965 474 A 和GB 1 072 956 A, 在US 3,567, 763 A 和在DE 12 31 688 B 中提到的具有的酯基的聚异氰酸酯,根据DE 10 72 385 C 上述的异氰酸酯与缩醛的反应产物,以及根据US 3,455,883 A 的包含聚合脂肪酸酯类的聚异氰酸酯。

也有可能使用在工业生产异氰酸酯中获得的具有异氰酸酯基团的蒸馏残液,任选地溶解于上述提及的聚异氰酸酯的一种或多种。另外,也可能使用上述提及的聚异氰酸酯的任意混合物。

优选使用技术上容易得到的聚异氰酸酯,例如,2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯和它们的异构体的任意混合物(“TDI”),由苯胺-甲醛缩合后进行光气化制备的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“纯MDI”),和具有碳化二亚胺基团,脲酮亚胺基团,氨基甲酸酯基团,脲基甲酸酯基团,异氰脲酸酯基团,脲基团或缩二脲基团的聚异氰酸酯(“改性聚异氰酸酯”),尤其是那些从2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯,或从4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯中衍生的改性聚异氰酸酯。1,5-萘-二异氰酸酯,和前面提到的聚异氰酸酯的混合物也都很适用。

根据本发明制备聚丙烯酸酯,尤其是,通过溶液法,沉淀法,乳液聚合法或反相乳液聚合法。

丙烯酸酯优选自:1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,新

戊二醇二(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇己二酸酯二(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇己二酸酯二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇羟基二(甲基)丙烯酸酯, 二环戊二(甲基)丙烯酸酯, 己内酰胺改性的二环戊烯基二(甲基)丙烯酸酯, 环氧乙烷改性的磷酸二(甲基)丙烯酸酯, 烯丙基改性的环己基二(甲基)丙烯酸酯, 异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯, 丙酸改性的二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯, 环氧丙烷改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 三(丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯, 丙酸改性的二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯, 二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯, 己内酰胺改性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯, (甲基)丙烯酸酯, 单官能(甲基)丙烯酸酯, 例如, 甲基(甲基)丙烯酸酯, 乙基(甲基)丙烯酸酯, 异丙基(甲基)丙烯酸酯, 2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯, 丁基(甲基)丙烯酸酯, 环己基(甲基)丙烯酸酯, 四氢呋喃(甲基)丙烯酸酯, 2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯, 2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇聚丁二醇单(甲基)丙烯酸酯, 和缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯; 二官能(甲基)丙烯酸酯, 例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 二甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 三甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 四甘醇二(甲基)丙烯酸酯, 聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯, 新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯, 烯丙基(甲基)丙烯酸酯, 双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯, 环氧乙烷改性的双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯, 聚环氧乙烷改性的双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯, 环氧乙烷改性的双酚 S 二(甲基)丙烯酸酯, 双酚 S 二(甲基)丙烯酸酯, 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 和 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯; 和三高官能(甲基)丙烯酸酯和更高官能(甲基)丙烯酸酯, 例如, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 甘油三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯, 乙烯改性的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯, 2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯, 2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯, 异丁基(甲基)丙烯酸酯, 叔丁基(甲基)丙烯酸酯, 2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯, 十八烷基丙烯酸酯, 2-乙基己基卡必醇丙烯酸酯, ω -羧基聚己内酰胺单丙烯酸酯, 丙烯酰氧乙基酸, 丙烯酸二聚物, 月桂(甲基)丙烯酸酯, 2-甲氧基乙基丙烯酸酯, 丁氧基乙基丙烯酸酯, 乙氧基乙基丙烯酸酯, 甲氧基三乙二醇丙烯酸酯, 甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯, 十八烷基(甲基)丙烯酸酯, 环己基(甲基)丙烯酸酯, 四氢呋喃(甲基)丙烯酸酯, N-乙氧基-2-吡咯烷酮, 异冰片(甲基)丙烯酸酯, 二环戊烯基丙烯酸酯, 苄基丙烯酸酯, 苄基缩水甘油基醚环氧丙烯酸酯, 苯氧基(甲基)丙烯酸酯, 苯氧基(聚)乙二醇丙烯酸酯, 壬基酚乙氧基化丙烯酸酯, 丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸, 三溴苯基丙烯酸酯, 三溴苯酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯, 甲基丙烯酸甲酯, 三溴苯甲基丙烯酸酯, 甲基丙烯酰氧酸, 甲基丙烯马来酸, 甲基丙烯酰六氢邻苯二甲酸, 甲基丙烯邻苯二甲酸, 聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯, 聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯, β -羧乙基丙烯酸酯, N-羟甲基丙烯酰胺, N-甲氧基甲基丙烯酰胺, N-乙氧基甲基丙烯酰胺, N-正丁氧基甲基丙烯酰胺, 叔丁基丙烯酰胺磺酸, 硬脂酸乙烯酯, N-甲基丙烯酰胺, N-二甲基丙烯酰胺, N-二甲基氨基(甲基)丙烯酸酯, N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺, 丙烯酰吗啉, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 甲基丙烯酸正丁酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸烯丙酯, 甲基丙烯酸十六烷基酯, 甲基丙烯酸十五烷基酯, 甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯, 二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯, 甲基丙烯酸琥珀酸, 二醇二丙烯酸酯, 新戊二醇二丙烯酸酯, 三甘醇二丙烯酸酯, 聚乙二醇二丙烯酸酯, 聚丙二醇二丙烯酸酯, 季戊四醇二丙烯酸单硬脂酸酯, 乙二醇二丙烯酸酯, 2-羟乙基甲基丙

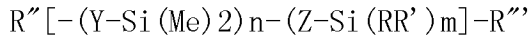
烯磷酸酯,双酚 A / 乙二醇酯加成物丙烯酸酯,双酚 F/ 乙二醇加成物丙烯酸酯,三环癸甲醇二丙烯酸酯,三羟乙基异氰脲酸二丙烯酸酯,2- 羟基 -1- 丙烯酰氧基 -3- 甲基丙烯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷 / 乙二醇加成物三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷 / 丙二醇加成物三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,三丙烯酸酰氧基乙基磷酸酯,三羟乙基异氰脲酸三丙烯酸酯,改性 ϵ -己内酰胺三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷乙氧基三丙烯酸酯,甘油丙二醇加成物三丙烯酸酯,季戊四醇四丙烯酸酯,季戊四醇乙二醇加成物四丙烯酸酯,三羟甲基丙烷四丙烯酸酯,二季戊四醇六(五)丙烯酸酯,二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯,丙烯酸,甲基丙烯酸,聚氨酯丙烯酸酯,环氧丙烯酸酯,聚酯丙烯酸酯,和 / 或不饱和聚酯丙烯酸酯。更适合的是所提到的丙烯酸酯与单体的二元共聚物 and 三元共聚物,例如,苯乙烯,醋酸乙烯酯,乙烯醋酸酯, γ - 丙烯酰硅烷, γ - 丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷, γ - 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, γ - 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,二甲基二甲氧基硅烷,二甲基二乙氧基硅烷,甲基苯基二甲氧基硅烷,乙氧基三甲氧基硅烷,乙氧基三乙氧基硅烷,二乙氧基二甲氧基硅烷,二乙氧基二乙氧基硅烷,衣康酸,乙氧基膦酸,乙氧基膦酸的酯和 / 或科赫酸的乙烯酯。

根据本发明溶胶 - 凝胶,硅氧烷类和硅烷类优选用作发光体的无机 - 有机涂层,可以用作溶胶 - 凝胶聚合物原料的,例如,以下的有机硅化合物或它们的混合物,其选自四甲氧基硅烷,四乙氧基硅烷,四正丙氧基硅烷,四异丙氧基硅烷,四正丁氧基硅烷,四异丁氧基硅烷,四仲丁氧基硅烷,四叔丁氧基硅烷,三甲氧基硅烷氢化物,三乙氧基硅烷氢化物,三丙氧基硅烷氢化物,甲基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,甲基三丙氧基硅烷,甲基三异丙氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,乙基三乙氧基硅烷,丙基三乙氧基硅烷,丁基三甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,苯基三乙氧基硅烷, γ - 丙基三甲氧基硅烷, γ - 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, γ - 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷,二甲基二甲氧基硅烷,甲基苯基二甲氧基硅烷,乙氧基三甲氧基硅烷,乙氧基三乙氧基硅烷,乙氧基二甲氧基硅烷,乙氧基二乙氧基硅烷,丙基三乙氧基硅烷,3- 氨丙基三甲氧基硅烷,3- 氨丙基三乙氧基硅烷,3- 氨丙基甲基二甲氧基硅烷,3- 氨丙基甲基二乙氧基硅烷,N-(正丁基)-3- 氨丙基三甲氧基硅烷,N-(正丁基)-3- 氨丙基三乙氧基硅烷,N-(2- 氨乙基)-3- 氨丙基三甲氧基硅烷,N-(2- 氨乙基)-3- 氨丙基三乙氧基硅烷,N-(2- 氨乙基)-3- 氨丙基甲基二甲氧基硅烷,N-(2- 氨乙基)-3- 氨丙基甲基二乙氧基硅烷和 / 或(3- 三甲氧基硅丙基)二亚乙基三胺。进一步的,亚烷基或亚芳基桥接的二硅烷或低聚硅烷,例如,1,2- 双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷,1,2- 双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷,1,4- 亚苯基二(三乙氧基硅烷),1,4- 亚苯基双(三甲氧基硅烷)都是合适的。此外,铝盐,铝醇化物,锌盐,锌醇化物,镉盐,镉醇化物,钛盐,钛醇化物,铁盐,铁醇化物,锰盐或锰醇化物都可以用作该体系的反应物。

该涂层或聚合物优选是在水和 / 或有机溶剂中制备,任选地借助分散助剂,尤其是单官能团,低聚官能团或多官能团的醇,更优选是在或述提及到的醇的水溶液中制备。通过结构单元的水解和随后水解产物的缩聚的交联是以矿物质或有机酸,碱金属,有机碱,过渡金属催化剂为媒介的,例如,钛酸盐和 / 或镉酸盐,和 / 或极性溶剂,优选水,因为后者在安全方面和对生态方面是有利的,例如易燃性,得到的该涂层剂作为胶体溶液或分散体。同样,上述的硅烷类可以直接应用到颜料,硅烷和颜料表面之间的交联可以通过上述提到的一种媒介来开始。

硅氧烷聚合物通常是二甲基硅氧烷的重复单元组成,也可以通过其他的硅氧烷基团补

充,例如,通过平衡反应。因此,该聚合物具有以下结构



其中 m 和 n 独立地代表从 0 到 100,000 的数值。官能化的碱基基团具有两个甲基基团(在上述示意性通式指定为 Me)-(O-SiRR')- 可以部分或完全由 -(O-SiRR')- 类型的基团取代,其中 R 和 R' 可以独立地被修饰,并且可以任选地包含烷基,芳基,烯基,烷芳基,芳烷基,芳烯基,烯芳基,氢,羟基,胺这些类型的官能化的有机基团。所述基团可以被直接键合到中心硅原子或通过一个杂原子键合到中心硅原子,例如氧或氮。硅氧烷单元通过一个 Y 基团连接,或直接相互键合。Y 和 Z 都独立地选择自上述提及的有机基团或提到的杂原子基团。聚合物可以带有从上述提及到基团中的 a, w- 位端基 R'' 和 / 或 R''' ,其可以被独立地选择。

同样,根据本发明该聚合物或涂层的混合物也可被使用。这些混合物可以通过不同的聚合物 / 涂层的配方和 / 或化学交联来实现,例如,在核 - 壳包封或互穿网络方面。

根据本发明,发光体以分散剂,浆液,色母粒和 / 或粉末的形式直接加入到纺丝原液中,且发光纤维被纺出。这些纤维可以通过溶解法和沉淀法制备,或者是通过化学的官能化,溶解和随后的沉淀来制备,例如通过粘胶,铜氨和 Lyocell 方法。根据本发明用于制备醋酸纤维素或纤维素酯的方法同样可以被用于制备该纤维。

例如,选自阴离子,阳离子或非离子型表面活性剂的分散助剂可以用于制备分散体或溶液。出于与其它纺织助剂的相容性的考虑,特别优选阴离子或非离子型表面活性剂。流变助剂的加入,例如羧基烷基多糖或聚丙烯酸酯,可以调节纺织助剂的粘度。

基于本发明的经涂覆的发光体以及含有它们的配方,也可以与本领域技术人员公知的常用纺织助剂组合,并一起应用到纺织品的标准方法中。这些包括,例如,碳氟化合物,增塑剂,加工树脂,增白剂,染料,亲水剂或疏水剂,抗起球添加剂,固色剂,交联剂,表面活性剂,高聚物粘结剂,粘合剂,防滑剂,和 / 或颜料。这样获得的纺织助剂可以作为液体,泡沫或浆料用于纤维,纤维织物,毛织类或无纺布的纺织品精加工。提及的这些添加剂和上述提及的成分的组合形成一种用于精加工纺织品的配方同样是根据本发明。例如,排气方法或强制应用,如涂覆,通过填充,压缩,喷涂方法,单线程应用和 / 或染色的精加工可以用作纺织技术的合适的方法。

实施例:

在实施例中所有百分比均为质量百分比。“ppm”定义为 1mg/kg。颜料的残留物通过 ICP-OES 法分析(电感耦合等离子体 / 光学发射光谱,赛默飞世尔科技 ICP-OES iCAP 6500)。“分解度”被定义为根据反应条件已经分解的量。

参考例 1-3;

将市售的发光体在按重量计 10% 的硫酸中加热至 90°C。在 5min 和 15min 后测定分解度。

| 参考例 | 发光体 | 5min后的分解度 | 15min后的分解度 |
|-----|----------------------------|-----------|------------|
| 1 | IRUCG 红外荧光粉, 来自 LDP LLC | 64% | 92% |
| 2 | F(a)SD-546-4, 来自 发光体 | 78% | 98% |
| 3 | F(a)SD-475-2, 来自 发光体 | 81% | 100% |

实施例 1：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 1 使用的发光体加入到 500ml 无水甲醇中并且与 500 μ l 的 Dynasylan® MEMO 和 1ml 的甲基丙烯酸甲酯混合并搅拌。开始聚合反应，添加 14mg 过硫酸铵，并将反应混合物在 60°C 下搅拌 6 小时。将经涂覆的颗粒滤出并在 80°C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这样经涂覆的发光体经受参考例 1 所描述的条件。15min 后，17% 经涂覆的颗粒未被分解。

实施例 2：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 1 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并且与 1ml 的甲基丙烯酸-2-羟基丙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯的异构体混合物混合并搅拌。开始聚合反应，添加 14mg 过硫酸铵，并将反应混合物在 60°C 下搅拌 6 小时。将经涂覆的颗粒滤出并在 80°C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些粒子经受参考例中提到的酸性条件，15min 后，28% 的颗粒是完整的。

实施例 3：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 1 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并搅拌，将 5% Tubicoat ASD (聚丙烯酸酯共聚物，来自 CTH R. 拜特利希有限公司) 和 2% iSys LTX (溶胶-凝胶产物，来自 CHT R. 拜特利希有限公司) 的混合物与之混合。将这些颗粒在 40°C 下搅拌 1 小时，滤出并在 80°C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些得到的颗粒经受参考例中提到的酸性条件，15min 后，40% 的颗粒仍是完整的。

实施例 4：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 2 使用的发光体加入到 500ml 无水甲醇中并且与 500 μ l 的 Dynasylan® MEMO 和 1ml 的甲基丙烯酸甲酯混合并搅拌。开始聚合反应，添加 14mg 过硫酸铵，并将反应混合物在 60°C 下搅拌 6 小时。将经涂覆的颗粒滤出并在 80°C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这样经涂覆的发光体经受参考例 1 所描述的条件。15min 后，18% 经涂覆的颗粒未被分解。

实施例 5：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 2 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并且与 1ml 的甲基丙烯酸-2-羟基丙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯的异构体混合物混合并搅拌。开始聚合反应，添加 14mg 过硫酸铵，并将反应混合物在 60°C 下搅拌 6 小时。将经涂覆的颗粒滤出并在 80°C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些颗粒经受参考例中提到的酸性条件，15min 后，42% 的颗粒是完整的。

实施例 6：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 2 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并搅拌，将 5% Tubicoat ASD (聚丙烯酸酯共聚物，来自 CHT R. 拜特利希有限公司) 和 2% iSys LTX (溶胶-凝胶产物，来自 CHT R. 拜特利希有限公司) 的混合物与之混合。将这些颗粒在 40° C 下搅拌 1 小时，滤出并在 80° C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些得到的颗粒经受参考例中提到的酸性条件，15min 后，25% 的颗粒仍是完整的。

实施例 7：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 3 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并且与 1ml 的甲基丙烯酸-2-羟基丙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯的异构体混合物混合并搅拌。开始聚合反应，添加 14mg 过硫酸铵，并将反应混合物在 60° C 下搅拌 6 小时。将经涂覆的颗粒滤出并在 80° C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些颗粒经受参考例中提到的酸性条件，15min 后，39% 的颗粒是完整的。

实施例 8：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 3 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并搅拌，将 5% Tubicoat ASD (聚丙烯酸酯共聚物，来自 CHT R. 拜特利希有限公司) 和 2% iSys LTX (溶胶-凝胶产物，来自 CHT R. 拜特利希有限公司) 的混合物与之混合。将这些颗粒在 40° C 搅拌 1 小时，滤出并在 80° C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些得到颗粒经受参考例中提到的酸性条件，15min 后，24% 的颗粒仍是完整的。

实施例 9-11- 层厚度的变化：

在惰性气体环境下，将 5g 参考例 2 使用的发光体加入到 500ml 脱气蒸馏水中并且与甲基丙烯酸-2-羟基丙酯和甲基丙烯酸-3-羟基丙酯的异构体混合物混合并搅拌。开始聚合反应，添加过硫酸铵，并将反应混合物在 60° C 下搅拌 6 小时。将经涂覆的颗粒滤出并在 80° C 下在干燥箱中干燥至恒重。将这些颗粒经受参考例中提到的酸性条件，并对未分解的颜料的比例进行定量分析。

| | 甲基丙烯酸酯 | 过硫酸铵 | 15min后的分解度 |
|----|---------|--------|------------|
| 9 | 0.25 ml | 3.5 mg | 52% |
| 10 | 1 ml | 14 mg | 49% |
| 11 | 2.5 ml | 35 mg | 39% |

实施例 12：

一种由聚酯制成的府绸样品在压染机上用一种由来自参考例 1 的发光体和来自 CHT R. 拜特利希有限公司的 50g/l 的聚氨酯粘合剂 Arristan EPD 组成的溶液进行精加工。发光体的数量通过溶液摄取实验调整到这样的值：40ppm 的发光体将用于纺织物。在拉幅机上于 120° C 下干燥 3min 后，颜料可以被荧光光谱仪检测到，且发现其均匀分布。在 40° C 下的家用烫洗后，43% 的发光体仍可以准确的被检测到，在 10 次洗涤后，15% 的发光体仍可以准确的被检测到。

实施例 13：

将来自参考例 1 的发光体颗粒研磨至不同的平均粒径，随后根据实施例 1 进行涂覆。其后，它们被均匀地搅拌到一种用丙烯酸酯系增稠剂 (Hycryl® 0262, 来自阿科玛公司) 调

整至 100mPa×s (转子 1, 布氏粘度计) 的水溶液中。颗粒的沉降速度用市售的激光笔测定 ($\lambda = 980\text{nm}$)。

| 实施例 | d50 [μm] | 沉降时间* [h] |
|-----|-----------------------|-----------|
| 1 | 4.0 | 0.5 |
| 2 | 2.1 | 12 |
| 3 | 0.9 | 72 |

* 沉降时间包括直到上清液中没有颜料再被检测到。

实施例 14:

将来自参考例 2 的发光体颗粒研磨至不同的平均粒径, 随后根据实施例 5 进行涂覆。其后, 它们被均匀地搅拌到一种用纤维素醚系增稠剂 (Tubicoat 增稠剂 HEC, 来自 CHT 公司) 调整至 100mPa×s (转子 1, 布氏粘度计) 的水溶液中。沉淀稳定性通过以每分钟转速不同的离心法来检测。沉降的完全性用市售的激光笔测定 ($\lambda = 980\text{nm}$)。

| 每min转动次数 [rpm] | d50 [μm] | 沉淀状态 |
|----------------|-----------------------|------|
| 3000 | 11.6 | 完全 |
| | 0.96 | 不完全 |

实施例 15:

将实施例 3 中提到的发光颜料的分散体均匀地搅拌到一种现成的自旋态粘胶中 (5.97% 纤维素, 6.14% 碱)。将相对于所述纤维素不同附加量的颜料加入到纺丝原液中, 且经由具有 1380 孔, 每个孔 45 μm 的喷丝头进入到常规的硫酸纺丝浴中纺丝, 可以观察到其中没有异常。将纤维完全地洗涤, 烘干且随后, 测量纤维强度和纤维伸长率。

| | 实施例 | 纤维素上的发光体 [ppm] | 纤维强度, 经处理的 [cN/tex] | 伸长率, 经处理的 [%] |
|----------|-----|----------------|---------------------|---------------|
| 莫代尔纤维 | 1 | 7.5 | 35.8 | 12.8 |
| 1.3 dtex | 2 | 1500 | 33.6 | 12.3 |

实施例 16:

将含有 2% 的实施例 3 中提到的发光颜料的分散体均匀搅拌到含 78% NMMO 的水中, 且通过 Ultraturrax® (高速搅拌器) 使其均匀。随后, 添加纤维素, 然后在真空中将水蒸出以便使纤维素溶解。将纺丝原液在纺丝浴 (20% NMMO) 中进行纺丝, 观察到的纺丝性能非常好。随后将纤维洗涤至无 NMMO, 然后烘干, 最后测试纤维强度和纤维伸长率。

| | 实施例 | 纤维素上的发光体 [ppm] | 纤维强度, 经处理的 [cN/tex] | 伸长率, 经处理的 [%] |
|----------|-----|----------------|---------------------|---------------|
| 莱赛尔纤维 | 1 | 1000 | 37 | 10.6 |
| 1.3 dtex | 2 | 30,000 | 34.1 | 9.8 |