

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

Brevet N° **82157**

du **12 février 1980**

Titre délivré : **7 MAI 1980**



Monsieur le Ministre  
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Industrielle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: **ELLESSE S.p.A., à ELLERA UMBRA, Italie,** (1)  
représentée par Monsieur Jacques de Muysen, agissant en  
qualité de mandataire (2)

dépose ce **douze février 1980 quatre-vingt** (3)  
à **15** heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"**Composition à effet phosphorescent**". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
**Leonardo SERVADIO, Palazzo Mattoni, 100, à CORCIANO, Italie** (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de **ELLERA UMBRA** le **28 janvier 1980**  
3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires ;  
4. **//** planches de dessin, en deux exemplaires ;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **12 février 1980**  
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
(6) **brevet** déposée(s) en (7) **Italie**  
le **14 février 1979 (No. 20190 A/79)** (8)

au nom de **la déposante** (9)  
**élit domicile** pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
**35, blâ. Royal** (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes  
susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **//** mois.

Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale  
et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

**12 février 1980**

à **15** heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,  
P. G.

Brevet N°	82157
du	12 février 1980
Titre délivré :	.....

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Industrielle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite: ELLESSE S.p.A., à ELLERA UMBRA, Italie, (1)  
représentée par Monsieur Jacques de Muysen, agissant en  
qualité de mandataire (2)

dépose ce douze février 1980 quatre-vingt (3)  
à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Composition à effet phosphorescent". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
Leonardo SERVADIO, Palazzo Mattoni, 100, à CORCIANO, Italie (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de ELLERA UMBRA le 28 janvier 1980  
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;  
4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 12 février 1980  
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
(6) brevet déposée(s) en (7) Italie  
le 14 février 1979 (No. 20190 A/79) (8)

au nom de la déposante (9)  
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
35, blvd. Royal (10)

solicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes  
susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à // mois.

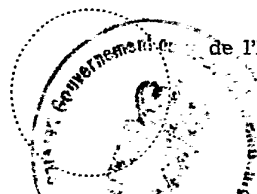
Le mandataire

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

12 février 1980

à 15 heures



Pr. le Ministre  
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,  
P. G.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

COGR  
COSE  
COCK

**REVENDICATION DE LA PRIORITE**

de la demande de brevet / *du modèle/d'utilité*

En ITALIE

Du 14 FEVRIER 1979

**Mémoire Descriptif**

déposé à l'appui d'une demande de

**BREVET D'INVENTION**

au

**Luxembourg**

au nom de : ELLESSE S.p.A.

pour : "Composition à effet phosphorescent".

La présente invention se rapporte à une composition à effet phosphorescent particulièrement intéressante pour la production d'étiquettes flexibles.

L'invention se rapporte à un produit thermoplastique pouvant émettre une luminescence différée à la suite d'une excitation lumineuse, ce produit pouvant servir à la production d'étiquettes et d'autres produits marqués semblables en utilisant les procédés d'impression de type courant. Conformément à l'invention la composition thermoplastique à effet phosphorescent est obtenue sous la forme d'une dispersion de résine synthétique contenant des substances capables d'absorber les radiations de la lumière du jour et de les émettre sous forme d'une lumière visible après excitation, dans un plastifiant du type plastisol qui est ensuite gélifié.

On connaît le phénomène physique appelé généralement luminescence qui consiste en l'absorption par certaines substances de l'énergie liée aux rayons ultraviolets suivie d'une réémission de ces rayonnements sous forme de radiations visibles pendant une durée variable. Ce phénomène est évident dans les substances cristallines qui contiennent de petits pourcentages d'atomes étrangers appelés activateurs et ils consistent essentiellement dans le passage d'un électron à un état métastable suivi de son retour à l'état initial provoquant l'émission de lumière visible. Les principales substances connues qui présentent ces caractéristiques sont le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium sous forme de cristaux simples ou mélangés, activés éventuellement par du zinc, du cuivre, du manganèse ou de l'argent. On sait également fabriquer des éléments marqués tels que des étiquettes et des produits analogues dans des substances thermoplastiques appliquées au moyen de procédés de xérogaphie ou de procédés analogues sur des supports qui peuvent être constitués de bourses, d'éléments vestimentaires ou autres. Ces étiquettes ont des caractéristiques d'élasticité et de résistance et un faible prix de revient qui favorisent leur grande diffusion sur le marché.

Il ne s'ensuit pas pour autant que l'on ait produit jusqu'à présent une composition plastique pouvant servir à la production des articles mentionnés ci-dessus ou à la production d'autres articles thermoplastiques ayant les mêmes caractéristiques d'élasticité et de résistance et permettant la luminescence différée de ces articles par luminescence résiduelle après leur exposition à la lumière pendant des durées variables.

La présente invention a donc pour but de produire une composition plastique ayant la propriété de réémettre la lumière absorbée pendant une durée prolongée, cette composition pouvant servir à la production d'articles fabriqués habituellement en matière plastique.

L'invention a pour objet une composition ayant une luminescence élevée caractérisée par le fait qu'elle contient essentiellement une résine thermoplastique de base ayant un degré de polymérisation faible, un plastifiant, un stabilisant qui absorbe fortement les rayons ultraviolets, et un pigment constitué de cristaux de sulfure de zinc activés au cuivre ( $ZnN : Cu$ ), prétraités et incorporés dans la composition sous forme de particules incorporées dans de l'alcool polyvinylique.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui suit d'un mode de réalisation donné à titre illustratif concernant la production d'étiquettes flexibles en matière plastique.

Comme résine de base on a utilisé du chlorure de polyvinyle désigné brièvement par PVC sous forme de poudre pour ces caractéristiques de résistance, d'élasticité, de stabilité vis-à-vis des agents chimiques et pour sa basse température de polymérisation ce qui facilite son mélange à d'autres éléments en particulier à ceux qui confèrent au mélange une luminescence résiduelle et que l'on désigne ci-après comme étant des "pigments". Pour rendre flexible et moulable le PVC on a utilisé un mélange de plastifiant primaire et secondaire constitués respectivement de phtalate de butyle et de benzyle et d'adipate de propényle et de glycol.

Le mélange est composé de préférence de 40% de phtalate de butyle et de benzyle ce qui confère au mélange une action légère de solvant et de 60 % d'un plastifiant polymère à savoir de l'adipate de polypropényle et de glycol qui confèrent à la  
5 masse réactionnelle un degré élevé de plasticité. On a également pu utiliser des phtalates de butyle ou d'isooctyle ou d'autres esters à point d'ébullition élevé en combinaison avec l'adipate de polypropényle et de glycol ou en combinaison avec d'autres plastifiants polymères pour conférer un degré  
10 convenable d'élasticité à la matière plastique.

La résine est dispersée dans le mélange plastifiant et la pâte ainsi obtenue est mélangée jusqu'à obtention d'une masse homogène. En outre, on ajoute à cette pâte un stabilisant organique, de préférence la dicyandiamide, puisque l'utilisation  
15 de sels métalliques est incompatible avec le pigment lui-même, pour éviter sa destruction prématurée. Le stabilisant a pour rôle de se combiner à HCl qui se forme lorsque la pâte est amenée à la température de gélification, en donnant des composés qui sont pratiquement incolores et qui sont  
20 compatibles avec la résine elle-même tout en présentant une grande absorption des rayons ultraviolets. L'élimination de HCl est nécessaire dans de tels procédés de polymérisation pour éviter le jaunissement produit par les agents atmosphériques surtout la température et la lumière. Dans le cadre  
25 des applications particulières des compositions conformes à l'invention il est nécessaire en outre que le produit de combinaison avec HCl soit pratiquement incolore pour ne pas changer la couleur naturelle de la composition et qu'il n'interfère pas avec le phénomène de luminescence. En outre,  
30 ces composés ne doivent pas créer de discontinuité au sein de la résine pour lui conserver ses caractéristiques de plasticité et d'élasticité. Enfin ces produits doivent pouvoir absorber la plus grande partie des rayons ultraviolets qui autrement endommageraient le pigment et produiraient sa  
35 détérioration rapide. En outre, comme le pigment lui-même est lié rapidement à HCl on utilise de préférence le stabilisant en quantité légèrement supérieure à la quantité strictement nécessaire à la neutralisation de HCl.

Au mélange on ajoute également de petites quantités d'un agent de lubrification tel que le palmitate d'éthyle, l'acide stéarique ou des cires qui facilitent en outre le décolllement du mélange des moules dans les opérations ultérieures et une charge telle que par exemple le talc. Ces composants ont tous deux été choisis à cause de leur compatibilité avec le pigment. En outre il est intéressant de conserver le moins possible de charges pour éviter une décroissance de l'élasticité du produit final et la formation d'un écran par rapport au pigment. Etant donné les considérations mentionnées ci-dessus on préfère que le pourcentage de talc n'exède pas 2 % en poids de la résine.

Parmi les substances présentant un phénomène élevé de luminescence on préfère utiliser le sulfure de zinc avec de petites quantités de cuivre comme activateur sous forme de cristaux. Les dimensions moyennes des particules cristallines mentionnées ci-dessus ne dépassent pas environ 40 microns et, dans le but d'obtenir une luminescence résiduelle prolongée, ce composé peut être présent à raison de 35 % en poids au maximum basé sur le poids de la résine. On a également prouvé que des proportions plus élevées de cristaux ne produisent pas d'avantages appréciables visibles et ne diminuent pas l'élasticité de la masse résineuse. En particulier, après un essai en réfrigérateur on a trouvé qu'une quantité de cristaux plus élevée que les quantités indiquées utilisées avec des quantités égales d'agents plastifiants entraînait un écrasement du produit par action abrasive. En outre, pour améliorer la protection du pigment vis-à-vis des agents atmosphériques et de l'abrasion, les composés étant traités au préalable dans de l'alcool polyvinyle de façon à obtenir un microencapsulage des particules ce qui accroît leur résistance à l'abrasion. Pour effectuer ce traitement on dissout l'alcool polyvinylique dans l'eau à environ 60°C et on ajoute à la solution obtenue les cristaux en quantité pondérale égale à celle de l'alcool polyvinylique. On mélange le mélange réactionnel à température constante à environ 60°C jusqu'à évaporation de toute l'eau. La masse

obtenue est alors agitée et raffinée avant d'être introduite dans le produit.

A la suite du mélange de la pâte ainsi obtenue on effectue le raffinage en contrôlant de façon convenable la pression des rouleaux du raffineur en fonction des dimensions des cristaux pour obtenir un plastisol à effet phosphorescent pouvant servir à la préparation d'étiquettes et d'autres produits thermoplastiques en relief semblables obtenus par des procédés de coulée ou de soufflage de matière fondue. En particulier dans le cas des étiquettes obtenues par les procédés connus de revêtement on peut obtenir des étiquettes en relief sur des supports convenables tels que par exemple des tissus de couleur simple à la lumière naturelle ou des étiquettes ou produits analogues ayant des parties de couleurs différentes lorsqu'elles sont illuminées par la lumière mais qui toutefois émettent toutes une luminescence verte courante lorsqu'elles sont placées à l'obscurité. On préfère la luminescence résiduelle de couleur verte car les autres colorations telles que le jaune, l'orange et le rouge nécessitent la présence de particules de cadmium qui, en tant que sel métallique, diminue de 20 heures à environ 30 minutes l'effet de luminescence.

Dans le tableau suivant on donne une composition plastisol préférée sur la base de 1 kg de résine.

25	Résine de base	1 000 g
	Plastifiant	700 g (280 g de primaire et 420 g de secondaire)
	Stabilisant	40 g
	Lubrifiant	10 g
30	Charge	0 à 10 g
	Pigment (ZnS:Cu)	350 g
	Alcool polyvinylique	350 g
	Poids total du produit	<hr/> 2 470 g

Il est bien entendu que le mode de réalisation particulier qui a été indiqué ci-dessus ne doit pas être considéré comme limitatif et que de nombreuses modifications

et variations pourront y être apportées par les spécialistes sans se départir pour autant du cadre ni de l'esprit de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition thermoplastique à effet phosphorescent caractérisé par le fait qu'elle comprend essentiellement:

- une résine thermoplastique de base ayant un faible degré de polymérisation ;
- un plastifiant ;
- un stabilisant ayant un coefficient d'absorption élevé des rayons ultraviolets ;
- un pigment à base de cristaux actifs se présentant sous forme de particules incorporées dans de l'alcool polyvinyle.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un lubrifiant constitué de palmitate d'éthyle, et
- une charge constituée de talc.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la résine de base est constituée de chlorure de polyvinyle, le stabilisant est constitué d'un mélange de plastifiants primaire et secondaire et les substances phosphorescentes sont constituées de particules ayant un diamètre d'environ 40 microns, de cristaux de sulfure de zinc activés au cuivre.

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que le plastifiant primaire est constitué de phtalate de butyle et de benzyle et le plastifiant secondaire est constitué d'adipate de polypropéryle et de glycol.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la production d'étiquettes flexibles.