

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 368**

51 Int. Cl.:

B32B 27/18 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B08B 17/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2009 E 09847771 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2460655**

54 Título: **Hoja anti-ensuciamiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2014

73 Titular/es:

KANBO PRAS CORPORATION (50.0%)
8-14, Minamihonmachi 1-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0054, JP y
DAIWABO HOLDINGS CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

OGAWA, NORIAKI

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 524 368 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Hoja anti-ensuciamiento

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a una hoja anti-ensuciamiento, en particular a una hoja anti-ensuciamiento que incluye una hoja de material base y una capa anti-ensuciamiento autoeliminable, formada en la superficie de la hoja de material base.

10 Técnica anterior

Se puede citar como hoja anti-ensuciamiento que incluye una hoja de material base y una capa anti-ensuciamiento autoeliminable formada en la superficie de la hoja de material base, una hoja anti-ensuciamiento dada a conocer en el documento JP2005-271490A.

15 Dicha hoja anti-ensuciamiento es de tal tipo que se forma una capa anti-ensuciamiento autoeliminable en la superficie de un tejido como una hoja de material base. La capa anti-ensuciamiento autoeliminable incluye un fotocatalizador y una resina termoplástica que se descompone por medio de la acción de reducción/oxidación (en adelante, acción redox) del fotocatalizador.

20 En el caso en que se utilice una hoja anti-ensuciamiento que tenga dicha estructura en materiales de utilización en el exterior, tales como materiales para techos de almacenes y materiales para toldos de camiones, el fotocatalizador recibe energía luminosa cuando la capa anti-ensuciamiento es irradiada con luz, tal como la luz del sol, quedando al descubierto dicho fotocatalizador sobre la superficie de la capa anti-ensuciamiento mientras descompone la resina termoplástica presente que rodea el fotocatalizador y, de este modo, crea la acción redox del fotocatalizador, a saber, la acción anti-ensuciamiento.

25 Como otra hoja anti-ensuciamiento conocida, el documento JP09-078454A da a conocer una hoja para su utilización en el exterior en la que una capa superficial hidrófila que contiene partículas de un fotocatalizador está formada en la superficie exterior de un material laminado. En la hoja para utilización en el exterior, el efecto fotocatalítico aumenta la capacidad hidrófila de la superficie de la hoja y en consecuencia las manchas se limpian con el agua de la lluvia o similar.

30 Como otra hoja anti-ensuciamiento conocida, el documento JP2005-042257A da a conocer una hoja fotocatalítica en la que la capa superior del material base está recubierta con una capa de fluororesina que contiene un fotocatalizador, en la que la superficie de la capa de fluororesina es repelente al agua. En esta hoja, se hace que la capa superficial de la hoja sea repelente al agua, de tal manera que las manchas apenas se adhieren a la capa superficial de la hoja y, adicionalmente, las manchas adheridas son descompuestas por medio del fotocatalizador.

35 Como otra hoja anti-ensuciamiento conocida, el documento JP2001-064583A da a conocer una hoja anti-ensuciamiento en la que un compuesto fotocatalítico de recubrimiento que incluye como componentes esenciales una resina acrílica de silicona, partículas de un fotocatalizador y un disolvente acuoso, es aplicado a un material base para formar una película, de tal modo que las partículas del fotocatalizador crean un gradiente de concentración en la dirección del grosor de la película. La disposición de un gradiente de concentración en el contenido del fotocatalizador tiene el objetivo de impedir que la superficie de separación del material base se deteriore debido a dicho fotocatalizador. La película de recubrimiento formada con el compuesto fotocatalítico de recubrimiento desarrolla la capacidad fotocatalítica y la capacidad de hidrofiliación del fotocatalizador para conseguir hidrofiliación, propiedades anti-ensuciamiento y propiedades antivaho. Adicionalmente, este compuesto fotocatalítico de recubrimiento utiliza una resina acrílica de silicona que contiene un componente de silicona que tiene una fuerza de unión suficiente para resistir la tendencia a la descomposición debida a una reacción fotocatalítica, con el objetivo de impedir que la película de recubrimiento que contiene el propio fotocatalizador formado mediante la aplicación sobre el material base, se descomponga y se deteriore.

40 45 50 55 Características de la invención

Problemas a resolver mediante la invención

60 Aunque la hoja anti-ensuciamiento del documento JP2005-271490A tiene unas excelentes propiedades anti-ensuciamiento, la autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento se produce en gran parte, rápidamente. Específicamente, la capa anti-ensuciamiento crea una función para mantener unas condiciones de superficie limpia, sustancialmente libre de manchas adheridas a la misma, de tal manera que el fotocatalizador en partículas se descompone, tal como se ha descrito anteriormente, la resina termoplástica presente que rodea el fotocatalizador y, de este modo, se hace que se autoelimine la capa anti-ensuciamiento con las manchas adheridas a la misma. Por consiguiente, cuando se pretende crear las propiedades anti-ensuciamiento requeridas en una fase temprana, es necesario mejorar la tendencia a la descomposición de la resina termoplástica y, en consecuencia, la

autoeliminación avanza rápidamente para acortar el periodo en el que la capa anti-ensuciamiento se autoelimina hasta desaparecer.

5 A este respecto, los materiales tales como los materiales para techos de almacenes y los materiales para toldos de camiones, se requiere que tengan habitualmente una vida útil aproximada de 10 años y, por lo tanto, es necesario formar la capa anti-ensuciamiento de modo que tenga el grosor preciso para cumplir con dicho requisito. Sin embargo, una capa anti-ensuciamiento demasiado gruesa no es práctica, ocasiona problemas en la soldadura por alta frecuencia o en la soldadura mediante calor para fabricar un producto de gran tamaño mediante la utilización de una serie de hojas anti-ensuciamiento y, adicionalmente, ocasiona un incremento de costes.

10 Como otra contramedida, es posible disminuir las propiedades de autoeliminación, por ejemplo reduciendo la cantidad de fotocatalizador en la capa anti-ensuciamiento. No obstante, ello retrasa de manera significativa el momento de inicio de las características anti-ensuciamiento que se desean. Con mayor detalle, particularmente en la etapa inicial de utilización de una hoja anti-ensuciamiento, el fotocatalizador está incrustado en su mayor parte en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento, con el resultado de unas condiciones en que el fotocatalizador no está presente en la cantidad precisa en la parte superficial. En dicho caso, cuando las propiedades de autoeliminación son bajas, se requiere un tiempo apropiado para dejar al descubierto la cantidad requerida de fotocatalizador mediante la descomposición de la resina termoplástica en la superficie. En consecuencia, en la etapa de inicio de la utilización de la hoja anti-ensuciamiento no se puede conseguir el rendimiento anti-ensuciamiento esperado.

15 Las hojas anti-ensuciamiento de los documentos JP09-078454A, JP2005-042257A, y JP2001-064583A, consiguen el efecto anti-ensuciamiento haciendo que la superficie de la misma sea hidrófila o repelente al agua. Cualquiera de estas hojas anti-ensuciamiento tiene una estructura en la que la capa superficial es esencial para eliminar las manchas y, en consecuencia, la capa superficial está concebida de tal manera que no se descomponga o se deteriore por la acción de descomposición del fotocatalizador. No obstante, estas hojas no pueden eliminar completamente las manchas; en particular, las manchas que no pueden ser descompuestas por el fotocatalizador, a saber, las manchas debidas a arena, óxido metálico, polvo o similares, que se acumulan progresivamente durante el periodo de utilización de las hojas.

20 En consecuencia, un objetivo de la presente invención es hacer posible mediante la resolución de estos problemas, el mantenimiento de las propiedades anti-ensuciamiento exigidas desde el inicio de la utilización de las mismas, durante un largo periodo de tiempo, en una hoja anti-ensuciamiento en la que está formada una capa de autoeliminación en la superficie del material base de la hoja, sin que se forme una gruesa capa anti-ensuciamiento.

35 Medios para la resolución de los problemas

40 Con el propósito de conseguir el objetivo indicado, la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención debe incluir una hoja de material base y una capa anti-ensuciamiento formada sobre la superficie de la hoja de material base, en la que: la capa anti-ensuciamiento incluye dos o más capas que comprenden una capa interior y una capa superficial más resistente en lo que se refiere a las propiedades de autoeliminación que la capa interior; la capa interior y la capa superficial comprenden cada una de ellas un fotocatalizador y una resina termoplástica que debe ser descompuesta por el fotocatalizador y, de este modo, tienen unas propiedades de autoeliminación; y el contenido del fotocatalizador en la capa superficial es más elevado que el de la capa interior, de tal modo que las propiedades de autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento son mayores en la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento que en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento.

50 De manera alternativa, la capa anti-ensuciamiento puede estar especificada asimismo de tal modo que la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento tenga una velocidad de descomposición más rápida de la resina termoplástica, mediante el fotocatalizador, que la parte interior de la capa anti-ensuciamiento.

55 Con dicha estructura, la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento es más potente en las propiedades de autoeliminación que la parte interior y, por consiguiente, en la parte superficial, la resina termoplástica se descompone más rápidamente mediante el fotocatalizador. En consecuencia, las manchas y el polvo adheridos a la superficie de la capa anti-ensuciamiento son eliminados conjuntamente con la autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento y, por consiguiente, la hoja anti-ensuciamiento crea rápidamente el efecto anti-ensuciamiento exigido desde la etapa inicial inmediatamente después de empezar la utilización de la misma. A continuación, la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento se elimina más pronto o más tarde y la parte interior, que no es tan potente en cuanto a propiedades de autoeliminación como la parte superficial, aparece progresivamente en la superficie de la capa anti-ensuciamiento. En consecuencia, el comportamiento anti-ensuciamiento exigido continúa mostrándose durante un largo periodo de tiempo.

60 Ventajas de la invención

65 Según la presente invención, una capa anti-ensuciamiento que incluye una estructura que tiene una capa anti-ensuciamiento autoeliminable en la superficie de la hoja de material base, puede mantener las propiedades anti-

ensuciamiento exigidas durante un largo periodo de tiempo desde el inicio de la utilización de la hoja anti-ensuciamiento sin formar una capa anti-ensuciamiento gruesa.

Breve descripción de los dibujos

5 la figura 1 es una vista, en sección, de la parte principal de una realización de la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención;

10 la figura 2 es una vista, en sección, de la parte principal de otra realización de la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención;

la figura 3 es una vista, en sección, de la parte principal de otra realización más de la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención;

15 la figura 4 es una vista, en sección, de la parte principal de otra realización más de la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención;

20 la figura 5 es un gráfico que muestra la variación en el tiempo del ángulo de contacto, a saber, el ángulo ascendente de la superficie de una gota de agua fijada a la superficie de una capa anti-ensuciamiento; y

la figura 6 es un gráfico que muestra la variación en el tiempo del índice de retención del grosor de la película de una capa anti-ensuciamiento, en la hoja anti-ensuciamiento.

Realización de la invención

25 En una realización de la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención mostrada en la figura 1, una capa anti-ensuciamiento -3- está laminada sobre la superficie de una hoja -1- de material base.

30 Para la hoja -1- de material base, se pueden utilizar cualesquiera materiales laminares tales como películas de resina; hojas de resina; y tejidos tales como telas tejidas, telas de género de punto, telas sin tejer y mallas. Adicionalmente, se pueden utilizar materiales laminares laminados. Preferentemente, entre los mismos, se incluyen tejidos que tengan una gran duración para ser utilizados en el exterior debido a que la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención se utiliza preferentemente en el exterior. Los ejemplos preferentes de dichos materiales laminares pueden incluir tejidos que tengan un peso básico predeterminado del tejido.

35 Cuando se utilizan tejidos, la hoja de material base puede consistir en tejidos fabricados de: poliésteres tales como tereftalato de polietileno; poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, alcohol polivinílico y cloruro de polivinilo; poliamidas tales como nailón 6 y nailón 66; y poliamidas aromáticas tales como tereftalamida de poliparafenileno (marca comercial (Kevlar)), o alternativamente pueden ser tela de fibra de vidrio o tela de fibra de carbono. Entre ellos, se hallan preferentemente los tejidos fabricados de poliéster, desde el punto de vista de que son de coste reducido y son excelentes en cuanto a estabilidad dimensional. Asimismo, cuando el material base es una película de resina o una hoja de resina, dicha hoja o película puede estar formada de los polímeros descritos anteriormente.

40 Alternativamente, la hoja de material base es preferentemente un material impregnado de resina preparado mediante la impregnación de un tejido con una resina sintética o un laminado preparado mediante la formación de una capa de resina sintética sobre la superficie de un tejido. Los ejemplos que pueden ser utilizados como la resina sintética tal como se hace referencia en esta memoria, incluyen: poliésteres tales como tereftalato de polietileno, poliolefinas tales como polipropileno, cloruro de polivinilo y copolímero de alcohol de etileno-vinilo; y poliuretano. Es preferente entre ellos el cloruro de polivinilo, desde el punto de vista de ser excelente en capacidad exotérmica a alta frecuencia.

El grosor de la hoja de material base es preferente de 50 μm a 10 mm, y más preferentemente de 200 μm a 3 mm.

55 Entre los ejemplos de la técnica del procedimiento para laminar una capa anti-ensuciamiento -3- sobre la superficie de la hoja -1- de material base se incluyen técnicas tales como estratificado, recubrimiento, almohadillado, calandrado y laminado por extrusión. Entre estas técnicas, se halla preferentemente la técnica de recubrimiento, desde el punto de vista de la facilidad en el control del grosor de la capa anti-ensuciamiento -3-.

60 En caso necesario, tal como se muestra en la figura 2, se puede disponer una capa adhesiva -2- entre la hoja -1- de material base y la capa anti-ensuciamiento -3-. La capa adhesiva -2- se utiliza de forma útil en el caso en que la compatibilidad o la capacidad de adherencia entre la hoja -1- de material base y la capa anti-ensuciamiento -3- no sea satisfactoria. El adhesivo utilizado en la capa adhesiva -2- no está limitado particularmente siempre que el adhesivo tenga una resistencia a la intemperie y una fuerza de adherencia suficientes. Los ejemplos de dicho adhesivo pueden incluir resina de cloruro de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, resina acrílica, resina de uretano, fluororesina, polietileno clorado, copolímero de etileno-acetato de vinilo, y mezclas de los mismos. En particular, el adhesivo es preferentemente un adhesivo que incluye como ingredientes del mismo, resinas

acrílicas tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, acrilato de polialquilo, metacrilato de polialquilo, desde el punto de vista de ser excelentes en la compatibilidad con la capa anti-ensuciamiento -3- que incluye un fotocatalizador, tal como se describirá más adelante.

5 A continuación, se describe la capa anti-ensuciamiento -3-. La capa anti-ensuciamiento -3- incluye un fotocatalizador y una resina termoplástica que se descompone por el fotocatalizador (denominada en adelante asimismo simplemente como "resina termoplástica"). La capa anti-ensuciamiento incluye preferentemente una fluororesina además de los ingredientes descritos anteriormente. Dicho de otro modo, la capa anti-ensuciamiento incluye preferentemente un fotocatalizador, una fluororesina y una resina termoplástica que debe ser descompuesta por el
10 fotocatalizador. Adicionalmente, la capa anti-ensuciamiento -3- puede contener asimismo un agente inorgánico de filtrado de la radiación ultravioleta, un elemento de absorción de los rayos ultravioleta y similares.

Los ejemplos de la resina termoplástica incluida en la capa anti-ensuciamiento -3- pueden incluir las resinas termoplásticas que son descompuestas por medio de la acción redox del fotocatalizador, tales como resina de cloruro de vinilo, copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, resina acrílica, resina de uretano, polietileno clorado, copolímero etileno-acetato de vinilo, y cualquier mezcla de los mismos. La capa anti-ensuciamiento -3- incluye preferentemente la resina termoplástica en un contenido del 10% en masa hasta el 100% en masa, con respecto al 100% en masa del componente de resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-. Dicha composición permite mantener unas condiciones de limpieza de la superficie debido a la autoeliminación de la resina
15 termoplástica descrita más adelante.

Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- incluye una fluororesina además de la resina termoplástica, dicha capa anti-ensuciamiento -3- incluye preferentemente la resina termoplástica en un contenido del 10% en masa al 50% en masa, más preferentemente, de 20% en masa a 40% en masa con respecto a 100% en masa del componente de
20 resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-. En dicho caso, la inclusión de la resina termoplástica en la capa anti-ensuciamiento -3- en un contenido del 10% en masa a 50% en masa permite conseguir unas propiedades de autoeliminación satisfactorias.

Tal como se ha descrito anteriormente, la capa anti-ensuciamiento -3- incluye preferentemente una fluororesina además de la resina termoplástica como el componente de resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-. La inclusión de una fluororesina en la capa anti-ensuciamiento -3- ralentiza la velocidad de autoeliminación debido al hecho de que la fluororesina apenas se descompone por medio del fotocatalizador y, de este modo, el comportamiento anti-ensuciamiento exigido permanece durante un largo periodo de tiempo. Adicionalmente, debido a la repulsión del agua y de la repulsión del aceite características de la fluororesina, la superficie de la hoja anti-ensuciamiento apenas se mancha en la etapa inicial de utilización de la hoja anti-ensuciamiento.
25

La fluororesina solamente requiere que sea más lenta que la resina termoplástica en la velocidad de descomposición por medio del fotocatalizador. Los ejemplos de dicha fluororesina pueden incluir fluoruro de polivinilideno (PVDF), un copolímero binario o de orden más elevado que contenga por lo menos la unidad de fluoruro de polivinilideno (PVDF), y una mezcla de los mismos. Los ejemplos del copolímero binario o de orden más elevado que contienen la unidad de fluoruro de polivinilideno (PVDF) pueden incluir copolímero de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y tetrafluoretileno (PTFE), copolímero de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y hexafluoropropileno (PHFP), y copolímero de fluoruro de polivinilideno (PVDF), hexafluoropropileno (PHFP) y tetrafluoretileno (PTFE).
30

La fluororesina es preferentemente una fluororesina blanda (denominada en adelante asimismo "fluoroelastómero"). Cuando la fluororesina es una fluororesina blanda, la hoja apenas experimenta la aparición de grietas y rajaduras y de este modo es excelente en capacidad de manipulación.
35

Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- incluye una fluororesina, la capa anti-ensuciamiento -3- puede incluir la fluororesina en un contenido de más del 0% en masa a 90% en masa o menos, preferentemente incluye un contenido de 50% en masa a 90% en masa, y más preferentemente un contenido de 60% en masa a 80% en masa con respecto al 100% en masa del componente de resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-. Cuando el contenido de la fluororesina es del 90% en masa o menos, no se altera la autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento -3-.
40

Alternativamente, desde el punto de vista de ralentizar la velocidad de autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento -3-, dicha capa anti-ensuciamiento -3- puede incluir como componente de resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3- además de la resina termoplástica, una resina persistente, distinta de la fluororesina, más lenta en su velocidad de descomposición por medio del fotocatalizador que la resina termoplástica, en un contenido que está comprendido dentro de un intervalo de más de 0% en masa a 90% en masa o menos, con respecto al 100% en masa del componente de la resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-. Los ejemplos de dicha resina incluyen: resinas de silicona tales como copolímero de silicona acrílica y copolímero de silicona de uretano; y resinas termoplásticas o resinas termoendurecibles procesadas o modificadas de tal manera que apenas sean descompuestas por el fotocatalizador.
45
50
55
60
65

El componente de resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3- significa la suma de la resina termoplástica y la fluororesina y/o la resina persistente añadida cuando sea necesario.

5 El fotocatalizador significa un material que adquiere la aptitud de oxidación en la superficie del mismo mediante irradiación con luz ultravioleta, y descompone las sustancias orgánicas mediante la acción redox de la aptitud para la oxidación. Dicho fotocatalizador es preferentemente un fotocatalizador que incluye uno o varios materiales seleccionados entre TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CdS , InP , CaAs , BaTiO_3 , KNbO_3 , Fe_2O_3 , Ta_3O_5 , WO_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 , NiO ; Cu_2O , SiC , MoS_2 , InPb , RuO_2 y CeO_2 . No obstante, el fotocatalizador no está particularmente limitado y solamente se requiere que sea una sustancia capaz de desarrollar una acción redox con respecto a la resina termoplástica. El fotocatalizador puede estar presente en la capa anti-ensuciamiento -3- en forma de un material en partículas que tenga un tamaño de las partículas comprendido preferentemente de 10 nm a 10 μm y, más preferentemente, aproximadamente desde 10 nm a 5 μm . La capa anti-ensuciamiento -3- solamente requiere que incluya el fotocatalizador hasta tal punto que permita que el fotocatalizador descomponga suficientemente la resina termoplástica. El contenido medio del fotocatalizador con respecto a 100 partes en masa del componente de resina que constituye la capa anti-ensuciamiento, es preferentemente de 0,01 partes en masa a 15 partes en masa, en lo que se refiere al contenido sólido del fotocatalizador, y más preferentemente de 0,01 partes en masa a 10 partes en masa en lo que se refiere al contenido sólido del fotocatalizador. El fotocatalizador puede estar presente como un agregado de dos o más partículas. El contenido del fotocatalizador puede ser fijado para que esté situado fuera de los márgenes indicados anteriormente de acuerdo con el tamaño de las partículas o con la potencia de la acción de descomposición del fotocatalizador. Por ejemplo, cuando un fotocatalizador que tiene un tamaño de partículas relativamente pequeño o un fotocatalizador que tiene una potente acción de descomposición es utilizado como fotocatalizador, el contenido del fotocatalizador puede ser reducido; por otra parte, cuando un fotocatalizador que tiene un tamaño de partículas relativamente grande o un fotocatalizador que tiene una acción de descomposición débil es utilizado como fotocatalizador, se puede aumentar el contenido del fotocatalizador. En la presente invención, tal como se describe más adelante, el contenido del fotocatalizador varía en la dirección del grosor de la capa anti-ensuciamiento -3-, según los casos.

El fotocatalizador es preferentemente una mezcla compuesta del material fotocatalítico descrito anteriormente y un material inorgánico tal como un metal o un óxido metálico, o un material recubierto, preparado mediante el recubrimiento del material fotocatalítico descrito anteriormente con un material inorgánico tal como un metal o un óxido metálico. Preferentemente, entre los mismos existe una mezcla compuesta de dióxido de titanio y dióxido de silicio o un material recubierto preparado recubriendo dióxido de titanio con dióxido de silicio; o alternativamente una mezcla compuesta de dióxido de titanio y fosfato cálcico (denominada en adelante asimismo "apatita") o un material recubierto preparado mediante el recubrimiento de dióxido de titanio con fosfato cálcico. Cuando el fotocatalizador es una mezcla compuesta del material fotocatalítico descrito anteriormente y el material inorgánico tal como un metal o un óxido metálico, o un material recubierto preparado recubriendo el material fotocatalítico descrito anteriormente con un material inorgánico tal como un metal o un óxido metálico, la acción de descomposición debida a la acción redox del fotocatalizador puede ser suprimida hasta un nivel apropiado.

Preferentemente como ejemplo del fotocatalizador se puede citar, por ejemplo, un fotocatalizador sometido a un tratamiento superficial específico, ofrecido comercialmente por la firma Showa Denko K.K. como "Jupiter" (nombre comercial), más específicamente un fotocatalizador preparado recubriendo la superficie de finas partículas de óxido de titanio con apatita. Este producto puede ser denominado asimismo como un compuesto de polvo fino de óxido de titanio y apatita para su utilización en fotocatalisis; este producto tiene una capa de apatita formada en la superficie del óxido de titanio y, por consiguiente, tiene un efecto que apenas descompone la resina termoplástica en la capa anti-ensuciamiento -3-.

El agente inorgánico de filtrado de los rayos ultravioleta que puede ser incluido en la capa anti-ensuciamiento -3- no está particularmente limitado, siempre que el agente no desarrolle la acción de fotocatalisis incluso cuando el agente recibe luz ultravioleta y no transmite dicha luz ultravioleta. En particular, los ejemplos de dicho agente inorgánico de filtrado de los rayos ultravioleta pueden incluir agentes preparados mediante el soporte sobre finas partículas esféricas de sílice, de óxido de titanio, óxido de zinc y óxido de cerio que tengan un tamaño de las partículas de 0,1 nm a 50 nm. Los motivos para que los agentes preparados mediante soporte sobre finas partículas esféricas de sílice sean preferentes, pueden adscribirse al hecho de que los efectos de estos agentes inorgánicos de filtrado de los rayos ultravioleta mejoran al reducir el tamaño de sus partículas a un tamaño ultrafino de las partículas comprendido dentro del intervalo descrito anteriormente y, por otra parte, pueden adscribirse al hecho de que estos materiales ultrafinos en partículas tienen una actividad superficial elevada y, por consiguiente, ocasionan la modificación de otros ingredientes a través de la acción catalítica de los mismos.

La utilización del agente inorgánico de filtrado de los rayos ultravioleta permite formar una estructura que impide que el fotocatalizador presente en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento -3- sea alcanzado por la luz ultravioleta en una cantidad excesiva. En consecuencia, se puede impedir que la resina termoplástica sea descompuesta en su totalidad, empezando desde la parte interior de la capa anti-ensuciamiento -3-, en contraste con la descomposición prevista por la presente invención que empieza en el lado de la superficie de la capa anti-ensuciamiento -3-. La utilización del agente inorgánico de filtrado de los rayos ultravioleta permite asimismo impedir que la hoja -1- de material base sea fotodeteriorada por la luz ultravioleta y que se reduzca la resistencia de la misma.

5 Cuando el agente inorgánico de filtrado de los rayos ultravioleta está incluido en la capa anti-ensuciamiento -3-, el contenido del agente inorgánico de filtrado de los rayos ultravioleta es preferentemente de 0,2 partes en masa a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de la resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-.

10 Los ejemplos del elemento de absorción de los rayos ultravioleta que pueden ser incluidos en la capa anti-ensuciamiento -3- pueden incluir elementos de absorción orgánicos de los rayos ultravioleta basados en benzotriazol, ácido salicílico y benzofenona. La utilización del elemento de absorción de los rayos ultravioleta permite impedir que la hoja de material base sea deteriorada por la luz ultravioleta y que se reduzca la resistencia de la misma. Cuando el elemento de absorción de los rayos ultravioleta está incluido en la capa anti-ensuciamiento -3-, el contenido de dicho elemento de absorción de los rayos ultravioleta es preferentemente de 0,05 partes en masa a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de la resina que constituye la capa anti-ensuciamiento -3-.

15 La capa anti-ensuciamiento -3- puede incluir además aditivos tales como un estabilizador de la luz y un colorante.

20 Se describirá el efecto anti-ensuciamiento en la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención. En la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención, el fotocatalizador descompone la resina termoplástica en la parte superficial que recibe la luz del sol y, en consecuencia, los componentes que constituyen la capa anti-ensuciamiento -3- son eliminados progresivamente en la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento. De este modo, la superficie limpia, libre de manchas adheridas a la misma, queda de nuevo al descubierto y se pueden mantener las condiciones de superficie limpia libre de manchas adheridas a la misma.

25 Más específicamente, cuando la hoja anti-ensuciamiento es utilizada en el exterior, el fotocatalizador en partículas incluido en la capa anti-ensuciamiento -3- recibe energía luminosa para descomponer la resina termoplástica presente que rodea el fotocatalizador. A continuación, el fotocatalizador queda al descubierto en la capa superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- y crea la acción anti-ensuciamiento para descomponer las manchas orgánicas tales como las de aceite o grasa debido a la acción redox específica. Sin embargo, incluso cuando se crea dicha acción anti-ensuciamiento debida al fotocatalizador, las manchas inorgánicas tales como las de arena y de óxido metálico no son descompuestas por el fotocatalizador y permanecen en la zona que rodea el fotocatalizador. En consecuencia, las manchas se adhieren progresivamente a la superficie de la capa anti-ensuciamiento -3-. No obstante, en la capa anti-ensuciamiento -3- con manchas adheridas a la misma, la resina termoplástica se descompone progresivamente por medio del fotocatalizador, tal como se ha descrito anteriormente y, en consecuencia, los componentes que permanecen sin descomponerse de los componentes que constituyen la capa anti-ensuciamiento -3- se eliminan de la superficie de la capa anti-ensuciamiento -3-. De este modo, la capa anti-ensuciamiento -3-, a saber, la superficie de la hoja anti-ensuciamiento, puede mantener las condiciones de limpieza sustancialmente libres de manchas adheridas a la misma durante un largo periodo de tiempo.

40 En el transcurso del proceso en el que se descompone la resina termoplástica de la capa anti-ensuciamiento -3- por medio del fotocatalizador y los demás componentes se eliminan, la capa anti-ensuciamiento -3- puede estar temporalmente en condiciones de tener orificios o en condiciones de ser porosa.

45 Se describirá la estructura detallada de la capa anti-ensuciamiento -3-. En la presente invención, la capa anti-ensuciamiento -3- está formada de tal modo que la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- es más resistente en lo referente a las propiedades de autoeliminación que la parte interior de la capa anti-ensuciamiento -3-.

50 Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 3, la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por dos o más capas que incluyen una capa superficial -5- y una capa interior -4- y, al hacer que la capa superficial -5- tenga un contenido mayor del fotocatalizador que la capa interior -4-, la capa anti-ensuciamiento -3- puede estar formada de tal modo que la capa superficial -5- sea más resistente en lo referente a las propiedades de autoeliminación que la capa interior -4-. En este caso, la capa superficial -5- significa la capa más alejada de la hoja -1- del material base, de las capas que forman la capa anti-ensuciamiento -3-, y la capa interior -4- significa la capa más próxima a la hoja -1- del material base, que la capa superficial -5- de las capas que forman la capa anti-ensuciamiento -3-. Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por tres o más capas, la capa interior -4- está formada por dos o más capas. No obstante, desde el punto de vista de hacer que la etapa de fabricación sea fácil, la capa anti-ensuciamiento -3- está formada preferentemente por dos capas, a saber, la capa superficial -5- y la capa interior -4-.

60 Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por dos o más capas, la proporción del contenido de fotocatalizador en la capa superficial -5- con respecto al contenido de fotocatalizador en la capa interior -4- está preferentemente fijado de 1.500:1 a 5:3; más preferentemente fijado de 20:1 a 3:1. En este caso, el contenido de fotocatalizador significa la proporción de la cantidad contenida de fotocatalizador con respecto a la cantidad contenida de componente de resina que forma la capa superficial -5- o la capa interior -4-. Cuando la proporción del contenido del fotocatalizador entre las capas respectivas está dentro del intervalo descrito anteriormente, las

excelentes propiedades de autoeliminación en la etapa inicial y el mantenimiento de las propiedades de autoeliminación durante un largo periodo de tiempo se puede hacer que sean compatibles entre sí.

5 En este caso, el contenido del fotocatalizador en la capa superficial -5- es preferentemente de 5 partes en masa a 15 partes en masa en lo que se refiere al contenido sólido de fotocatalizador con respecto a 100 partes en masa del componente de resina que constituye la capa superficial -5-. Cuando el contenido de fotocatalizador en la capa superficial -5- es de 5 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del componente de resina, las propiedades de autoeliminación en la etapa inicial son excelentes, y cuando el contenido de fotocatalizador en la capa superficial -5- es de 15 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del componente de resina, la cantidad en exceso de fotocatalizador es pequeña y, por consiguiente, el efecto ventajoso de la presente invención se puede conseguir con un coste reducido.

15 El contenido del fotocatalizador en la capa interior -4- es preferentemente de 0,01 partes en masa a 3 partes en masa en lo que se refiere al contenido sólido de fotocatalizador con respecto a 100 partes en masa del componente de resina que constituye la capa interior -4-. Cuando el contenido de fotocatalizador en la capa interior -4- es de 0,01 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del componente de resina, la resina termoplástica se puede descomponer satisfactoriamente, y cuando el contenido de fotocatalizador en la capa interior -4- es de 3 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del componente de resina, la velocidad de autoeliminación no es demasiado rápida y el efecto ventajoso de la presente invención se puede mantener durante un largo periodo de tiempo.

25 Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- está compuesta por tres o más capas, la capa interior -4- puede estar formada por la capa más profunda situada en una posición muy próxima a la hoja -1- de material base, y una o dos o más capas intermedias situadas entre la capa superficial y la capa más profunda. El contenido de fotocatalizador en la capa o capas intermedias no está particularmente limitado pero, preferentemente, es igual o menor que el contenido de fotocatalizador en la capa superficial. Preferentemente, el contenido de fotocatalizador en la capa más profunda es igual o menor que el contenido de fotocatalizador en la capa intermedia. Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- tiene dicha estructura, el efecto ventajoso de la presente invención se puede mantener durante un largo periodo de tiempo. Se debe tener en cuenta que cuando la capa interior está formada por la capa más profunda y por la capa o capas intermedias, la proporción del contenido descrita anteriormente y el contenido de fotocatalizador en la capa interior se pueden obtener considerando que la capa interior es una capa única.

35 Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por dos o más capas, la proporción del grosor de la capa superficial -5- con respecto al grosor de la capa interior -4- es preferentemente de 1:1 a 1:30 y, más preferentemente, de 5:8 a 1:15. Cuando la proporción del contenido de fotocatalizador entre las capas respectivas está dentro del intervalo descrito anteriormente, se puede hacer que las excelentes propiedades de autoeliminación en la etapa inicial y el mantenimiento de las propiedades de autoeliminación durante un largo periodo de tiempo sean compatibles entre sí.

40 En este caso, el grosor de la capa superficial -5- es preferentemente de 1 μm a 5 μm . Cuando el grosor de la capa superficial -5- es de 1 μm o más, se pueden obtener suficientes propiedades de autoeliminación en la etapa inicial, y cuando el grosor de la capa superficial -5- es de 5 μm o menos, la fabricación se puede realizar de forma económica.

45 Por otra parte, el grosor de la capa interior -4- es preferentemente de 5 μm a 55 μm . Cuando el grosor de la capa interior -4- es de 5 μm o más, se puede conseguir el mantenimiento de las propiedades de autoeliminación durante un largo periodo de tiempo y, cuando el grosor de la capa interior -4- es de 55 μm o menos, la capa interior -4- se puede fabricar de forma económica.

50 Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- está compuesta por tres o más capas, el grosor de cada una de las capas que forman la capa interior -4- no está limitado particularmente. No obstante, el grosor de la capa o capas intermedias es preferentemente igual o mayor que el grosor de la capa superficial -5- y el grosor de la capa más profunda es preferentemente igual o mayor que el grosor de la capa o capas intermedias. Cuando la capa anti-ensuciamiento -3- tiene dicha estructura, el efecto ventajoso de la presente invención puede mantenerse de manera uniforme durante un largo periodo de tiempo. Se debe tener en cuenta que cuando la capa interior está formada por la capa más profunda y la capa o capas intermedias, el grosor indicado anteriormente de la capa interior puede ser obtenido como la suma del grosor de la capa más profunda y el grosor de la capa o capas intermedias.

60 Según la presente invención, se consigue un efecto excelente particularmente ventajoso procediendo de la forma siguiente: la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por dos o más capas y, a continuación, se forma la capa superficial -5-, rápida en la velocidad de autoeliminación, de manera que sea delgada, y se forma la capa interior -4- lenta en la velocidad de autoeliminación, de manera que sea gruesa. Esto se puede adscribir al hecho de que al disponer la capa superficial -5-, que es una capa delgada, de modo que presente las propiedades de autoeliminación en una etapa inicial en la superficie de la capa interior -4- que tarda un cierto tiempo en desarrollar las propiedades de autoeliminación, se puede mantener la superficie limpia libre de manchas adheridas a la misma debido a las propiedades bastante potentes de autoeliminación de la capa superficial -5-, hasta que la capa interior -4- crea las

propiedades de autoeliminación. Cuando la capa superficial -5- está formada de modo que sea relativamente delgada, la energía luminosa pasa parcialmente a través de la capa superficial -5- hasta alcanzar la capa interior -4- en las condiciones en que la capa superficial -5- se está autoeliminando; de este modo, el fotocatalizador presente en la capa interior -4- recibe la energía luminosa y almacena dicha energía luminosa hasta cierto punto; y, en consecuencia, cuando la capa interior -4- está al descubierto en la superficie, la capa interior -4- desarrolla fácilmente las propiedades de autoeliminación.

Alternativamente, la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por una capa única y el contenido del fotocatalizador se regula de manera que sea más elevado en la parte superficial de la capa que en la parte interior de la misma y, en consecuencia, se puede obtener una estructura similar.

Alternativamente, un fotocatalizador que tiene una actividad intensa, tal como el óxido de titanio, es incluido en la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- y un fotocatalizador tal como el óxido de zinc que tiene una actividad más débil que la actividad del fotocatalizador en la parte superficial, está incluido en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento -3- y, en consecuencia, se puede formar una estructura similar. En este caso, cuando el contenido del fotocatalizador que tiene una actividad potente en la parte superficial se hace que sea mayor que el contenido del fotocatalizador en la parte interior que tiene una actividad más débil que la actividad del fotocatalizador en la parte superficial, es posible mejorar más la tendencia de que la parte superficial es más potente en las propiedades de autoeliminación que la parte interior.

Alternativamente, para la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- se utiliza una resina termoplástica que puede ser descompuesta fácilmente por el fotocatalizador y para la parte interior se utiliza una resina más resistente a la descomposición que la resina de la parte superficial y, en consecuencia, se puede formar una estructura similar. Asimismo, en este caso, una utilización análoga de otra estructura permite mejorar todavía más la tendencia de que la parte superficial sea más activa en las propiedades de autoeliminación que la parte interior.

Alternativamente, todavía se puede aplicar otra técnica. Dicho de otro modo, según la presente invención, solamente se requiere que la capa anti-ensuciamiento -3- esté formada de tal manera que la parte superficial de la misma se forme de modo que sea más activa en las propiedades de autoeliminación que la parte interior de la misma y, en consecuencia, la técnica para obtener dicha estructura es opcional. Por ejemplo, es posible regular las propiedades de autoeliminación de modo que tengan una variación característica, de modo que las propiedades de autoeliminación disminuyan de modo uniforme en la dirección del grosor de la capa anti-ensuciamiento -3-, u otras características opcionales de variación.

En la capa anti-ensuciamiento -3- que tiene dicha estructura, el grosor de la capa anti-ensuciamiento -3- es preferentemente de 6 μm a 60 μm , y más preferentemente de 6 μm a 30 μm . El grosor que está comprendido dentro de este intervalo permite conseguir el curvado o el plegado de la hoja anti-ensuciamiento. Cuando en la capa anti-ensuciamiento -3- se utiliza una fluororesina, la adopción de un fluoroelastómero tal como la fluororesina proporciona una ventaja dado que apenas se originan problemas debidos a grietas y rajaduras.

En la hoja anti-ensuciamiento -3- de la presente invención, en la etapa inicial al empezar a utilizar la hoja anti-ensuciamiento, el fotocatalizador está al descubierto en la capa superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- en una pequeña extensión. No obstante, en el transcurso de la utilización de la hoja anti-ensuciamiento, el fotocatalizador en la parte de la capa superficial de la misma recibe energía luminosa y deja al descubierto dicho fotocatalizador en la capa superficial mientras descompone la resina termoplástica presente que rodea el fotocatalizador. En este caso, la resina termoplástica descompuesta se elimina junto con las manchas adheridas a la misma y es arrastrada, por ejemplo, por medio del agua de lluvia en el momento de una precipitación. De este modo, el fotocatalizador está al descubierto en la capa superficial y crea suficientemente la acción redox específica, a saber, la acción específica anti-ensuciamiento. En la capa anti-ensuciamiento -3- las propiedades de autoeliminación son más potentes en la parte superficial que en la parte interior de la misma. En consecuencia, en la parte superficial, el fotocatalizador descompone la resina termoplástica en una etapa inicial para permitir desarrollar rápidamente una acción anti-ensuciamiento específica, superior al efecto anti-ensuciamiento debido a la fluororesina descrita anteriormente, a saber, la función de mantener una superficie limpia mediante la eliminación de la superficie de la capa anti-ensuciamiento -3- con manchas adheridas a la misma.

La parte superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- es activa en las propiedades de autoeliminación, tal como se ha descrito anteriormente y, por consiguiente, se elimina en un periodo de tiempo relativamente corto. A continuación, la parte menos activa que la parte superficial en lo que se refiere a las propiedades de autoeliminación, está al descubierto y, de este modo, las propiedades anti-ensuciamiento exigidas pueden ser mantenidas durante un largo periodo de tiempo.

Dicho de otro modo, según la presente invención, el incremento de las propiedades de autoeliminación de la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- hace posible que se cree en una etapa inicial la función de mantener la superficie limpia mediante la eliminación de la superficie de la capa anti-ensuciamiento -3-; adicionalmente, al suprimir las propiedades de autoeliminación de la parte interior de la capa anti-ensuciamiento -3- de tal manera que sean más débiles que las propiedades de autoeliminación de la parte interior de la parte superficial, y hasta tal punto

que puedan mantenerse las propiedades anti-ensuciamiento exigidas, se impide la desaparición anticipada de la capa anti-ensuciamiento -3- debido a una autoeliminación excesiva y, adicionalmente, las propiedades anti-ensuciamiento exigidas se pueden mantener durante el periodo de tiempo correspondiente a la vida útil del producto de la hoja anti-ensuciamiento.

5 Se debe tener en cuenta que si las propiedades de autoeliminación se debilitan en la totalidad de la capa anti-ensuciamiento -3-, es posible crear las propiedades anti-ensuciamiento durante un largo periodo de tiempo. No obstante, en dicho caso, se precisa un largo periodo, aproximadamente de algunos años, para iniciar la creación de la función de mantenimiento de la superficie limpia mediante la eliminación superficial de la capa anti-ensuciamiento -3- y, por consiguiente, dicho caso está lejos de ser práctico.

10 En cada una de las hojas anti-ensuciamiento mostradas en las figuras 1 a 3, la capa anti-ensuciamiento está laminada sobre la superficie de la hoja -1- de material base; en consecuencia, dos o más de estas hojas anti-ensuciamiento, una de estas hojas anti-ensuciamiento y otro material, o las partes del borde de dos o más de estas hojas anti-ensuciamiento pueden ser unidas fácilmente entre sí mediante la utilización de un aparato de soldadura por medio de calor.

15 En el caso en que las partes del borde de las hojas anti-ensuciamiento estén superpuestas entre sí, para ser unidas unas a otras, está dispuesta una capa adhesiva en el lado posterior de la hoja -1- de material base (el lado opuesto a la superficie sobre la que está dispuesta la capa anti-ensuciamiento -3-); a continuación, cuando sobre la capa anti-ensuciamiento -3- de una de las hojas anti-ensuciamiento está superpuesta la hoja -1- de material base de otra hoja anti-ensuciamiento, se produce una estructura en la que la capa adhesiva está intercalada entre la capa anti-ensuciamiento -3- y la hoja -1- de material base y, por consiguiente, la capa anti-ensuciamiento -3- y la hoja -1- de material base pueden ser unidas fácilmente entre sí incluso cuando la compatibilidad entre la capa anti-ensuciamiento -3- y la hoja -1- de material base es reducida. Para la capa adhesiva, se pueden utilizar de manera similar los adhesivos antes citados utilizables para la laminación y la integración de la hoja -1- de material base y de la capa anti-ensuciamiento -3-.

20 La figura 4 muestra una estructura, en sección transversal, en el caso en que las capas adhesivas -2- y -6- estén dispuestas en los lados frontal y posterior, respectivamente, de una hoja -1- de material base y, además, la capa anti-ensuciamiento -3- está formada por dos capas, a saber, una capa superficial -5- y una capa interior -4-.

Ejemplo

25 En el Ejemplo siguiente y en los Ejemplos comparativos, el procedimiento de medición del grosor de la capa anti-ensuciamiento, la capa superficial y la capa interior, y el procedimiento de medición del tamaño de las partículas para el fotocatalizador, del elemento inorgánico de absorción de los rayos ultravioleta y similares, son los siguientes.

[Medición del grosor]

30 La medición se realizó con un microscopio digital VHX-900 fabricado por la firma KEYENCE Corporation ampliando la imagen de una sección de la muestra con una amplificación de 250x a 2.500x.

[Medición del tamaño de las partículas]

35 Se midió el tamaño medio de la masa de las partículas con un analizador de distribución del tamaño de las partículas por difracción láser, SALD-2100 fabricado por la firma Shimadzu Corporation.

(Hoja de material base)

40 Como hoja de material base, se utilizó una hoja preparada impregnando un tejido fabricado de fibra de poliéster con cloruro de polivinilo.

(Preparación del líquido de recubrimiento 1)

45 Se preparó un componente de resina formado por 70% en masa de un copolímero de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y politetrafluoroetileno (PTFE), (nombre comercial: kynar, fabricado por la firma ARKEMA Inc.) como fluororesina y se preparó el 30% en masa de una resina acrílica (nombre comercial: Acrypet, fabricada por la firma Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) como resina termoplástica.

50 A continuación, con respecto a 100 partes en masa del componente de resina compuesto por estos dos componentes, se añadió 1 parte en masa de una mezcla, como fotocatalizador (nombre comercial: Jupiter, fabricado por la firma Showa Denko K.K.), compuesta por partículas de dióxido de titanio y partículas de dióxido de silicio, teniendo ambas un tamaño de partículas aproximadamente de 150 nm, y una parte en masa de óxido de zinc como agente de filtrado de los rayos ultravioleta y 1 parte en masa de un benzotriazol como elemento de absorción de los

rayos ultravioleta (nombre comercial: Tinuvin 326, fabricado por la firma Ciba Japan K.K.) como elemento de absorción de los rayos ultravioleta.

5 A continuación, el componente de resina con el fotocatalizador, el agente de filtrado de los rayos ultravioleta y el elemento de absorción de los rayos ultravioleta se dispersaron o disolvieron en metiletilcetona como disolvente, de tal modo que la proporción en masa del soluto total con respecto al disolvente era de 2:8, para preparar un líquido de recubrimiento 1.

10 (Preparación del líquido de recubrimiento 2)

En comparación con el líquido de recubrimiento 1, la cantidad de fotocatalizador fue fijada en 7 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de resina. Por otra parte, se preparó un líquido de recubrimiento 2 de acuerdo con los procedimientos adoptados en la preparación del líquido de recubrimiento 1.

15 (Preparación del líquido de recubrimiento 3)

En comparación con el líquido de recubrimiento 1, la cantidad de fotocatalizador fue fijada en 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de resina. Por otra parte, se preparó un líquido de recubrimiento 3 de acuerdo con los procedimientos adoptados en la preparación del líquido de recubrimiento 1.

20 (Ejemplo)

A ambos lados de una hoja de material base se aplicó una resina acrílica como adhesivo con una cuchilla de recubrimiento, de tal modo que tuviera 2 μm de grosor y se secó para formar capas adhesivas. A continuación, sobre una de las capas adhesivas, se aplicó el líquido de recubrimiento 1 antes descrito con un aplicador, de modo que tuviera un grosor de 10 μm y se secó para formar la capa interior de una capa anti-ensuciamiento. Sucesivamente, se aplicó sobre la capa interior el líquido de recubrimiento 2 con un aplicador, de modo que tuviera un grosor de 3 μm y se secó para formar la capa superficial de la capa anti-ensuciamiento. Con los procedimientos descritos anteriormente se obtuvo una hoja anti-ensuciamiento. En la hoja anti-ensuciamiento, se halló que las propiedades de autoeliminación eran más importantes en la capa superficial de la capa anti-ensuciamiento que en la capa interior de dicha capa anti-ensuciamiento.

(Ejemplo comparativo 1)

35 Sobre la superficie de una hoja de material base se aplicó, con una cuchilla de recubrimiento, una resina acrílica como adhesivo, de tal modo que tuviera 2 μm de grosor y se secó para formar una capa adhesiva. A continuación, sobre la capa adhesiva, se aplicó el líquido de recubrimiento -3- con un aplicador, de tal modo que tuviera 13 μm de grosor y se secó para proporcionar una hoja anti-ensuciamiento en la que se formó una capa anti-ensuciamiento en la superficie de la hoja de material base. En la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo comparativo 1, la capa anti-ensuciamiento era de una sola capa y, tal como se describe más adelante, un fotocatalizador se dispersó uniformemente en la capa anti-ensuciamiento, y se halló que las propiedades de autoeliminación de la parte interior de la capa anti-ensuciamiento eran las mismas que las propiedades de autoeliminación de la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento.

45 (Ejemplo comparativo 2)

En comparación con el Ejemplo comparativo 1, el líquido de recubrimiento 3 era distinto del líquido de recubrimiento 1. Por otra parte, se obtuvo la hoja del Ejemplo comparativo 2 de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1. En la hoja del Ejemplo comparativo 2, la capa anti-ensuciamiento era de una sola capa, como en la hoja del Ejemplo comparativo 1, se dispersó uniformemente un fotocatalizador en la capa anti-ensuciamiento tal como se describe más adelante, y se halló que las propiedades de autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento eran las mismas que las propiedades de autoeliminación de la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento.

[Ensayos]

55 Las hojas anti-ensuciamiento del Ejemplo, del Ejemplo comparativo 1 y del Ejemplo comparativo 2 fueron sometidas a los ensayos siguientes. Las condiciones de los ensayos fueron tal como sigue.

(Índice de retención del grosor de la película)

60 En el Japón, en el exterior, en que la luz del sol no estaba filtrada, se dispuso una muestra de tal manera que la capa anti-ensuciamiento de la muestra estaba orientada al sur y tenía un ángulo de inclinación de 45° con respecto al suelo. En cada periodo de tiempo predeterminado se observó una sección transversal de la muestra con un microscopio digital VHX-900 fabricado por la firma KEYENCE Corporation, ampliando la imagen de la sección transversal de la muestra con una amplificación de 250x a 2.500x, y se midió de este modo el grosor de la capa anti-ensuciamiento. El índice de retención del grosor de la película se calculó en base a la fórmula siguiente.

65

Índice de retención (%) del grosor de la película = Grosor de la capa anti-ensuciamiento de una muestra después de un periodo de tiempo predeterminado / grosor de la capa anti-ensuciamiento inmediatamente después del inicio del ensayo x 100

5

(Ángulo de contacto con el agua)

Mediante la utilización de luz negra, se realizó una irradiación con luz ultravioleta con una longitud de onda de 310 a 400 nm con una potencia de irradiación de 1mW/cm², de tal manera que se irradió la totalidad de la superficie de una muestra durante un tiempo predeterminado. Para la regulación de la potencia de irradiación de la luz ultravioleta se utilizó un dispositivo de medición de la radiación ultravioleta UM36 fabricado por la firma Minolta Co., Ltd. Sobre una muestra irradiada con luz ultravioleta durante un tiempo predeterminado, se colocó una gota de agua y se midió el ángulo de contacto entre la muestra y la gota de agua transcurrido un periodo de tiempo de 30 segundos, con el aparato para la medición del ángulo de contacto DCA-WZ fabricado por la firma Kyowa Interface Science Co., Ltd.

15

(Mediciones del gráfico de los elementos)

De cada una de las hojas anti-ensuciamiento del Ejemplo, del Ejemplo comparativo 1 y del Ejemplo comparativo 2, se cortó una muestra, se enfrió con nitrógeno líquido y se cortó comprimiendo una hoja de afeitar contra la muestra. La sección transversal de la muestra cortada fue sometida a depósito con vapor de carbono y se realizó un gráfico de los elementos en el caso del titanio, con un microscopio electrónico de barrido, del tipo de emisión de campo (JSM-7600F (fabricado por la firma JEOL Ltd.)), mediante la ampliación de la imagen de la sección transversal de la muestra con una amplificación de 2.000x.

25

(Resultados de los ensayos)

En el caso de la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo, las propiedades anti-ensuciamiento eran satisfactorias desde la etapa inicial y el ángulo de contacto de una gota de agua era constante, siendo aproximadamente de 70 a 80 grados durante el periodo de ensayo, tal como se muestra en la figura 5. A partir de este hecho, se comprobó que el caso de la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo era diferente del caso de una hoja conocida en la que la acción de autoeliminación se crea disminuyendo el ángulo de contacto gracias a la hidrofiliación de la superficie de la hoja por medio de la acción hidrófila del fotocatalizador, o en la que la acción de auto-limpieza se crea aumentando el ángulo de contacto con el agua al hacer que la superficie de la hoja sea repelente al agua. Tal como se muestra en la figura 6, aproximadamente el 60% del grosor inicial de la capa anti-ensuciamiento era capaz de ser retenida transcurrido un periodo de tiempo de 4 años desde el inicio del ensayo. Adicionalmente, inmediatamente después del inicio de la utilización, se creó la acción anti-ensuciamiento en base a la autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento. Además, a partir de los resultados de la medición del índice de los elementos, se verificó que la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo era tal que el titanio es más abundante en la capa superficial que en la capa interior. Debido a la estructura en la que estaba dispuesta asimismo una capa adhesiva en el lado posterior de la hoja de material base, cuando se llevó a cabo la soldadura por alta frecuencia de dos hojas anti-ensuciamiento con las partes del borde superpuestas entre sí, las dos hojas anti-ensuciamiento quedaron unidas satisfactoriamente entre sí.

30

35

40

45

50

La hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo comparativo 1 era satisfactoria en cuanto a las propiedades anti-ensuciamiento desde la etapa inicial de manera similar al Ejemplo. No obstante, tal como se muestra en la figura 6, transcurrido un periodo de 2 años desde el inicio del ensayo, la capa anti-ensuciamiento se descompuso completamente hasta desaparecer. Adicionalmente, a partir de los resultados de la medición del índice de los elementos, se verificó que la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo comparativo 1 era tal que la abundancia de titanio en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento era comparable con la abundancia de titanio en la parte superficial de la misma.

55

60

Tal como se muestra en la figura 6, en la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo comparativo 2, se halló que el grosor de la capa anti-ensuciamiento conservaba el 70% del grosor inicial transcurrido un periodo de 4 años. No obstante, al cabo de un año desde el inicio del ensayo, la índice de retención del grosor de la película era del 100% y, por consiguiente, la función de mantenimiento de la superficie limpia debido a la autoeliminación de la superficie de la capa anti-ensuciamiento no se había creado y, por consiguiente, no se obtuvieron propiedades anti-ensuciamiento suficientes en la etapa inicial. Adicionalmente, a partir de los resultados de la medición del índice del elemento, se verificó que la hoja anti-ensuciamiento del Ejemplo comparativo 2 era tal que la abundancia de titanio en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento era comparable a la abundancia de titanio en la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento.

Aplicabilidad industrial

65

La hoja anti-ensuciamiento de la presente invención tiene, durante un largo periodo de tiempo a partir de la etapa inicial, la función (función de autorenovación) de mantener la superficie limpia debido a la autoeliminación de la superficie puede ser utilizada por consiguiente, preferentemente en las aplicaciones en las que la hoja es extendida

y tensada. En consecuencia, la hoja anti-ensuciamiento de la presente invención se utiliza, por ejemplo, en materiales para toldos de camiones, en cubiertas de lona, en materiales laminares para almacenamiento en tiendas de campaña, en materiales laminares para tiendas de campaña de tamaño medio y grande, en materiales para techar y en materiales para hojas publicitarias de presentación.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Hoja anti-ensuciamiento que comprende una hoja de material base y una capa anti-ensuciamiento formada sobre una superficie de la hoja de material base, en la que:
- la capa anti-ensuciamiento comprende dos o más capas, incluyendo una capa interior y una capa superficial con propiedades de autoeliminación más marcadas que la capa interior;
- 10 la capa interior y la capa superficial comprenden cada una de ellas un fotocatalizador y una resina termoplástica que es descompuesta por el fotocatalizador y que, de este modo, tiene propiedades de autoeliminación; y
- 15 el contenido del fotocatalizador en la capa superficial es más elevado que en la capa interior, de tal modo que las propiedades de autoeliminación de la capa anti-ensuciamiento son más marcadas en la parte superficial de la capa anti-ensuciamiento que en la parte interior de la capa anti-ensuciamiento.
2. Hoja anti-ensuciamiento, según la reivindicación 1, en la que la capa interior y la capa superficial comprenden además una fluororesina.
- 20 3. Hoja anti-ensuciamiento, según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotocatalizador es una mezcla compuesta por un fotocatalizador y un material inorgánico, o un material recubierto preparado mediante el recubrimiento de un material fotocatalítico con un material inorgánico.
- 25 4. Hoja anti-ensuciamiento, según una o varias de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido del fotocatalizador en la capa superficial es de 5 partes en masa a 15 partes en masa en lo que se refiere al contenido sólido del fotocatalizador con respecto a 100 partes en masa del componente de resina que constituye la capa superficial, y el contenido del fotocatalizador en la capa interior es de 0,01 partes en masa a 3 partes en masa en lo que se refiere al contenido sólido del fotocatalizador con respecto a 100 partes en masa del componente de resina que constituye la capa interior.
- 30 5. Hoja anti-ensuciamiento, según la reivindicación 1, en la que la proporción del contenido del fotocatalizador en la capa superficial con respecto al contenido del fotocatalizador en la capa interior es de 1.500:1 a 5:3.
- 35 6. Hoja anti-ensuciamiento, según la reivindicación 1, en la que la proporción del grosor de la capa superficial con respecto al grosor de la capa interior es de 1:1 a 1:30.
7. Hoja anti-ensuciamiento, según la reivindicación 1, en la que el grosor de la capa superficial es de 1 μm a 5 μm .

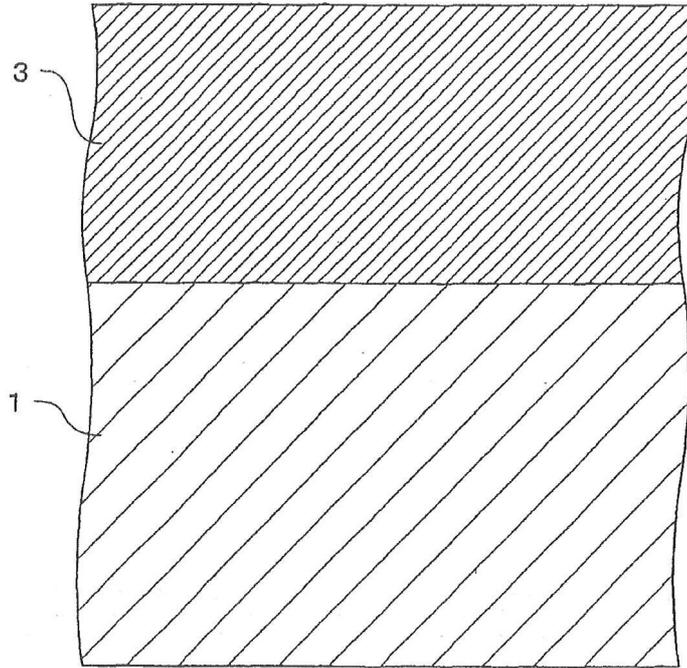


Fig. 1

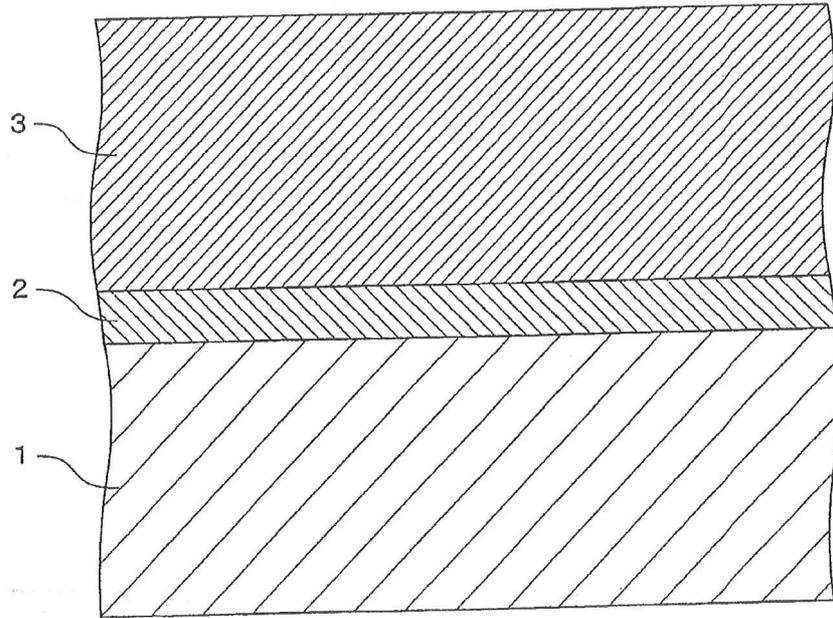


Fig. 2

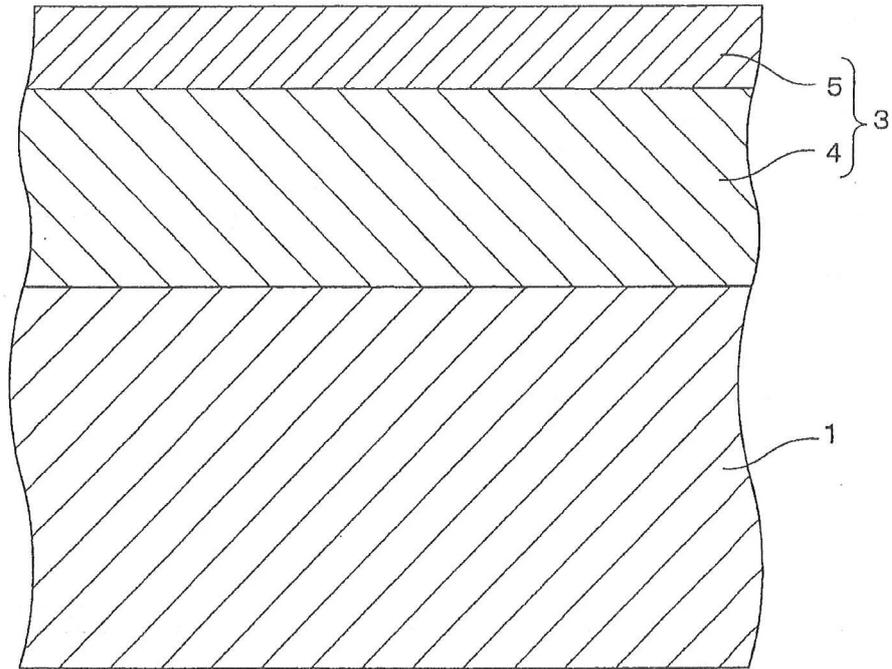


Fig. 3

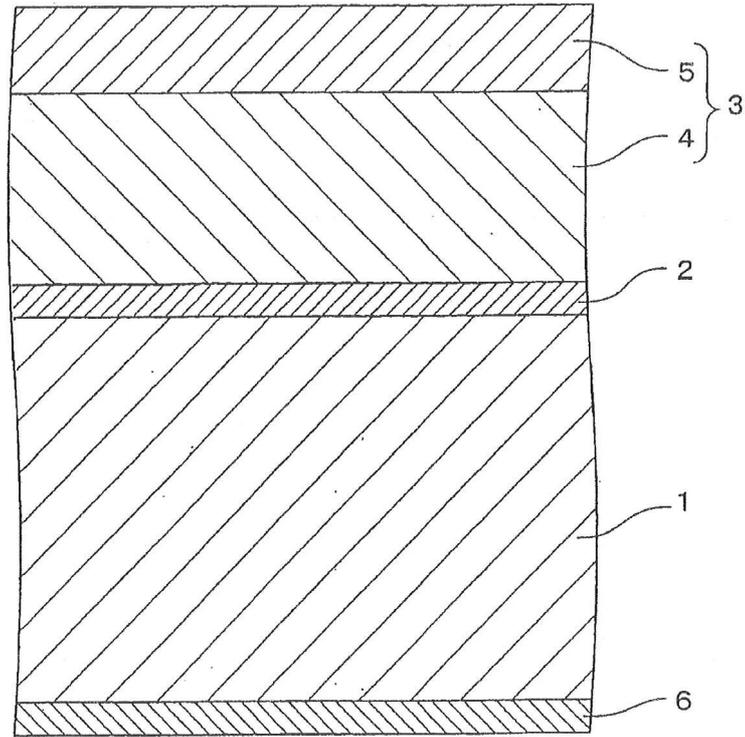


Fig. 4

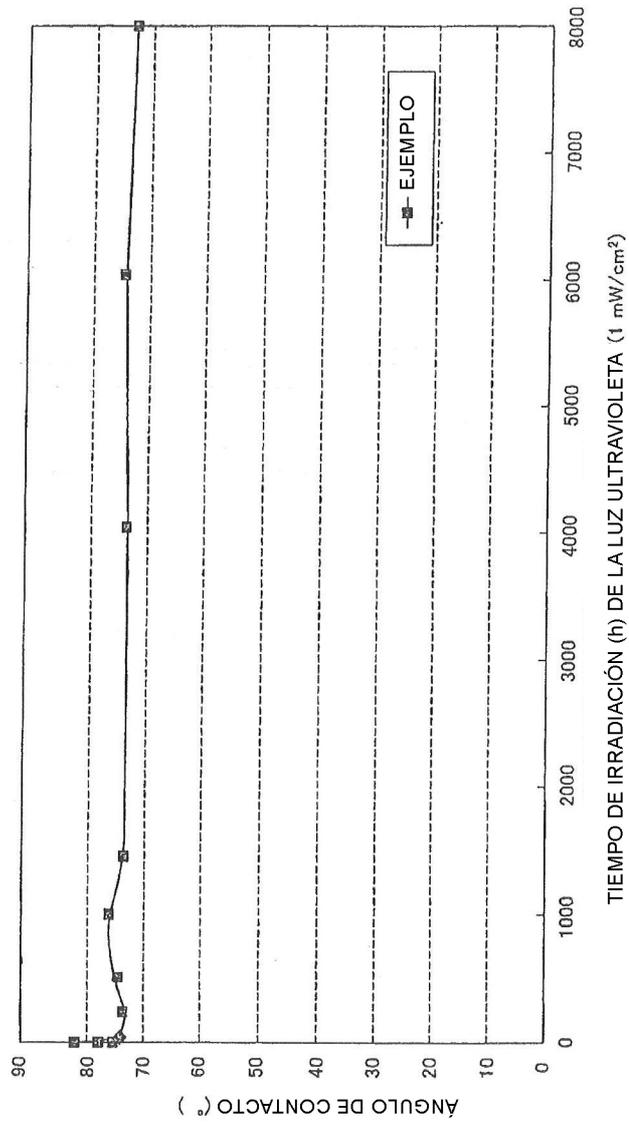


Fig. 5

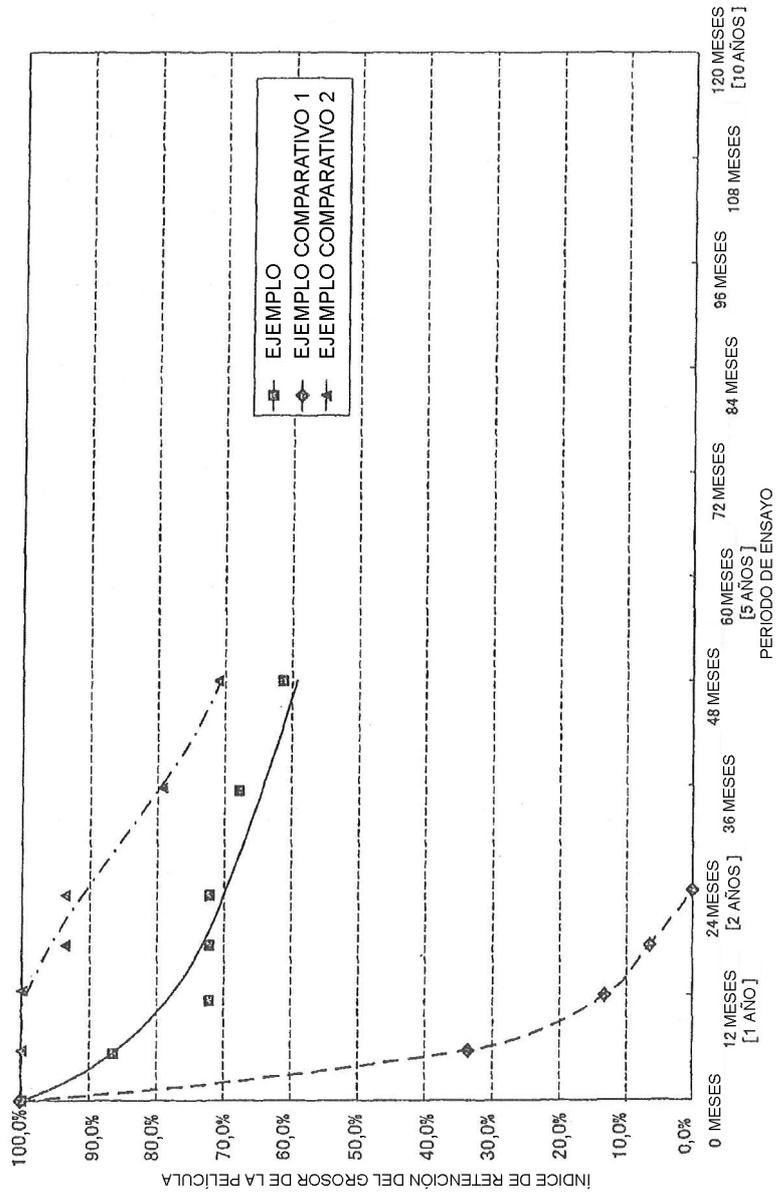


Fig. 6