

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 993**

51 Int. Cl.:

D06M 11/46 (2006.01)

D06M 15/248 (2006.01)

E04H 15/54 (2006.01)

D06M 11/36 (2006.01)

D06N 3/06 (2006.01)

D06N 3/18 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01904347 .0**

96 Fecha de presentación: **08.02.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1273692**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador y procedimiento de producción de la misma**

30 Prioridad:
08.02.2000 JP 2000035675

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.07.2012

73 Titular/es:
**NIPPON SODA CO., LTD.
2-1, OHEMACHI 2-CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO 100-8165, JP;
HIRAOKA & CO., LTD. y
TAIYO KOGYO CORPORATION**

72 Inventor/es:
**Abe, Shinji;
SUZUKI, Hiroshi y
AIMONO, Nobutaka**

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

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).

ES 2 384 993 T3

DESCRIPCIÓN

Lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador y procedimiento de producción de la misma.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador con efectos antiincrustante, antimicrobiano y de resistencia a los hongos, además de una resistencia a la intemperie mejorada durante un periodo de tiempo prolongado, y a un método de producción de la misma, según las reivindicaciones.

Antecedentes de la técnica

- 10 El óxido de titanio semiconductor de tipo n es conocido como fotocatalizador que cataliza diversas reacciones químicas, tales como la pasteurización y la descomposición de las sustancias orgánicas, utilizando la energía de la luz UV. Se ha propuesto una diversidad de métodos para el transporte de un fotocatalizador en materiales tales como el vidrio, el metal, el plástico o cerámica (patente japonesa abierta al público nº Sho 62-66861, patente japonesa abierta al público nº Hei 5-309267, documento EP 633064 y patente US nº 4.888.101). Se han propuesto métodos para el transporte de un fotocatalizador sobre una lona de tela de tienda, particularmente sobre una lona de tela de tienda de tipo B o C de uso general, con buena adhesividad sin reducir la actividad catalizadora y que
15 mantiene las propiedades antiincrustante, antimicrobiana y de resistencia a los hongos durante un tiempo prolongado mediante la utilización efectiva de la acción fotocatalizadora (patente japonesa abierta al público nº Hei 10-237769).

Exposición de la invención

- 20 Las lonas de tela de tienda y las estructuras de lona de tela de tienda para los fines de instalación exterior, particularmente las lonas y estructuras de lona de tela de tienda de tipos B y C que contienen cloruro de vinilo como componente principal han presentado una desventaja muy negativa en su apariencia de dañado, debido a que habitualmente se ensucian en unos cuantos meses ya que una gran cantidad del componente plastificador contenido en la resina de cloruro de vinilo se desplaza hasta la superficie, permanece ahí y atrae el polvo, la suciedad y el humo en el aire. Ahora resulta posible fabricar una lona de tela de tienda más resistente a la suciedad de manera
25 que un fotocatalizador transportado sobre la superficie de la lona descomponga el componente plastificador que permanece sobre la superficie de la lona, impidiendo de esta manera que se adhiera el polvo, la suciedad y el humo en el aire.

- 30 Los plastificadores utilizados habitualmente en la técnica, tales como el ftalato de di-2-etilhexilo, el ftalato de diisooctilo, el ftalato de di-n-octilo, el isoftalato de di-2-etilhexilo, el tereftalato de di-2-etilhexilo, el ftalato de butilbencilo, el ftalato de di-n-butilo y el ftalato de diisohexilo, migran con facilidad hasta la superficie de la capa de resina de cloruro de vinilo. El plastificador que permanece en la superficie resulta descompuesto por la acción del fotocatalizador. Como resultado, se genera un gradiente de concentración del plastificador desde el interior hasta la superficie de la lona de tela de tienda, de manera que se acelera la migración del plastificador desde el interior. Por lo tanto, una lona de tela de tienda que porte un fotocatalizador sobre la superficie presenta desventajas respecto a
35 la que no porta fotocatalizador, en el aspecto de que la lona se endurece más fácilmente y la resistencia al desgarro presenta una mayor tendencia a reducirse.

- Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una lona de tela de tienda recubierta sobre la superficie de la misma con un fotocatalizador, en el que (1) la adhesividad entre el fotocatalizador y la lona de tela de tienda se conserva satisfactoriamente durante un tiempo prolongado, (2) se mantiene una propiedad antiincrustante
40 durante un tiempo prolongado, y (3) el fotocatalizador transportado en la lona de tela de tienda no induce con el tiempo una reducción de la resistencia al desgarro.

- Los inventores han investigado de manera exhaustiva los problemas mencionados anteriormente y han encontrado, como resultado, que puede conservarse una cantidad del plastificador contenido en la lona de tela de tienda mediante la utilización de una lona de tela de tienda que conserve una cantidad del plastificador contenido en la misma, y además mediante la selección de un plastificador que presente un peso molecular elevado o el establecimiento de una capa limitante de la migración del plastificador entre la lona de tela de tienda y el recubrimiento de fotocatalizador, o ambos métodos. De esta manera se ha completado la presente invención.
45

La presente invención se refiere a una lona de tela de tienda según la reivindicación 1. En la presente memoria se describe:

- 50 (composición 1) una lona de tela de tienda la superficie de la cual se encuentra recubierta con un fotocatalizador, en la que se conserva más de 50% de la cantidad de un plastificador contenido en la lona, comparado con la cantidad en un estadio inicial, tras someter la lona a un ensayo de intemperización acelerada de 1.500 horas con arco de carbono luz solar según la norma JIS-K5400;

- 55 (composición 2) una lona de tela de tienda la superficie de la cual se encuentra cubierta con un fotocatalizador, en la que más de 50% de la cantidad de un plastificador contenido en la lona, comparado con la cantidad en un estadio

inicial, tras exponer la lona a la intemperie durante 3 años;

(composición 3) una lona de tela de tienda que porta una capa de fotocatalizador según la (composición 1) y la (composición 2), en la que el plastificador contenido en la lona de tela de tienda presenta un peso molecular de 400 ó superior;

5 (composición 4) una lona de tela de tienda que porta una capa de fotocatalizador según una composición cualquiera de entre la (composición 1) y la (composición 3), en la que una capa limitante de la migración del plastificador se proporciona entre la lona de tela de tienda y la capa de recubrimiento con fotocatalizador de la misma, la superficial de la cual se encuentra recubierta con un fotocatalizador;

10 (composición 5) una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador según la (composición 4), en la que la capa limitante de la migración del plastificador presenta un grosor de entre 0,5 y 5 μm ;

(composición 6) una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador según una composición cualquiera de entre la (composición 1) y la (composición 5), en la que el recubrimiento de fotocatalizador presenta una estructura constituida por una capa de fotocatalizador y una capa adhesiva proporcionada bajo ella; la capa adhesiva es una resina modificada de silicona que contiene entre 2% y 60% en peso de silicona a una conversión de óxido, una resina que contiene entre 3% y 60% en peso de polisiloxano a una conversión de óxido, y la capa de fotocatalizador es un complejo de partículas de fotocatalizador que contiene entre 25% y 95% en peso de un gel de óxido metálico y/o un gel de hidróxido metálico a una conversión de óxido;

15

(composición 7) un método para producir una lona de tela de tienda que presenta fotocatalizador según una de entre la (composición 1) y la (composición 6), en el que la capa limitante de la migración del plastificador y la capa adhesiva se han laminado en continuo sobre la lona de tela de tienda durante el procedimiento de producción de la lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador mediante laminación de una capa limitante de la migración del plastificador, una capa adhesiva y una capa de fotocatalizador una a una sobre la lona, y la

20

(composición 8) un método para producir una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador según la (composición 7), en el que el punto de ebullición de un solvente de una solución de recubrimiento utilizada para producir la capa limitante de la migración del plastificador es inferior a la temperatura del procedimiento de secado de la capa adhesiva.

25

La lona de tela de tienda de la presente invención, cuya superficie se ha recubierto con un fotocatalizador, se caracteriza porque más de 50% de la cantidad de un plastificador contenido en la lona se conserva, comparado con la cantidad en un estadio inicial, tras someter a la lona a un ensayo de intemperización acelerada de 1.500 horas con arco de carbono luz solar según la norma JIS-K5400.

30

Una lona de tela de tienda utilizada en la presente invención presenta una tela de base de un material de fibra, una capa de resina de tipo cloruro de vinilo formada sobre por lo menos una de las superficies del tejido y otros. Para el material de fibra puede utilizarse una o más fibras, seleccionadas de entre resinas naturales, tales como algodón y cáñamo; fibras inorgánicas, tales como fibras de vidrio, carbono y metal; fibras regeneradas, tales como rayón viscosa y rayón Cupra; fibras semisintéticas, tales como fibras de diacetato o triacetato; fibras de poliamida, tales como nilón-6 ó nilón-66; fibras de poliéster, tales como tereftalato de polietileno; fibras sintéticas, tales como fibras de poliamida aromática, fibras acrílicas, fibras de cloruro de polivinilo y fibras de poliolefina.

35

Las fibras en la tela de base utilizadas pueden ser de cualquier forma de hilado de fibras discontinuas, filamentos, hilo dividido, hilo de cinta o similar. La tela de base puede ser cualquier tejido tejido, tejido cosido, tejido no tejido o tejido compuesto de los mismos. Una tela de base utilizada en la presente invención es preferentemente una fibra de poliéster, un filamento conformado y un tejido liso.

40

Los ejemplos concretos de una resina de tipo cloruro de vinilo formado sobre por lo menos una de las superficies de la tela de base incluyen los polímeros de cloruro de vinilo, los copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, los copolímeros de cloruro de vinilo-éster de ácido acrílico y los copolímeros de cloruro de vinilo- cloruro de vinilideno. Pueden utilizarse solos o en forma de una mezcla de dos o más. Estas resinas pueden utilizarse mediante la mezcla con plastificadores, estabilizadores, rellenos, agentes ignífugantes o absorbentes de UV.

45

Por ejemplo, se utiliza un tejido de fibra de vidrio como tela de base; se utiliza una resina de cloruro de vinilo que contiene un agente ignífugo como resina de tipo cloruro de vinilo, y el producto satisface los criterios de comportamiento de los materiales de membrana de la Membrane Structures Association of Japan. De esta manera se ha convertido en un material de membrana de tipo B. De manera similar, se utiliza una fibra de poliamida, una fibra de poliéster o una fibra de poliamida aromática a modo de tela de base; se utiliza una resina de cloruro de vinilo que contiene un agente ignífugo como resina de tipo cloruro de vinilo y el producto satisface los criterios de comportamiento de los materiales de membrana proporcionados por la Membrane Structures Association of Japan. De esta manera se ha convertido en un material de membrana de tipo C.

50

La resistencia al desgarro es un importante indicador de la durabilidad de una lona de tela de tienda que presente una estructura tal como una de las indicadas anteriormente. En el caso de que más de 50% de la cantidad de

55

plastificador permanezca en la lona de tela de tienda respecto a la cantidad en un estadio inicial, tras 1.500 horas de exposición de la lona en un ensayo de intemperie acelerada con arco de carbono luz solar bajo las mismas condiciones que una exposición a la intemperie durante un tiempo prolongado, la caída de la resistencia al desgarro es inferior al 30%. Una estructura que utilice este tipo de lona de tela de tienda puede utilizarse durante una vida útil normal.

Una estructura puede utilizarse satisfactoriamente durante una vida útil normal en el caso de que se satisfagan las condiciones que se han indicado anteriormente tras someterlo a un ensayo de exposición real a la intemperie de 3 años.

Se ha descubierto que una lona de tela de tienda que presente propiedades tales como las indicadas anteriormente podría producirse mediante las etapas siguientes:

(1) proporcionar una capa limitante de la migración de un plastificador (capa limitante de la migración del plastificador) entre la tela de tienda y la capa de recubrimiento de fotocatalizador de una lona de tela de tienda la superficie de la cual se encuentra recubierta con un fotocatalizador,

(2) utilizar un plastificador que presenta un peso molecular de 400 ó superior para la lona de tela de tienda, así como la combinación de ambos.

Un material para la capa limitante de la migración del plastificador utilizada en la presente invención se ejemplifica concretamente mediante un material o una mezcla de materiales seleccionados de entre resinas acrílicas, resinas de silicona acrílica, polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, poliuretano, resinas de silicona, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, neopreno marca comercial registrada de E.I. du Pont de Nemours and Company, Hypalon marca comercial registrada de E.I. du Pont de Nemours and Company, caucho polinitrilo, SBR, caucho poliisobutileno, caucho butílico, caucho polibutadieno, caucho fluorado y caucho de silicona.

Una resina acrílica preferida indicada anteriormente y utilizada para la capa limitante de la migración del plastificador es una resina que contiene, como componente principal, un polímero o copolímero cuyo monómero constituyente principal es un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico con un alcohol que presenta 1 a 4 carbonos. Los ejemplos concretos de los monómeros constituyentes principales de las resinas de éster de ácido acrílico incluyen acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de butilo y metacrilato de butilo. De ellos, resultan preferentes el acrilato de metilo y el metacrilato de metilo. Los ejemplos concretos de comonómeros que deben copolimerizarse con dichos monómeros componentes principales incluyen monómeros tales como ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes que presentan 1 a 12 carbonos, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo, uretano, silicona y butadieno.

No existen limitaciones particulares a las formas de polimerización de dichos copolímeros. Puede utilizarse cualquiera de entre los copolímeros aleatorios, copolímeros de injerto y copolímeros en bloque. Por ejemplo, puede utilizarse un polímero producido mediante la adición de fluoruro de vinilideno a un polímero de metacrilato de metilo seguido de la polimerización de injerto. Pueden utilizarse acrilatos que contienen grupos amino, grupos imino, residuos etilenimina o residuos alquilendiamina. Resulta posible utilizar estos grupos en combinación con resinas epoxi.

No existen restricciones particulares al grosor de la capa limitante de la migración del plastificador. Preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre 0,5 y 5 μm . El efecto de limitación prácticamente no varía en el caso de que el grosor sea de 5 μm o mayor, aunque el efecto es mejor en el caso de que la capa sea más gruesa. En el caso de que el grosor sea de 0,5 μm o menor, no se consigue un efecto de limitación satisfactorio.

La durabilidad puede mejorarse en el caso de que se añada a la mezcla un fotoestabilizador y/o un absorbente de U.V. en una resina de la capa limitante de la migración del plastificador con el fin de controlar el deterioro debido a la luz. Las aminas impedidas resultan preferidas para la utilización como fotoestabilizadores. También resulta posible utilizar otros compuestos. Pueden utilizarse los compuestos triazol como absorbentes de U.V. Una cantidad añadida a la resina preferentemente es de entre 0,005% y 10% en peso, más preferentemente de entre 0,01% y 5% en peso.

No existen restricciones particulares de los métodos para recubrir una capa limitante de la migración del plastificador en una lona de tela de tienda. Se ejemplifica un método de recubrimiento mediante moldeo, conformado de láminas, pulverización, recubrimiento por inmersión o recubrimiento mediante centrifugación, y secado.

En el caso de que se utilice un procedimiento de laminación de múltiples capas sobre una lona de tela de tienda, resulta preferible laminar las múltiples capas en un solo procedimiento, de manera que se reduzca el número total de procedimientos. Un procedimiento para llevar a cabo un recubrimiento con una capa de fotocatalizador habitualmente resulta difícil de ejecutar simultáneamente a otros procedimientos debido a que resulta necesario mantener una actividad catalítica suficiente. Tal como se indica posteriormente, para una lona de tela de tienda sobre la que se proporcione una capa limitante de la migración del plastificador, una capa adhesiva y una capa de fotocatalizador, que es una forma favorable de la invención, resulta preferible llevar a cabo el recubrimiento con la

capa limitante de la migración del plastificador y la capa adhesiva en un solo procedimiento. En el caso de que se lleve a cabo el recubrimiento de la capa limitante de la migración del plastificador y la capa adhesiva en este orden en un solo procedimiento, la capa limitante de la migración del plastificador es favorablemente una composición que se seca suficientemente a una temperatura de secado de la capa adhesiva. En otras palabras, el punto de ebullición del solvente de una solución de recubrimiento utilizada para producir la capa limitante de la migración del plastificador preferentemente es inferior a la temperatura del procedimiento de secado de la capa adhesiva. Para una composición de la capa adhesiva que sea una forma favorable de la presente invención y descrita posteriormente, resulta preferible mantener una temperatura de secado de 150°C o inferior con el fin de mantener la durabilidad y la transparencia. Por lo tanto, un solvente preferible para una solución de recubrimiento utilizada para producir la capa limitante de la migración del plastificador presenta un punto de ebullición de 150°C o inferior.

Los procedimientos para laminar una capa limitante de la migración del plastificador, una capa adhesiva y una capa de fotocatalizador sobre una lona de tela de tienda no se encuentran limitados a los procedimientos anteriormente indicados. Por ejemplo, resulta posible recubrir con una capa adhesiva y una capa de fotocatalizador en un procedimiento tras el recubrimiento con una capa limitante de la migración del plastificador.

Se utiliza un compuesto que presenta un peso molecular de 400 o superior como material del plastificador en la presente invención. Entre los ejemplos concretos se incluyen ftalato de diisoonilo, ftalato de diisododecilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de n-heptilo n-nonilo, ftalato de n-nonilo n-undecilo, ftalato de n-octilo n-decilo, fosfato de tri(2-etilhexilo), azelato de di-2-etilhexilo, sebacato de di-2-etilhexilo, acetilcitrato de tributilo y parafina clorada. De ellos, resultan preferidos ftalatos tales como el ftalato de diisoonilo. Pueden combinarse dos o más compuestos seleccionados de entre el grupo de dichos compuestos para la utilización como plastificadores.

Un recubrimiento de fotocatalizador puede presentar cualquier estructura que presente suficiente actividad sobre la descomposición de la materia orgánica y una capacidad antiincrustante. Sin embargo, resulta particularmente preferido que el recubrimiento se caracterice por una estructura descrita a continuación: el recubrimiento de fotocatalizador presenta una estructura que consiste de una capa de fotocatalizador y una capa adhesiva proporcionada bajo ella; la capa adhesiva es una resina de silicona modificada que contiene entre 2% y 60% en peso de silicona a una conversión de óxido; una resina que contiene entre 3% y 60% en peso de polisiloxano a una conversión a óxido, o una resina que contiene entre 5% y 40% en peso de sílice coloidal a una conversión a óxido, y la capa de fotocatalizador es un complejo de partículas de fotocatalizador que contiene entre 25% y 95% en peso de un óxido metálico y/o un gel de hidróxido metálico a una conversión a óxido.

Respecto a un material para la capa adhesiva, una resina de silicona modificada, tal como una resina de silicona acrílica o una resina de silicona epoxi, que contenga entre 2% y 60% en peso de silicona a una conversión a óxido, una resina que contenga entre 3% y 60% en peso de polisiloxano a una conversión a óxido, o una resina que contenga entre 5% y 40% en peso de sílice coloidal a una conversión a óxido, resulta apropiada para adherirse fuertemente a un fotocatalizador con el fin de impedir la caída de la actividad fotocatalítica debido a la salida de un componente plastificador de la lona de tela de tienda, así como para proteger la lona de tela de tienda de la descomposición debido a la oxidación por el fotocatalizador. Una resina de silicona modificada, tal como una resina de silicona acrílica o una resina de silicona epoxi, que contenga menos de 2% en peso de silicona a una conversión a óxido, una resina que contenga menos de 3% en peso de polisiloxano a una conversión a óxido, o una resina que contenga menos de 5% en peso de sílice coloidal a una conversión a óxido, se adhiere pobremente a la capa de fotocatalizador. Además, un fotocatalizador provoca el deterioro de la capa adhesiva y la capa de fotocatalizador se desprende con facilidad. En el caso de que se utilice una resina de silicona modificada, tal como una resina de silicona acrílica o una resina de silicona epoxi, que contenga más de 60% en peso de silicona a una conversión a óxido, la capa adhesiva se adhiere pobremente al portador, y la dureza de la capa adhesiva se reduce de manera que la resistencia a la abrasión es débil. En el caso que se utilice una resina que contenga más de 60% en peso de polisiloxano a una conversión a óxido, o una resina que contenga más de 40% en peso de sílice coloidal a una conversión a óxido, la capa adhesiva se vuelve porosa o la adhesividad entre el portador y la capa adhesiva se pierde de manera que el fotocatalizador se desprende con facilidad de la lona de tela de tienda.

Existen diversos métodos para introducir silicona en resinas, incluyendo reacciones de intercambio de ésteres, reacciones de injertación de macrómeros de silicona o monómeros de silicona reactiva, reacciones de hidrosililación y copolimerizaciones en bloque. En el caso de que una resina de capa adhesiva sea una resina de silicona modificada, tal como una resina de silicona acrílica o una resina de silicona epoxi, puede utilizarse una resina producida mediante cualquiera de dichos métodos. Respecto a las resinas en las que se introduce silicona, las resinas acrílicas y epoxi son las más adecuadas en términos de pelculabilidad, tenacidad y adhesividad con un portador. Sin embargo, puede utilizarse cualquiera de las resinas alquídicas, resinas uretano, resinas de poliéster y similares. Estas resinas pueden utilizarse disueltas en solventes o en forma de emulsiones. No se derivan problemas de añadir aditivos tales como agentes entrecruzantes.

En el caso de que la resina de la capa adhesiva contenga polisiloxano, se produce una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador de adhesividad y durabilidad mejoradas en el caso de que el polisiloxano sea un hidrolizado de alcóxido de silicona con grupos alcoxi de 1 a 5 carbonos o un producto del hidrolizado. Un alcóxido de silicona es caro y la velocidad de hidrólisis es muy lenta en el caso de que el número de carbonos del grupo alcoxi sea 6 ó más. Por lo tanto, resulta difícil endurecer el polisiloxano en una resina. Como resultado, la adhesividad y la

durabilidad son pobres. Resulta posible utilizar polisiloxano producido mediante hidrólisis parcial de un alcóxido de silicona clorado. La utilización de polisiloxano que contiene una gran cantidad de cloro puede resultar en corrosión del portador o en una pobre adhesividad debido a las impurezas de iones cloro.

Existe una diversidad de métodos para introducir polisiloxano en una resina, de manera que se mezcla un alcóxido de silicona en una solución de resina en forma de monómero y se hidroliza con la humedad del aire al formarse una capa adhesiva, y un producto de la hidrólisis parcial de un alcóxido de silicona se mezcla con una resina previamente, y se hidroliza adicionalmente con la humedad del aire al formarse una capa adhesiva. Puede utilizarse cualquier método en el caso de que se mezcle el polisiloxano con una resina uniformemente. Puede añadirse una cantidad reducida de un catalizador ácido o base con el fin de modificar la velocidad de hidrólisis del alcóxido de silicona. Puede introducirse polisiloxano en cualquier resina, incluyendo resinas acrílicas, resinas de silicona acrílicas, resinas de silicona epoxi, resinas de silicona modificadas, resinas uretano, resinas epoxi, resinas de poliéster y resinas alquídicas. Las resinas de silicona modificadas, incluyendo las resinas de silicona acrílicas y las resinas de silicona epoxi, son las más adecuadas con respecto a la durabilidad.

En el caso de que se forme una capa adhesiva de una resina que contiene sílice coloidal, éste preferentemente presenta un diámetro de partícula de 50 nm o menor. En el caso de que sea de 50 nm o mayor, la resina en la capa adhesiva resulta fácilmente deteriorada por el fotocatalizador y la adhesión resultante entre las capas de fotocatalizador y adhesiva es pobre. El método más fácil y simple para introducir el sílice coloidal en una resina es mezclar una solución de resina y una solución de sílice coloidal y después recubrir y secar para formar una película protectora. Puede utilizarse un producto sintetizado mediante polimerización de una resina con sílice coloidal dispersado. Con el fin de mejorar la adhesividad y dispersibilidad entre el sílice coloidal y la resina, el sílice coloidal puede tratarse con un agente de acoplamiento de silano. Puede introducirse sílice coloidal en cualquier resina, incluyendo resinas acrílicas, resinas de silicona acrílicas, resinas de silicona epoxi, resinas de silicona modificadas, resinas uretano, resinas epoxi, resinas de poliéster y resinas alquídicas. Las resinas de silicona modificadas, incluyendo las resinas de silicona acrílicas y las resinas de silicona epoxi, son las más adecuadas con respecto a la durabilidad. Puede utilizarse cualquier sílice coloidal, tal como un hidrosol de sílice producido mediante intercambio catiónico de una solución de silicato sódico o un hidrosol de sílice producido mediante hidrólisis de un alcóxido de silicona.

Puede mezclarse un fotoestabilizador y/o un absorbente de U.V. con una resina de capa adhesiva con el fin de controlar el deterioro de la actividad fotocatalizadora, de manera que se mejore la durabilidad. Las aminas impedidas son las utilizadas más preferentemente como fotoestabilizadores. También resulta posible utilizar otros compuestos. Pueden utilizarse compuestos triazol y similares como absorbentes de U.V. Una cantidad de adición a la resina es de 0,005% en peso o más y 10% en peso o menos, preferentemente de 0,01% en peso o más y 5% en peso o menos. El tratamiento de la superficie de una capa adhesiva con un silano o agente de acoplamiento de tipo titanio puede mejorar la adhesividad con una capa de fotocatalizador. Una adición de entre 0,00001% en peso y 0,1% en peso de un agente activo en superficie a una solución para una capa adhesiva también puede producir un buen portador de fotocatalizador.

Puede recubrirse con una capa adhesiva y secarse sobre una lona de tela de tienda mediante cualquier método, incluyendo el moldeo, el conformado de laminas, la pulverización, el recubrimiento por inmersión o el recubrimiento mediante centrifugación. La temperatura de secado difiere dependiendo del método de recubrimiento, de los solventes y del tipo de resina utilizado para la lona de tela de tienda. Generalmente resulta preferida una temperatura de 150°C o inferior. Una capa adhesiva favorablemente es de un grosor de 0,5 µm o superior.

Un gel de óxido metálico y/o un gel de hidróxido metálico en la capa de fotocatalizador fija los polvos de fotocatalizador y adhiere la capa de fotocatalizador a la capa adhesiva fuertemente, y presenta el efecto de mejorar la actividad del fotocatalizador gracias al hecho de que el gel es poroso, de manera que se adsorbe. Un contenido del gel de óxido metálico o de hidróxido metálico o de ambos en la capa de fotocatalizador es preferentemente de entre 25% y 95% en peso a una conversión a óxido. En el caso de que sea inferior a 25% en peso, la adhesión a la capa adhesiva no es satisfactoria. En el caso de que sea superior a 95% en peso, la actividad del fotocatalizador resulta insuficiente. El gel de óxido metálico o de hidróxido metálico preferentemente presenta una superficie específica de 100 m²/g o superior. En este caso, la adhesión se fortalece y se mejora la actividad del fotocatalizador.

El gel de óxido metálico o de hidróxido metálico preferentemente es un gel óxido o hidróxido del metal silicio, aluminio, titanio, circonio, magnesio, niobio, tántalo o tungsteno. También puede utilizarse una mezcla de dichos geles y un gel óxido complejo producido mediante un método tal como la coprecipitación. Resulta favorable mezclar un gel con un fotocatalizador en forma de un hidrosol antes de que se convierta en un gel o en el estadio de material previo a la preparación de un hidrosol. Entre los métodos para preparar geles se incluyen las hidrólisis, la descomposición mediante neutralización y el intercambio iónico de sales metálicas y las hidrólisis de alcóxidos metálicos. Puede utilizarse cualquier método en el caso de que los polvos de fotocatalizador se dispersen uniformemente en el gel. Resulta preferido un gel con pocas impurezas debido a que una gran cantidad de impurezas en un gel presenta efectos negativos sobre la adhesividad y la actividad del fotocatalizador. En particular en el caso de la presencia de materia orgánica en una proporción de 5% o superior en un gel, puede reducirse la actividad del fotocatalizador. En el caso de que se utilice una capa de fotocatalizador que contenga en particular hidrosol de óxido de circonio o aluminio, el producto obtenido se somete a una prueba de celofán tras someterlo a un

ensayo de resistencia al agua en ebullición utilizando agua corriente durante 15 minutos o tras un ensayo de inmersión de 24 horas en una solución acuosa al 5% de carbonato sódico. Por lo tanto, resulta particularmente preferida la utilización de dicho hidrosol.

Para un fotocatalizador en una capa de fotocatalizador, pueden utilizarse todos los fotocatalizadores conocidos, incluyendo TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , GaP , InP , GaAs , BaTiO_3 , K_2NbO_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , NiO , Cu_2O , SiC , SiO_2 , MoS_2 , InPb , RuO_2 y CeO_2 , y aquellos producidos mediante la adición de metales y óxidos metálicos, tales como Pt , Rh , RuO_2 , Nb , Cu , Sn o NiO , a dichos fotocatalizadores. La actividad fotocatalizadora se incrementa a mayores cantidades de fotocatalizador en la capa de fotocatalizador. Desde el punto de vista de la adhesividad, resulta preferida una cantidad de 75% en peso o inferior a una conversión a óxido. Con el fin de mejorar adicionalmente las propiedades antimicrobiana y de resistencia a los hongos, favorablemente se añade a la capa de fotocatalizador de óxido de titanio entre 0,05% y 5% en peso de plata o cobre o compuesto de plata o cobre. En el caso de que la cantidad añadida sea inferior a 0,05% en peso, la mejora de la propiedad de resistencia a los hongos es reducida. En el caso de que se añada más de 5% en peso, la capa de fotocatalizador puede cambiar de color, de manera que resulta difícil de aplicar en algunos casos dependiendo de los colores o patrones de una lona de tela de tienda.

Para formar una capa de fotocatalizador sobre una capa adhesiva, puede realizarse el recubrimiento con una suspensión de un fotocatalizador dispersado en una solución de hidrosol de óxido metálico y/o de hidrosol de hidróxido metálico mediante el mismo método aplicado para formar la capa adhesiva. Resulta posible la utilización de manera que se dispersa un fotocatalizador en una solución de precursores de un hidrosol de óxido metálico y/o de un hidrosol de hidróxido metálico y los precursores se aíslan o se gelifican mediante hidrólisis o descomposición/neutralización durante el recubrimiento. En el caso de que se utilice un hidrosol, también puede añadirse un agente defloculante ácido o alcalino para la estabilización. Puede mejorarse la adhesividad y operabilidad en el caso de que se añada al fotocatalizador 5% en peso o menos, respecto al fotocatalizador, de agente activo en superficie, de agente de acoplamiento de silano o similar. La temperatura de secado al formar una capa de fotocatalizador depende del método de recubrimiento, de los materiales de la lona de tela de tienda y de los materiales de resina en la capa adhesiva. Sin embargo, resulta generalmente preferido utilizar una temperatura de 150°C o inferior.

La capa de fotocatalizador preferentemente presenta un grosor comprendido en el intervalo de entre 0,5 y 5 μm . La actividad prácticamente no varía en el caso de que presente un grosor de 5 μm o superior, aunque es más elevada con capas más gruesas. Pueden producirse algunos problemas, entre ellos una reducción de la traslucidez o de la adhesividad de la película. En el caso de que la capa presente un grosor de 0,1 μm o inferior, mejora la traslucidez. Sin embargo, no se espera que el fotocatalizador presente una actividad elevada debido a que los rayos ultravioleta, que son los utilizados por los fotocatalizadores, también atraviesan la capa. En el caso de que la capa de fotocatalizador presente un grosor de entre 0,1 y 5 μm y se utilicen partículas de fotocatalizador con un diámetro de la partícula cristalina de 40 nm o menor y un gel de óxido metálico o un gel de hidróxido metálico con una superficie específica de 100 m^2/g o superior, el fotocatalizador presentará una actividad elevada y la textura de la lona base de tienda no resultará dañada y, de esta manera, presentará una apariencia más favorable.

En el caso de que se prepare una lona de tela de tienda de manera que se seleccione un plastificador de entre los indicados anteriormente, o de que se proporcione una capa limitante de la migración del plastificador entre la lona de tela de tienda y el recubrimiento de fotocatalizador, o se lleven a cabo ambos, y se recubra la lona con una capa adhesiva y una capa de fotocatalizador, se conservará una cantidad superior al 50% del plastificador contenido en la tela, respecto a la cantidad en un estadio inicial, tras someter la lona a un ensayo de intemperie acelerada de 1.500 horas con arco de carbono luz solar según la norma JIS-K5400, la reducción de la resistencia al desgarro es inferior al 30% respecto a la de un estadio inicial, y la lona es altamente durable, de manera que los puntos de evaluación en todos los casos son de 6 puntos o más de adhesividad sometida a ensayo según un método de adhesión con cortes transversales de cinta según la norma JIS-K5400.

La lona de tela de tienda de la presente invención resulta favorablemente aplicable a lonas de tela de tienda de tipo B o C, las cuales son ampliamente utilizadas.

La lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador descrita en la presente invención puede utilizarse ampliamente como material de construcción de uso general. Entre los ejemplos concretos se incluyen tiendas de campaña, tiendas de almacenamiento, tejados de tiendas de almacenamiento, cubiertas para equipos de vehículos de transporte tales como lonas para camiones, cubiertas para pilas en campos, lonas decorativas para tiendas, toldos para tiendas, tejados de diversas arcadas, tejados y cubiertas laterales de pabellones de exposiciones, tejados y cubiertas laterales de estaciones de servicio, mantas protectoras impermeables al agua, cubiertas protectoras de la nieve, cúpulas inflables, cubiertas de piscina, vallas de petróleo, persianas de lámina, recipientes flexibles, lonas para curado en la construcción y cúpulas de radar. Las lonas preferentemente se utilizan particularmente en sitios que requieren propiedades de antiincrustación, antimicrobiana y de resistencia a los hongos, con el fin de mantener un estado bueno y estético de la superficie durante un periodo prolongado gracias a las excelentes capacidades de antiincrustación, antimicrobiana y de resistencia a los hongos.

Mejores modos de poner en práctica la invención

La presente invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no se encuentra limitado por los mismos.

Ejemplo 1

5 (1) Producción de una lona de tela de tienda

Se utilizó un tejido liso de filamento de poliéster con la estructura siguiente a modo de tela de base.

1.000d x 1.000d

25 x 25 En peso: 215 g/m²

10 Dicha tela de base se sumergió en una solución diluida con solvente de la composición de resina de la Mezcla 1 indicada posteriormente, que contenía una pasta de resina de cloruro de vinilo, con el fin de impregnar la tela de base con la solución de resina. Se escurrió el tejido, se secó a 150°C durante un minuto y después se trató con calor a 185°C durante un minuto de manera que se uniesen 145 g/m² de la resina a la tela de base formando una capa de base.

15 A continuación, se preparó mediante un método de calandra una película (grosor: 0,16 mm) que consistía de la composición de resina de Mezcla 2 indicada a continuación, que contenía ftalato de n-heptil-n-undecilo, uniéndose a ambas caras de dicha tela de base impregnada con la capa de base, con el fin de formar una resina de cloruro de vinilo a razón de 200 g/m² en una cara. Como resultado, se produjo una lona de tela de tienda de 760 g/m² de peso total.

<Mezcla 1>

Pasta de resina de cloruro de vinilo	100	partes en peso
Ftalato de n-heptil-n-undecilo	70	partes en peso
Aceite de soja epoxidizado	4	partes en peso
Carbonato de calcio	10	partes en peso
Estabilizador de tipo Ba-Zn	2	partes en peso
Pigmento (TiO ₂)	5	partes en peso
Tolueno (solvente)	20	partes en peso

20

<Mezcla 2>

Resina lineal de cloruro de vinilo	100	partes en peso
Ftalato de n-heptil-n-undecilo	70	partes en peso
Aceite de soja epoxidizado	4	partes en peso
Carbonato de calcio	10	partes en peso
Estabilizador de tipo Ba-Zn	2	partes en peso
Pigmento (TiO ₂)	5	partes en peso

(2) Formación de una capa de recubrimiento de fotocatalizador

25 Se recubrió la resina de tipo cloruro de vinilo de dicha lona de tela de tienda con BISTRATOR, marca comercial registrada en Japón, L, NRC-300A (producido por Nippon Soda Co., Ltd.) a modo de capa adhesiva, mediante la utilización de un recubridor de huecogrado, se secó a 100°C durante un minuto y se enfrió, formando una capa adhesiva de aproximadamente 2 µm de grosor. La capa se recubrió adicionalmente con BISTRATOR (marca comercial registrada en Japón) L, NRC-300C (producida por Nippon Soda Co., Ltd.), a modo de capa de fotocatalizador mediante la utilización de un recubridor de huecogrado, se secó a 100°C durante un minuto y se enfrió, formando una capa de fotocatalizador de aproximadamente 1 µm de grosor, proporcionando una lona de tela de tienda portador de fotocatalizador.

30

Ejemplo comparativo 1

Se repitió el Ejemplo 1 para preparar una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador excepto en que se utilizó ftalato de 2-etilhexilo en lugar de ftalato de n-heptil-n-undecilo, un plastificador en la Mezcla 2.

Ejemplo 2

- 5 Se repitió el Ejemplo 1 para preparar una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador, excepto en que se utilizó a modo de capa de recubrimiento de fotocatalizador una solución diluida en solvente de la composición de resina de la Mezcla 3 sobre una capa de resina de tipo cloruro de vinilo mediante la utilización de un recubridor de huecogrado, se secó a 100°C durante un minuto y se enfrió, proporcionando una capa limitante de la migración del plastificador de aproximadamente 2 µm de grosor, y posteriormente se aplicó y se secó una solución de recubrimiento para una capa adhesiva.

<Mezcla 3>

ACRYPLENE, marca comercial registrada en Japón, HBS001 (producida por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) 20 partes en peso

Tolueno/metil-etil-cetona (proporción en peso: 50/50) (solvente) 80 partes en peso

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 para preparar una lona de tela de tienda que presenta un fotocatalizador, excepto en que se utilizó ftalato de 2-etilhexilo en lugar de ftalato de n-heptil-n-undecilo, un plastificador en la Mezcla 2 del Ejemplo 2.

15 (Métodos de evaluación)

Ensayo de exposición a la intemperie

Se orientó cada muestra hacia el sur en un ángulo de 30 grados y se expuso a la intemperie continuamente para las evaluaciones de capacidad de antiincrustación, tasa de remanente de plastificador y resistencia al desgarro de las muestras.

20 (i) Capacidad de antiincrustación

Se midió una diferencia de color, ΔE, de la superficie de cada muestra tras una exposición a la intemperie de 3 años, en comparación con el color de la muestra original. Las muestras se evaluaron según los 3 grados indicados a continuación:

ΔE =	~ 5 :	O :	No se observan incrustaciones.
	~ 15 :	Δ :	Se observan algunas incrustaciones.
	15 ~ :	X :	Se observan incrustaciones notables.

(ii) Tasa de remanente de plastificador

- 25 Se sumergió una muestra de 100 cm² en 300 ml de hexano a 40°C durante 24 horas con el fin de extraer el plastificador, y se secó en un horno de secado de material a 60°C durante 10 minutos. Una reducción de cantidad respecto al peso inicial se consideró la cantidad remanente del plastificador. Las cantidades remanentes del plastificador antes y después de la exposición se compararon según la ecuación siguiente para el cálculo de la tasa remanente del plastificador.

30 Tasa de remanente de plastificador (%)

= (Cantidad remanente del plastificador después de la exposición) / (cantidad remanente del plastificador antes de la exposición) x 100

(iii) Resistencia al desgarro

- 35 Se midió la resistencia al desgarro según un método de trapezoide tal como se especifica en los estándares industriales de Japón JIS-L1096.

Los resultados de la evaluación de las muestras preparadas en los Ejemplos 1 a 3 y en el Ejemplo comparativo 1 se muestran conjuntamente en la Tabla 1.

Ensayo de intemperización acelerada

Se evaluaron una tasa de remanente del plastificador y la resistencia al desgarro 1500 horas después de que una muestra sea sometida a un ensayo de intemperización acelerada de tipo de arco de carbono de luz solar como se especifica en la norma industrial japonesa JIS-K54000.

5

Tabla 1

Composición de resina y elemento evaluado		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1
Composición de resina de tipo cloruro de vinilo	Resina lineal de cloruro de vinilo	100	100	100	100
	Ftalato de n-heptil-n-undecilo	70	70		
	Ftalato de di-2-etilhexilo			70	70
	Aceite de soja epoxidizado	4	4	4	4
	Carbonato de calcio	10	10	10	10
	Estabilizador de tipo Ba-Zn	2	2	2	2
	Pigmento (TiO ₂)	5	5	5	5
Capa limitante de la migración del plastificador		Sin	Con	Con	Sin
Exposición a la intemperie	Antiincrustación (ΔE)	O (4)	O (2)	O (2)	Δ (10)
	Tasa de remanente de plastificador (%)	55	65	59	38
	Resistencia al desgarro (kgf) (tasa de reducción de la resistencia al desgarro)	17 x 15 (19 x 29)	18 x 18 (14 x 14)	16 x 17 (24 x 19)	8 x 9 (62 x 57)
Intemperización acelerada	Tasa de remanente de plastificador (%)	53	66	61	40
	Resistencia al desgarro (kgf) (tasa de reducción de la resistencia al desgarro)	15 x 16 (29 x 24)	18 x 17 (14 x 19)	17 x 18 (19 x 14)	8 x 7 (62 x 67)

En la Tabla 1, los números entre paréntesis en la columna antiincrustación representan los valores de ΔE .

Los valores de resistencia al desgarro se representan en forma de (resistencia al desgarro vertical) x (resistencia al desgarro horizontal).

10 La tasa de reducción de la resistencia al desgarro en la columna de resistencia al desgarro es un valor calculado a partir de [(valor de resistencia inicial al desgarro, 21 x 21 (kgf)) - (valor después de la exposición a la intemperie o tras un ensayo de exposición acelerada a la intemperie)] / (resistencia inicial al desgarro) x 100. El valor se muestra en forma de (tasa de reducción de la resistencia vertical) x (tasa de reducción de la resistencia horizontal).

15 A partir de la Tabla 1, debe apreciarse que las lonas de tela de tienda de la presente invención son mejores que las del Ejemplo comparativo 1 con respecto a tanto la capacidad antiincrustación como la resistencia al desgarro.

Aplicabilidad industrial

20 Tal como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se caracteriza por el control del deterioro de la resistencia al desgarro con el tiempo debido al endurecimiento de las lonas de tela de tienda, mediante el mantenimiento de 50% o más de un plastificador contenido en la lona de tela de tienda, comparado con la cantidad en el estadio inicial, tras someter la lona a un ensayo de intemperie acelerada de 1.500 horas o tras la exposición a la intemperie durante 3 años. La lona presenta las características que consiste en que las manchas orgánicas adheridas a la superficie de la capa de fotocatalizador resultan rápidamente descompuestas por la actividad del fotocatalizador y las incrustaciones inorgánicas también se desprenden rápidamente, por ejemplo al mojarse con la lluvia, debido a la ausencia de manchas orgánicas tales como aceites, que desempeñan un papel como agentes de adherencia. La presente invención presenta los efectos de que puede mantenerse la capacidad de antiincrustación durante un periodo de tiempo prolongado, de que no se pierde el plastificador en grado mayor del necesario y de

que no se acelera la reducción de la resistencia al desgarro con el tiempo.

5 Las lonas de tela de tienda que presentan fotocatalizador de la técnica anterior, al utilizarse en sitios con altas temperatura y humedad, presentan problemas tales como que crecen mohos resistentes a los fotocatalizadores utilizando los plastificadores como nutrientes. La utilización de las lonas de tela de tienda de la presente invención puede resolver dicho problema debido a que se limita la migración del plastificador.

REIVINDICACIONES

1. Lona de tela de tienda que presenta una capa de fotocatalizador, que comprende:
una capa de fotocatalizador prevista sobre una superficie de una lona de tela de tienda, en la que la lona de tela de tienda presenta una tela de base realizada en un material de fibra y una capa de resina de tipo de cloruro de vinilo formada sobre por lo menos una de las superficies de la tela, caracterizada porque:
la capa de resina de tipo cloruro de vinilo incluye un plastificador que presenta un peso molecular de 400 o superior, y
permanece más de 50% de la cantidad del plastificador contenido en la lona, en comparación con la de un estadio inicial, 1.500 horas después de someter la lona a un ensayo de intemperización acelerada de 1.500 horas de tipo arco de carbono de luz solar como se especifica en la norma JIS-K5400.
2. Lona de tela de tienda que presenta una capa de fotocatalizador según la reivindicación 1, que comprende además:
una capa limitante de la migración del plastificador, que presenta un grosor de 0,5 a 5 μm prevista en medio de la lona de tela de tienda y la capa de fotocatalizador de la lona de tela de tienda, en al que:
la capa limitante de la migración del plastificador incluye uno o dos o más materiales seleccionados de entre resinas acrílicas, resinas de silicona acrílica, polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, poliuretano, resinas de silicona, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, policloropreno, polietileno clorosulfonado, caucho polinitrilo, SBR, caucho poliisobutileno, caucho butilo, caucho polibutadieno, caucho que contiene flúor y caucho de silicona.
3. Lona de tela de tienda que presenta una capa de fotocatalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que está prevista una capa adhesiva bajo la capa de fotocatalizador; y
la capa adhesiva es una resina modificada de silicona que contiene 2% a 60% en peso de silicona en una conversión a óxido, una resina que contiene 3% a 60% en peso de polisiloxano en una conversión a óxido, o una resina que contiene 5% a 40% en peso de sílice coloidal a una conversión a óxido; y la capa de fotocatalizador es un complejo de partículas de fotocatalizador que contiene 25% a 95% en peso de un gel de óxido metálico y/o un gel de hidróxido metálico en una conversión a óxido.
4. Procedimiento para producir una lona de tela de tienda que presenta una capa de fotocatalizador, que comprende:
laminar la capa limitante de la migración del plastificador, la capa adhesiva y la capa de fotocatalizador una a una sobre la lona con el fin de obtener la lona de tela de tienda que presenta una capa de fotocatalizador según la reivindicación 3, en el que:
la capa limitante de la migración del plastificador y la capa adhesiva son laminadas continuamente sobre la lona de tela de tienda.
5. Procedimiento para producir una lona de tela de tienda que presenta una capa de fotocatalizador según la reivindicación 4, en el que:
el punto de ebullición de un solvente de una solución de recubrimiento utilizada para producir la capa limitante de la migración del plastificador es inferior a la temperatura en el procedimiento de secado de la capa adhesiva.