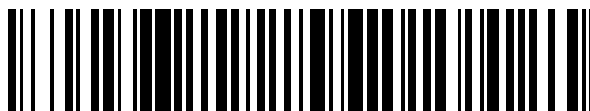


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 849**

51 Int. Cl.:

B32B 15/02	(2006.01) B32B 27/30	(2006.01)
A01K 63/00	(2007.01) B32B 27/32	(2006.01)
A01K 75/00	(2006.01) B32B 27/36	(2006.01)
B32B 15/08	(2006.01)	
C23C 26/00	(2006.01)	
B32B 7/12	(2006.01)	
B32B 15/082	(2006.01)	
B32B 15/18	(2006.01)	
B32B 27/08	(2006.01)	
B32B 27/20	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2015 PCT/JP2015/068979**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16024448**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2015 E 15832047 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3181350**

54 Título: **Hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas repelente de organismos y red de pesca que comprende el mismo**

30 Prioridad:

12.08.2014 JP 2014164240

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2019

73 Titular/es:

**TOWARON CO., LTD. (50.0%)
2-6-13 Chikkoshinmachi Nishi-ku
Sakai-shi, Osaka 592-8331, JP y
NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FUJIMOTO, KUNIZO;
OHASHI, SHOUICHI y
SUGIMARU SATOSHI**

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 700 849 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

Hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas repelente de organismos y red de pesca que comprende el mismo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un material de hilo para su uso en una red de pesca o similar que va a usarse en el mar, tal como una reserva de peces para acuicultura o una red fija, y a un material de red que usa el mismo.

Técnica anterior

- 10 La acuicultura de peces puede llevarse a cabo en un tanque, o alternativamente, puede llevarse a cabo en el mar rodeando una zona con una reserva de peces, que es un recinto fabricado de malla o similar. Puesto que la reserva de peces no sólo resulta dañada por peces que están cultivándose en ella, sino también por peces del exterior, tales como tiburones, que se alimentan de los peces cultivados, o se desgasta debido a la influencia de las olas y las mareas, se requiere que se use un material altamente duradero para formar la reserva de peces. Además, organismos sésiles tales como percebes bellota o algas marinas pueden unirse a la reserva de peces, dando como resultado no sólo incrustación, sino también obstrucción de la malla de la reserva de peces. A su vez, esto puede conducir al deterioro de la calidad del agua o a una disminución en la concentración de oxígeno dentro de la reserva de peces, o al deterioro de la propia reserva de peces. Por tanto, se requiere que la reserva de peces tenga repelencia de organismos, hasta el punto de que el pez que va a cultivarse no resulte afectado adversamente.

- 20 De manera convencional, a menudo se ha usado una malla de hilo revestido de cinc en la reserva de peces. Sin embargo, puesto que la reserva de peces experimenta corrosión física debido a las olas y las mareas, así como corrosión química debido al agua del mar, la protección de la malla de hilo mediante un simple revestimiento metálico a menudo es insuficiente para impedir la corrosión. Como consecuencia, en muchos casos, la capa de revestimiento metálico resulta dañada y la corrosión se extiende al hilo central, reduciendo de ese modo la vida útil de la reserva de peces a un año o menos de dos años. Con el fin de hacer frente al problema, se ha realizado un esfuerzo para aumentar el grosor del revestimiento metálico, de modo que pueda mejorarse el rendimiento anti-corrosión. Sin embargo, un aumento en el grosor del revestimiento de cinc da como resultado hacer que el propio cinc sea más propenso a disolución en agua de mar. Por consiguiente, aunque puede proporcionarse un efecto repelente contra algas y similares, existe un riesgo potencial de afectar adversamente el pez que está cultivándose.

- 30 Por otra parte, una red de pesca en la que se usa una fibra sintética como material y que no incluye un hilo central metálico no se corroe por la sal en el agua de mar. Sin embargo, la red de pesca es sensible al efecto de las olas debido a que es ligera, y existe el riesgo de que se rasgue por enemigos externos tales como peces globo. Además, existe el problema de que una cantidad significativa de algas y similares se una a la red de pesca, cuando se usa como tal, debido a la repelencia insuficiente de organismos. En vista de esto, se ha investigado impregnar una fibra sintética, que es un material de partida de la red de pesca, con un repelente. Sin embargo, se requiere una cantidad considerablemente grande de repelente para impregnar toda la fibra, y por tanto no puede ignorarse la toxicidad del repelente.

- 35 Con el fin de resolver estos problemas, se ha investigado una red de pesca compuesta por un hilo recubierto de resina obtenido recubriendo un hilo central metálico con una resina. Por ejemplo, el documento de patente 1 identificado a continuación da a conocer un material de hilo anti-incrustación para su uso en una reserva de peces para acuicultura, en el que se expone un hilo de cobre a la periferia exterior de una capa de recubrimiento de un hilo de hierro recubierto de resina sintética. En el hilo recubierto de resina, puede impedirse la corrosión del hilo de hierro como hilo central recubriendo el hilo de hierro con una resina sintética. Al mismo tiempo, se muestra repelencia de organismos debido a la disolución gradual de iones de cobre desde el hilo de cobre que se expone directamente al agua de mar en la superficie del hilo recubierto de resina.

- 45 Además, el documento de patente 2 identificado a continuación propone un agente anti-unión para impedir la unión de organismos acuáticos, que se obtiene mezclando una resina de poliamida tal como nailon o una resina termoplástica tal como una resina de poliuretano con un polvo de un compuesto de metal tal como plata, cobre, níquel y/o estaño. En los ejemplos (9 a 20) en el documento de patente 2, se ha propuesto una técnica en la que un agente anti-unión de este tipo para impedir la unión de organismos acuáticos se recubre adicionalmente encima de un hilo de hierro recubierto con una resina de poliolefina.

- 50 Además de lo mencionado anteriormente, se ha propuesto un hilo de hierro recubierto de resina en el que se usa una resina ionomérica como resina para recubrir la superficie del hilo, como material de hilo para su uso en un material de red, tal como una cerca, que tiene durabilidad excelente en el terreno (véase el documento no de patente 1 identificado a continuación).

Documentos de la técnica anterior

- 55 Documentos de patente

Documento de patente 1: JP 2-299527 A

Documento de patente 2: JP 63-137629

Documento no de patente

- 5 Documento no de patente 1: Public Works Research Center (una persona jurídica fundacional), Report of Construction Technology Review and Certification, Coated Iron Wire for Iron Wire Cage-type Revetment "IR-coated iron wire"

Sumario de la invención

Problemas que va a resolver la invención

- 10 Sin embargo, cuando un hilo de cobre se expone directamente a agua de mar como en el caso del hilo recubierto de resina dado a conocer en el documento de patente 1, se supone que no pueden ignorarse los efectos adversos sobre los organismos, debido a la cantidad demasiado grande de disolución de cobre. Además, puesto que se requiere una capa de recubrimiento de resina que tiene un grosor de pared aumentado con el fin de mantener todo el hilo de cobre, la cantidad de material de partida requerido aumenta de manera ineficaz, y el volumen del hilo recubierto de resina aumenta más de lo necesario. Además, puesto que el hilo de cobre está colocado en la capa de resina, existe el riesgo de que el efecto protector, que es el fin original para el que se proporciona el recubrimiento del hilo recubierto de resina, pueda resultar afectado. Si una parte del recubrimiento resulta dañado, entra agua de mar a través de la parte dañada produciendo la corrosión del hilo central, dando como resultado el fallo para mantener la resistencia del hilo recubierto de resina.

- 20 Por otra parte, puesto que la disposición de recubrimiento dada a conocer en el documento de patente 2 permite reducir la cantidad de compuesto de metal que va a incorporarse en la resina, se cree que los efectos adversos sobre los organismos que van a cultivarse se reducen considerablemente en comparación con el hilo recubierto de resina dado a conocer en el documento de patente 1. Sin embargo, con la disposición de recubrimiento dada a conocer en el documento de patente 2, la capa de recubrimiento resultante no solo tiene un grosor aumentado y requiere una cantidad aumentada de manera ineficaz de material de partida, sino que también contiene sustancias extrañas. Como resultado, la capa de recubrimiento tiene una durabilidad reducida, es más propensa a daño, y a la larga pierde su rendimiento anti-corrosión. Por tanto, no puede ignorarse el riesgo de que resulte dañada, como con el hilo recubierto de resina del documento de patente 1. Puesto que la corrosión en el hilo de hierro avanza rápidamente cuando se daña la capa de resina de poliolefina que cubre el hilo de hierro, se cree que la disposición de recubrimiento propuesta en el documento de patente 2 puede tener un problema en cuanto a la durabilidad cuando se daña.

Existen varios métodos para producir un hilo recubierto de resina. En el caso de producir un hilo recubierto de resina en el que se usa una resina fotocurable, se requieren un aparato de producción de precio alto así como grandes habilidades técnicas para la introducción de la misma.

- 35 Por otra parte, en el caso de usar un método de recubrimiento en el que se recubre una resina disuelta en un disolvente sobre un hilo, se ha producido el problema de que no puede realizarse un acabado de cocción en la línea de producción, porque la evaporación del disolvente lleva demasiado tiempo. Además, en el caso de usar un método en el que una masa fundida caliente (resina adhesiva termoplástica) se funde mediante calor, y se recubre manualmente sobre un hilo, ha sido inevitable la aparición de sesgo. Por consiguiente, una práctica común también es usar una prensa extrusora, en lo que se refiere a la velocidad de producción. La prensa extrusora es un aparato en el que, tal como se muestra en la figura 3A, por ejemplo, un hilo central 31 se recubre con una resina fundida 33 llenada alrededor de una boquilla 32, a medida que el hilo central 31 se hace pasar a través de la boquilla 32, que va a extrudirse a través de un cabezal 34. Sin embargo, el diámetro mínimo del hilo central de los materiales de hilo para redes, de los hilos enumerados en la tabla 9 en la norma JIS G 3543, es de aproximadamente 1,8 mm. En los casos en que un material de hilo de este tipo se somete a recubrimiento por extrusión, la capa de recubrimiento resultante habitualmente tiene un grosor de pared de desde 200 hasta 300 μm , tal como se describe en la norma JIS mencionada anteriormente. Cuando se incorpora cobre o el compuesto de metal tal como se describió anteriormente en la capa de recubrimiento así obtenida, la cantidad de metal que no se expone a la superficie y que por tanto no funciona eficazmente, aumenta excesivamente, dando como resultado una capa de recubrimiento inútilmente gruesa.

- 50 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un material de hilo de uso general que tenga durabilidad frente a mareas y olas, o frente al daño físico debido a causas relacionadas con animales, en el que se reduzca la corrosión debido a la sal, y en el que se minimicen los efectos adversos sobre organismos necesarios, del modo más eficaz posible.

Medios para resolver los problemas

- 55 La presente invención ha resuelto los problemas mencionados anteriormente mediante un hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que comprende: un hilo recubierto de resina; y una capa de liberación de iones

proporcionada sobre la superficie del hilo recubierto de resina; en el que el hilo recubierto de resina se obtiene recubriendo un hilo metálico con una capa protectora que incluye una resina ionomérica, con una capa de adhesivo interpuesta entre ellos; y en el que la capa de liberación de iones incluye un material mixto de resina-metal obtenido mezclando un polvo que contiene elementos metálicos fabricado de un metal o un compuesto de metal que puede liberar iones metálicos que presentan repelencia de organismos, con una resina.

En el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas tal como se describió anteriormente, puesto que la capa protectora que incluye una resina ionomérica, que tiene alta durabilidad por sí misma, se recubre sobre el hilo metálico, no de manera individual y directa sobre el hilo, sino con una capa de adhesivo interpuesta entre ellos, apenas hay ningún riesgo de aparición de separación debido a adhesión completa. Además, la resina ionomérica es una resina que puede usarse individualmente como agente adhesivo, y por tanto se adhiere firmemente a la resina que constituye la capa de liberación de iones.

Se prefiere que el metal que va a incluirse en el polvo que contiene elementos metálicos contenido en la capa de liberación de iones sea, específicamente, un metal de transición tal como cobre, cinc o plata. Se permite que los iones metálicos de estos elementos metálicos se disuelvan en agua de modo que se presente su acción antibacteriana o repelencia de organismos.

Al mismo tiempo, se prefiere que el hilo metálico mencionado anteriormente sea un material de hilo metálico que tiene una resistencia necesaria dependiendo de la aplicación, y que básicamente sea un hilo central fabricado de un material a base de hierro en lo que se refiere a la resistencia y el coste. Además, en lo que se refiere al rendimiento anti-corrosión, se prefiere que el hilo metálico sea un hilo con revestimiento metálico que incluye una capa de revestimiento metálico para impedir la corrosión, tal como una capa de revestimiento de cinc, sobre la superficie del hilo central. Además, el hilo central es más preferiblemente un hilo de hierro de tipo H. Con esta disposición, es posible impedir la corrosión del hilo de hierro debido a la protección de sacrificio proporcionada por la capa de revestimiento de cinc, a la vez que se asegura la resistencia del propio hilo central debido al uso de un hilo de hierro de tipo H.

El hilo metálico contiene preferiblemente el 0,5% en masa o más y el 2,0% en masa o menos de Cr, porque la resistencia a la corrosión se mejora adicionalmente, haciendo que el hilo metálico sea menos propenso a la corrosión. Cuando el Cr está contenido en el intervalo anterior, el hilo metálico presenta una alta resistencia a la corrosión frente a la corrosión en los extremos del material de hilo que entra en contacto con el agua de mar.

La capa de liberación de iones mencionada anteriormente se forma sobre la superficie del hilo recubierto de resina, que se ha cubierto por la capa protectora. Sin embargo, de todas las partículas del polvo que contiene elementos metálicos contenidas en la capa de liberación de iones, sólo las partículas que están presentes cerca de la superficie de la capa se disuelven realmente en el agua y presentan una acción repelente. Por tanto, bastará una capa de liberación de iones que tiene un grosor requerido mínimo.

Además, puesto que el recubrimiento de la capa de liberación de iones se lleva a cabo una vez que se ha completado la formación de la capa protectora que incluye una resina ionomérica, es posible formar la capa de liberación de iones que tiene un grosor mínimo. Cuando se lleva a cabo el recubrimiento por extrusión de la capa de liberación de iones, la parte del hilo recubierto de resina que entra en contacto con la boquilla es la capa protectora que incluye una resina ionomérica, y por tanto no hay riesgo de que el revestimiento metálico se desprenda debido a que el hilo con revestimiento metálico entra en contacto con la boquilla. Por consiguiente, puede reducirse la holgura innecesaria para minimizar el diámetro interior de la boquilla, permitiendo de ese modo la formación de una capa de liberación de iones extremadamente fina. La capa de liberación de iones así formada no sólo tiene un grosor uniforme y es menos probable que se rompa, sino que también puede presentar un efecto repelente uniforme.

Efecto de la invención

El hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención puede presentar alta durabilidad y resistencia a la corrosión, y puede usarse en agua de mar durante un periodo de tiempo prolongado. Cuando se usa una red de pesca obtenida tejiendo los hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas como reserva de peces o red fija, es menos probable que organismos sésiles o algas se unan a la red de pesca, y puede reducirse significativamente la carga de trabajo para el mantenimiento.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal de un hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención.

La figura 2 es un diagrama esquemático del hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención.

La figura 3A es un diagrama esquemático que muestra una vista lateral en sección de un aparato de recubrimiento para recubrir una resina sobre un hilo central (hilo metálico).

La figura 3B es una vista frontal en sección del aparato de recubrimiento mostrado en la figura 3A, tomado en una posición en las proximidades de una boquilla, cuando se forma una capa de liberación de iones sobre un hilo recubierto de resina.

5 La figura 4 es un diagrama que muestra un ejemplo de una configuración de un material de red obtenido tejiendo los hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas según la presente invención, como material de hilo.

La figura 5 es un diagrama que muestra un ejemplo de una configuración de un material de red según la presente invención, cuando el material de red se usa como reserva de peces para sumergirse en el mar.

La figura 6 muestra imágenes de SEM del hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas producido en el ejemplo de referencia 1.

10 La figura 7 muestra imágenes de SEM del hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas producido en el ejemplo 1.

Modo para llevar a cabo la invención

Ahora se describirá a continuación el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención y un material de red obtenido mediante el uso del mismo. El hilo metálico recubierto de resina de múltiples 15 capas que va a usarse en la presente invención incluye un hilo recubierto de resina, y una capa de liberación de iones proporcionada sobre la superficie del hilo recubierto de resina. El hilo recubierto de resina descrito anteriormente se obtiene recubriendo un hilo metálico con una capa protectora que incluye una resina ionomérica, con una capa de adhesivo interpuesta entre ellos. Además, la capa de liberación de iones descrita anteriormente incluye un material mixto de resina-metal obtenido mezclando un polvo que contiene elementos metálicos 20 compuesto por un metal o un compuesto de metal que puede liberar iones metálicos que presentan repelencia de organismos, con una resina. Dicho de otro modo, el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas incluye al menos dos capas de resina, que son: la capa protectora recubierta alrededor del hilo metálico con una capa de adhesivo interpuesta entre ellos; y la capa de liberación de iones formada encima de la capa protectora.

La capa protectora sirve para proteger el hilo metálico y para mantener la resistencia del mismo, debido a que está 25 fabricada de una resina ionomérica fuerte. La capa de liberación de iones, por otra parte, puede formarse como una capa fina, y contiene partículas de sustancias extrañas, y por tanto, resulta dañada gradualmente debido a los efectos de las olas y las mareas. A medida que avanza el daño de la capa, no sólo las partículas del polvo que contiene elementos metálicos presentes en la superficie de la capa de liberación de iones, sino también las contenidas en el interior de la resina, se expondrán gradualmente, y por tanto los iones metálicos que presentan 30 repelencia de organismos pueden liberarse gradualmente. Por consiguiente, el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas puede usarse como material en el que puede mantenerse la resistencia original del material de hilo, a la vez que se asegura la repelencia de organismos durante un periodo de tiempo prolongado.

Un ejemplo específico de una realización de un hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas 23 se describirá con referencia a la figura 1 y la figura 2. En primer lugar, como hilo metálico se usa un hilo con revestimiento 35 metálico 21 que incluye un hilo de hierro 11 como hilo central, y una capa de revestimiento metálico 12 que cubre alrededor del hilo de hierro 11.

El hilo central del hilo metálico es preferiblemente el hilo de hierro 11 fabricado de un material a base de hierro que contiene más del 50% en masa de hierro, en lo que se refiere a la durabilidad, la resistencia y el coste. En particular, 40 el uso del hilo de hierro 11 fabricado de un denominado material de acero permite que el hilo metálico presente una alta resistencia, de manera que el hilo no pueda doblarse fácilmente por una potencia equivalente de fuerza de trabajo o potencia de maremoto, y por tanto la forma del hilo puede mantenerse fácilmente cuando se forma un material de red. Específicamente, el material de acero es una aleación de hierro que tiene un contenido en carbono relativamente bajo, con una concentración de carbono del 0,03% en masa o más y del 1,0% en masa o menos.

Además, el hilo de hierro preferiblemente contiene una pequeña cantidad de Cr, porque puede mejorarse 45 adicionalmente la resistencia a la corrosión frente al agua de mar. Específicamente, se prefiere que el contenido en Cr en el hilo de hierro sea del 0,5% en masa o más, y más preferiblemente, del 0,7% en masa o más. Cuando el contenido en Cr es de menos del 0,5% en masa, apenas se espera la mejora en la resistencia a la corrosión debida a la incorporación de Cr.

Por otra parte, cuando el contenido en Cr supera el 2,0% en masa, se aumenta excesivamente la resistencia del hilo 50 metálico, dando como resultado una disminución en la trabajabilidad en el estirado del hilo, la fabricación de la red y similares. Una adición de Cr en una cantidad incluso mayor da como resultado más bien el deterioro de la resistencia a la corrosión.

Se evaluó la influencia de la adición de Cr tal como se describió anteriormente sobre la resistencia a la corrosión, la 55 trabajabilidad de estirado del hilo y la trabajabilidad de fabricación de red de hilos metálicos desnudos sin recubrimiento de resina o revestimiento metálico, y los resultados se muestran en la tabla 1. Cada uno de los hilos metálicos que iba a evaluarse se estiró desde un diámetro de 5,5 mm hasta 3,2 mm mediante estirado por hilera, y

se recoció, y se llevó a cabo la evaluación de la resistencia a la corrosión basándose en la pérdida de peso por corrosión definida en la norma JIS Z2371. Se evaluó la resistencia a la corrosión en comparación con un ejemplo convencional al que no se añadió Cr, según los criterios siguientes, y los resultados se muestran en la tabla 1 con los símbolos correspondientes: uno con el mismo grado de pérdida de peso por corrosión que la muestra patrón se evaluó como "Δ", uno con una pérdida de peso por corrosión más pequeña y que tiene una resistencia a la corrosión mejorada se evaluó como "O", y uno con una pérdida de peso por corrosión más grande y que tiene una resistencia a la corrosión disminuida se evaluó como "x". Se evaluó la trabajabilidad realizando una prueba de enrollamiento alrededor de su diámetro, y observando la presencia o ausencia de grietas sobre la capa de superficie del hilo metálico. Como resultado, se ha encontrado que cuando el contenido en Cr es del 0,5% en masa o más y del 2,0% en masa o menos, puede lograrse tanto una mejora en la resistencia a la corrosión debida a la adición de Cr, como la trabajabilidad al mismo tiempo.

[Tabla 1]

Contenido en Cr en el hilo metálico (% en masa)	Evaluación de resistencia a la corrosión	Evaluación de grietas mediante la prueba de enrollamiento alrededor de su diámetro	Notas
Sin Cr añadido	Patrón	No observadas	
0,40	Δ	No observadas	No se obtuvo efecto de mejora
0,52	O	No observadas	Buena
0,98	O	No observadas	Buena
1,44	O	No observadas	Buena
1,85	O	No observadas	Buena
1,94	O	No observadas	Buena
2,12	O	Observadas	La cantidad añadida de Cr fue demasiado alta, y dio como resultado deterioro de la trabajabilidad
2,38	x	Observadas	La cantidad añadida de Cr fue demasiado alta, y se produjeron defectos tales como grietas en la capa de superficie durante el estirado del hilo. Se produjeron grietas durante la prueba de pulverización de agua con sal y dio como resultado un deterioro extremo del pH interno, corrosión acelerada y resistencia a la corrosión bastante peor

La capa de revestimiento metálico 12 se forma para el fin de proporcionar protección de sacrificio para el hilo de hierro 11. Se prefiere que la capa de revestimiento metálico 12 contenga al menos cinc con el fin de presentar un efecto anti-corrosivo en el material del hilo de hierro 11. Los ejemplos específicos de la capa de revestimiento metálico 12 incluyen una capa de: revestimiento de cinc, revestimiento de aleación de cinc-aluminio y revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio.

El diámetro del hilo con revestimiento metálico 21, que incluye el hilo de hierro 11 y la capa de revestimiento metálico 12, no se limita particularmente. Para el fin de usarse en un material de red común, el hilo con revestimiento metálico 21 tiene preferiblemente un diámetro de 1,8 mm o más, más preferiblemente de 2,0 mm o más, y todavía más preferiblemente de 3,0 mm o más. Cuando el hilo central tiene un diámetro de menos de 2,0 mm, su resistencia disminuye algo aunque se recubre por una resina. En este caso, puesto que resulta difícil mantener la forma del hilo recubierto resultante, el hilo recubierto no puede usarse de manera fiable en aplicaciones tales como redes fijas y reservas de peces.

Un gran diámetro, por otra parte, no plantea problema en lo que se refiere a la resistencia. Sin embargo, puesto que un diámetro demasiado grande complica el procesamiento del hilo como material de red, el hilo central tiene preferiblemente un diámetro de 7,0 mm o menos, y más preferiblemente de 6,0 mm o menos. Obsérvese, sin embargo, que la presente invención puede usarse sin ningún problema, dependiendo de la aplicación, aunque el diámetro disminuya por debajo del intervalo anterior.

Se proporciona adicionalmente una capa protectora 14 sobre la superficie exterior del hilo con revestimiento metálico 21, y se proporciona una capa de adhesivo 13 entre la capa de revestimiento metálico 12 y la capa protectora 14 de modo que se unan entre sí la parte metálica y la parte de resina del hilo recubierto. Además, se proporciona una capa de liberación de iones 15 que contiene un polvo que contiene metal que presenta repelencia de organismos alrededor de la capa protectora 14.

La capa de adhesivo 13 descrita anteriormente se proporciona para mejorar el rendimiento anti-corrosión e impedir la entrada de agua y aire. El agente adhesivo que constituye la capa de adhesivo 13 es preferiblemente un agente adhesivo a base de poliolefina, y de manera particularmente preferible un agente adhesivo a base de polietileno, debido a la alta adhesión a la capa protectora 14 que incluye una resina ionomérica. El grosor de la capa de

adhesivo 13 no se limita particularmente. Cuando la capa de adhesivo 13 tiene un grosor de aproximadamente 30 μm o más y 200 μm o menos, es menos probable que se produzcan problemas prácticos.

La resina que constituye la capa protectora 14 se fabrica principalmente de una resina ionomérica. Se prefiere que la resina ionomérica represente al menos el 80% en masa o más de la resina que constituye la capa protectora 14. La resina ionomérica es una resina que tiene una estructura en la que moléculas de copolímero de etileno-metacrilato o copolímero de etileno-acrilato se unen mediante uniones intermoleculares a través de iones metálicos de sodio, cinc, etc. La resina ionomérica se caracteriza por tener una elasticidad y flexibilidad moderadas a la vez que tiene una resistencia notablemente alta en comparación con una resina de poliolefina común, así como tiene una mejor tolerancia al frío, resistencia al desgaste y resistencia a la agrietación de tensión en comparación con la poliolefina. Aunque tiene las características descritas anteriormente, la resina ionomérica puede moldearse plásticamente casi de la misma manera que con polietileno, y el recubrimiento de la capa protectora 14 sobre el hilo central puede llevarse a cabo mediante calentamiento y fusión de la resina ionomérica, seguido por moldeo por extrusión.

La capa protectora 14 puede fabricarse completamente de la resina ionomérica. Sin embargo, la capa protectora puede contener un aditivo, excluyendo un agente de espumación, hasta el punto en que no resulte afectado el efecto del hilo recubierto de resina según la invención. El grosor de la capa protectora 14 es preferiblemente de 100 μm o más, y más preferiblemente de 300 μm o más, y de manera particularmente preferible de aproximadamente 500 μm . Cuando el grosor es de menos de 100 μm , el efecto protector proporcionado por la capa protectora 14 puede ser insuficientemente, y existe un riesgo potencial de que la capa pueda romperse. Por otra parte, un grosor que supera 2.000 μm no es práctico, y por tanto el grosor es preferiblemente de 1.000 μm o menos.

Además, la capa de liberación de iones 15 se proporciona sobre la superficie de la capa protectora 14. La capa de liberación de iones 15 incluye un material mixto de resina-metal obtenido mezclando una resina de base, y un polvo que contiene elementos metálicos 16 fabricado de un metal o un compuesto de metal que puede liberar iones metálicos que presentan repelencia de organismos. Los ejemplos específicos de la resina de base incluyen poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, y poliésteres tales como tereftalato de polietileno. En particular, cuando se usa LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) que es flexible y propenso a daños como resina de base, la capa de liberación de iones resulta dañada moderadamente permitiendo que las partículas del polvo que contiene elementos metálicos contenidas en la capa se expongan gradualmente. Como resultado, no sólo las partículas del polvo que contiene elementos metálicos 16 que originalmente están expuestas en la superficie de la capa de liberación de iones 15, sino también todas las partículas contenidas dentro de la capa, quedan disponibles para liberarse al agua como iones, logrando de ese modo la liberación de iones metálicos durante un periodo de tiempo prolongado.

Los ejemplos del elemento metálico contenido en el polvo que contiene elementos metálicos 16 incluyen elementos de metales de transición tales como cobre, cinc, etc. Los iones de estos elementos metálicos que se liberan y están presentes en el agua presentan un efecto repelente que impide la adhesión y la proliferación de organismos tales como organismos sésiles y algas. Los ejemplos del polvo que contiene elementos metálicos 16 que libera más fácilmente iones metálicos incluyen polvos de aleaciones de cobre y cinc, tales como óxido cuproso y latón, además de un polvo de cobre metálico.

El polvo que contiene elementos metálicos 16 tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula de 1 μm o más. Un tamaño medio de partícula demasiado pequeño da como resultado una disolución demasiado rápida, haciendo de ese modo que sea menos probable que se mantenga el efecto repelente durante un periodo de tiempo prolongado. Al mismo tiempo, el diámetro promedio es preferiblemente de 10 μm o menos. Esto se debe a que, cuando el tamaño medio de partícula es demasiado grande, el polvo que contiene elementos metálicos 16 se vuelve muy propenso a disolución, dando como resultado no sólo un efecto repelente insuficiente, sino produciendo también posiblemente la obstrucción de una hilera de extrusión cuando el polvo se mezcla con la resina de base para formarse dando lugar a la capa de liberación de iones 15.

La cantidad del polvo que contiene elementos metálicos 16 que va a contenerse en la capa de liberación de iones 15 es preferiblemente del 3% en masa o más, más preferiblemente del 5% en masa o más, y todavía más preferiblemente del 7% en masa o más.

Al mismo tiempo, el contenido del polvo que contiene elementos metálicos 16 es preferiblemente del 25% en masa o menos, más preferiblemente del 20% en masa o menos, todavía más preferiblemente del 17% en masa o menos, e incluso más preferiblemente del 15% o menos, porque un contenido demasiado grande complica el recubrimiento de la capa de liberación de iones 15. Además, un contenido demasiado grande del polvo que contiene elementos metálicos 16 produce un aumento excesivo en la cantidad disuelta de cobre y cinc en el agua. Esto no es deseable en lo que se refiere a los efectos sobre el organismo que está cultivándose, en los casos en que el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención se usa como una red de pesca o reserva de peces.

El material mixto de resina-metal puede contener otro componente hasta el punto en que la función de la presente invención no resulte afectada. Sin embargo, el contenido del mismo es preferiblemente del 3% en masa o menos, y más preferiblemente del 2% en masa o menos, porque un contenido demasiado grande puede producir efectos

inesperados.

La capa de liberación de iones 15 tiene preferiblemente un grosor de pared de 50 μm o más, y más preferiblemente de 75 μm o más. Cuando el grosor de pared es de menos de 50 μm , la capa de liberación de iones 15 es demasiado fina y contiene una cantidad demasiado pequeña del polvo que contiene elementos metálicos 16, y por tanto, existe el riesgo de que dé como resultado una duración demasiado corta durante la cual persiste el efecto repelente de organismos de los iones metálicos. Puesto que se usa una resina que tiene una resistencia menor que la de la resina ionomérica para formar la capa de liberación de iones 15 del hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención, las partículas del polvo que contiene elementos metálicos 16 incluidas dentro de la capa quedan gradualmente disponibles para liberarse, permitiendo de ese modo que se mantenga el efecto repelente durante un periodo de tiempo prolongado. Sin embargo, si la capa es demasiado fina, este efecto se debilitará.

Por otra parte, aumentar el grosor de la capa de liberación de iones hasta más de 200 μm da como resultado meramente el desperdicio de la resina y el material, sin efectos útiles. En el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención, en particular, dado que la capa de liberación de iones 15 se forma una vez que se ha completado la formación de la capa protectora 14, no hay riesgo de que el revestimiento metálico se desprenda debido a que el hilo con revestimiento metálico 21 entra en contacto con la boquilla 32 de la prensa extrusora, cuando se forma la capa de liberación de iones 15 mediante recubrimiento por extrusión. Por tanto, es posible ajustar el diámetro interior de la boquilla 32 de la prensa extrusora que se usa en la formación de la capa de liberación de iones 15, de manera que la periferia interior de la boquilla 32 está suficientemente cerca de la periferia exterior de la capa protectora 14. Específicamente, el grosor de la capa de liberación de iones 15 puede ser de 150 μm o menos, y es preferiblemente de 100 μm o menos, porque puede lograrse un equilibrio favorable entre el grosor y la duración.

Con el fin de producir el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas 23 según la presente invención, se prefiere que la capa de revestimiento metálico 12 que contiene cinc se forme en primer lugar sobre el hilo de hierro 11, y luego, por ejemplo, se formen la capa de adhesivo 13 y la capa protectora 14 mediante un moldeo por extrusión en el que estas capas se recubren simultáneamente mediante extrusión. Alternativamente, el recubrimiento de la capa protectora 14 puede llevarse a cabo una vez que se ha completado la formación de la capa de adhesivo 13. Mediante la formación adicional de la capa de liberación de iones 15 encima de un hilo recubierto de resina 22 en la que la capa protectora 14 se ha formado mediante cualquiera de los métodos mencionados anteriores, usando una prensa extrusora tal como se ejemplifica en la figura 3A, es posible obtener el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas 23 incluyendo la capa de liberación de iones 15 cuyo grosor se ha ajustado de manera adecuada. Dado que el hilo con revestimiento metálico 21 ya está bajo la protección de la capa protectora 14 cuando se somete a la extrusión, es posible evitar la aparición de defectos de fabricación, tales como desprendimiento del revestimiento metálico debido a que el hilo con revestimiento metálico 21 entra en contacto con la periferia exterior de la boquilla 32 de la prensa extrusora (figura 3B).

Puesto que el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas 23 según la presente invención incluye el hilo con revestimiento metálico 21 descrito anteriormente como hilo central, es posible formar un material de red cruzando y tejiendo una pluralidad de los hilos metálicos recubiertos, por ejemplo, tal como se muestra en la figura 4. Particularmente en lo que se refiere a la resistencia como una malla de hilo, se prefiere que un material de red 41 se forme tejiendo una pluralidad de los hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas 23. El material de red tal como se describió anteriormente puede usarse como material de red que se usa en una ubicación donde es probable que prevalezcan organismos sésiles, o donde puede producirse la unión de organismos tales como algas que producen incrustación, para repeler estos organismos, impedir la unión de los mismos o impedir la incrustación producida por ellos.

Aunque la superficie de la capa de liberación de iones 15 resulte dañada durante la formación del material de red 41, no hay problema. Dado que el hilo con revestimiento metálico 21 está protegido por la capa protectora 14, puede aplicarse una presión algo alta al hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas 23 durante el procesamiento.

El material de red 41 puede usarse, por ejemplo, como material de red para sumergirse en agua de mar S. Cuando el material de red se usa como material de red 41 que se sumerge en el agua de mar a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, tal como la reserva de peces mostrada en la figura 5 o una red fija, puede impedirse la unión de organismos sésiles tales como percebes bellota, evitando así el daño del material de red debido a un aumento en el peso. Además, a media que la capa de liberación de iones 15 se daña gradualmente al resultar afectada constantemente por las olas y las mareas, el área superficial a través de la cual las partículas del polvo que contiene elementos metálicos 16 se exponen al agua de mar se amplía gradualmente. Esto permite no sólo que las partículas del polvo que contiene elementos metálicos 16 estén presentes sobre la superficie de la capa de liberación de iones 15 en el momento de la instalación, sino también que estén presentes en el interior de la capa 15, para contribuir suficientemente a la repelencia de organismos. Además, es menos probable que se produzca la incrustación de la red incluso cuando se usa durante un periodo de tiempo prolongado, dado que es menos probable que se produzca la unión de algas o similar a la superficie de la misma. Por tanto, particularmente en el caso de una reserva de peces, es posible impedir una situación donde la concentración de oxígeno o plancton dentro de la reserva de peces caiga fuera del intervalo esperado.

Ejemplos

(Ejemplo de referencia 1)

Un ejemplo en el que el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la presente invención se preparó realmente tal como se describe a continuación.

- 5 Se usó Himilan fabricado por Du Pont-Mitsui Polichemicals Co., Ltd. Como resina ionomérica. Como resina de base que va a usarse para formar una capa de liberación de iones, se usó una resina termoplástica (Nucrel, resina de copolímero de etileno-ácido metacrílico; fabricada por Du Pont Co., Ltd.), como resina adhesiva de fusión en caliente. Además, como agente adhesivo que va a usarse para formar una capa de adhesivo, se usó un agente adhesivo de polietileno. Como hilo central, se usó un hilo de hierro que tiene un diámetro de 3,2 mm que se había
10 sometido a recubrimiento de cinc por inmersión en caliente.

En primer lugar, el hilo central se sometió a un moldeo por extrusión para formar simultáneamente una capa de adhesivo con la resina adhesiva y una capa protectora con la resina ionomérica fundida, de manera que el grosor promedio total de la capa de adhesivo y la capa protectora fue de 400 μm , obteniendo de ese modo un hilo recubierto de resina que tiene un diámetro de 4,0 mm.

- 15 Además, se mezclaron cada una de 10 partes en masa (el 9,1% en masa) y 30 partes en masa (el 23% en masa) de una aleación de cobre y cinc con 100 partes en peso de la resina de base para preparar materiales mixtos de resina-metal de los ejemplos de referencia 1a y 1b, respectivamente. Estos materiales mixtos de resina-metal se recubrieron cada uno sobre la periferia exterior de la capa protectora del hilo recubierto de resina obtenido anteriormente que tenía un diámetro de 4,0 mm, de manera que se formó una capa de liberación de iones que tenía
20 un grosor de pared de 100 μm , obteniendo de ese modo hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas (ejemplos de referencia 1a y 1b) que tenían un color de superficie dorado.

- Se capturaron imágenes de SEM de las superficies de los hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas, en cada una de las cuales se ha proporcionado la capa de liberación de iones sobre el hilo recubierto de resina tal como se describió anteriormente, con un microscopio electrónico de barrido a tensiones de aceleración de 7 kV y
25 15 kV. Los resultados se muestran en la figura 6. En las imágenes de SEM tomadas a 7 kV, sólo se detectan los elementos metálicos presentes cerca de la superficie de la capa de liberación de iones, mientras que en las imágenes de SEM tomadas a 15 kV, también se detectan los elementos metálicos contenidos en el interior de la capa, como en los resultados de los presentes ejemplos de referencia. Aunque la cantidad de los elementos metálicos detectados sobre la superficie del hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas del ejemplo de
30 referencia 1a es menor en comparación con la del ejemplo de referencia 1b, se ha confirmado que una cantidad suficiente de elementos metálicos estaba contenida en el interior de la capa de liberación de iones del hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas del ejemplo de referencia 1a.

(Ejemplo 1)

- 35 Tras preparar un hilo recubierto de resina de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, se llevó a cabo la formación de una capa de liberación de iones de una manera diferente, tal como sigue.

- En primer lugar se usó LLDPE (velocidad de flujo del fundido: 30) como resina de base de la capa de liberación de iones. Además, se prepararon un polvo que contiene elementos metálicos que contiene una aleación de cobre y cinc tal cual (ejemplo 1a) y un polvo que contiene elementos metálicos que contiene óxido cuproso (Cu_2O : 40 μm , retenidos sobre tamiz: el 0,01% o menos) (ejemplo 1b). Posteriormente, se mezclaron el 79% en masa de la resina de base, el 20% en masa de cada uno de los polvos que contienen elementos metálicos respectivos preparados anteriormente, y el 1% en masa de un jabón de metal de una sal de ácido graso superior, para obtener materiales mixtos de resina-metal de los ejemplos 1a y 1b, respectivamente. Usando cada uno de los materiales mixtos de resina-metal así obtenidos, se formó la capa de liberación de iones sobre la circunferencia del hilo recubierto de resina 22 mediante una prensa extrusora, de manera que la capa de liberación de iones tiene un grosor de pared de
45 75 μm .

- De la manera descrita anteriormente, se obtuvieron un hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que tenía un contenido de aleación de cobre y cinc del 20% en masa y un color de superficie dorado (ejemplo 1a), y un hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que tenía un contenido de óxido cuproso del 20% en masa y un color de superficie rojo (ejemplo 1b). Se tomaron imágenes de SEM de los hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas a 15 kV, usando el mismo microscopio electrónico de barrido que en el ejemplo de referencia 1. Las imágenes así obtenidas se muestran en la figura 7. Se ha confirmado que las partículas de cobre derivadas de la aleación de cobre y cinc u óxido cuproso se distribuyen por toda la capa de liberación de iones, cuando se incluyen las partículas presentes en el interior de la capa.

<Prueba de disolución>

- 55 Se cortó un trozo de 38 g de cada uno de los hilos metálicos recubiertos de resina de múltiples capas de los ejemplos 1a y 1b, y cada trozo se sumergió en una botella sellable llena con agua de mar artificial. Se selló cada una

- de las botellas y se dejó estar durante un mes. Después de un mes, la concentración de Cu en el agua de mar artificial en la que se ha sumergido el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que tiene la capa de liberación de iones que contiene una aleación de cobre y cinc era de 0,8 g/l, y la concentración de Cu en el agua de mar artificial en la que se ha sumergido el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que tiene la capa de liberación de iones que contiene óxido cuproso era de 0,75 g/l. Estos resultados revelaron que la cantidad disuelta de Cu era ligeramente más alta en el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que tiene la capa de liberación de iones que contiene una aleación de cobre y cinc.

Descripción de los símbolos

	11	hilo de hierro
10	12	capa de revestimiento metálico
	13	capa de adhesivo
	14	capa protectora
	15	capa de liberación de iones
	16	polvo que contiene elementos metálicos
15	21	hilo con revestimiento metálico
	22	hilo recubierto de resina
	23	hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas
	31	hilo central
	32	boquilla
20	33	resina
	34	cabezal
	41	material de red
	S	mar

REIVINDICACIONES

1. Hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas que comprende:
un hilo recubierto de resina; y
una capa de liberación de iones proporcionada sobre una superficie del hilo recubierto de resina;
- 5 en el que el hilo recubierto de resina se obtiene recubriendo un hilo metálico con una capa protectora que incluye una resina ionomérica, con una capa de adhesivo interpuesta entre ellos, y
en el que la capa de liberación de iones incluye un material mixto de resina-metal obtenido mezclando un polvo que contiene elementos metálicos fabricado de un metal o un compuesto de metal que puede liberar iones metálicos que presentan repelencia de organismos, con una resina de base que es una poliolefina o un poliéster.
- 10 2. Hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que un porcentaje del polvo que contiene elementos metálicos en la capa de liberación de iones es el 5% en masa o más y el 25% en masa o menos.
- 15 3. Hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polvo que contiene elementos metálicos es óxido cuproso o una aleación de cobre y cinc.
4. Hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hilo metálico comprende un hilo de hierro que contiene el 0,5% en masa o más y el 2,0% en masa o menos de Cr.
- 20 5. Red de pesca que comprende el hilo metálico recubierto de resina de múltiples capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIG. 1

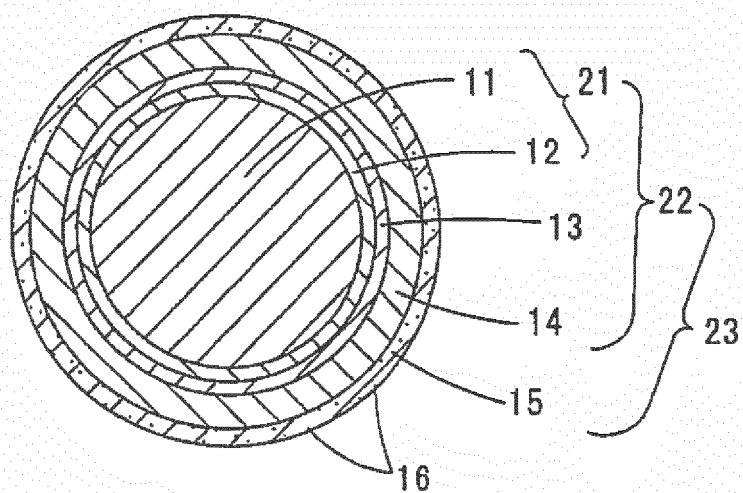


FIG. 2

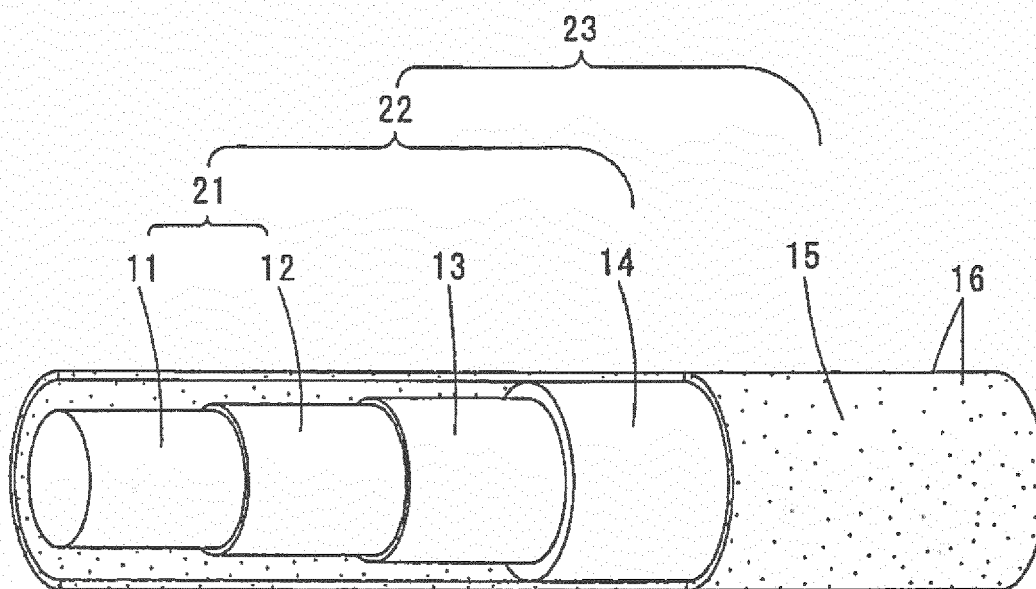


FIG. 3A

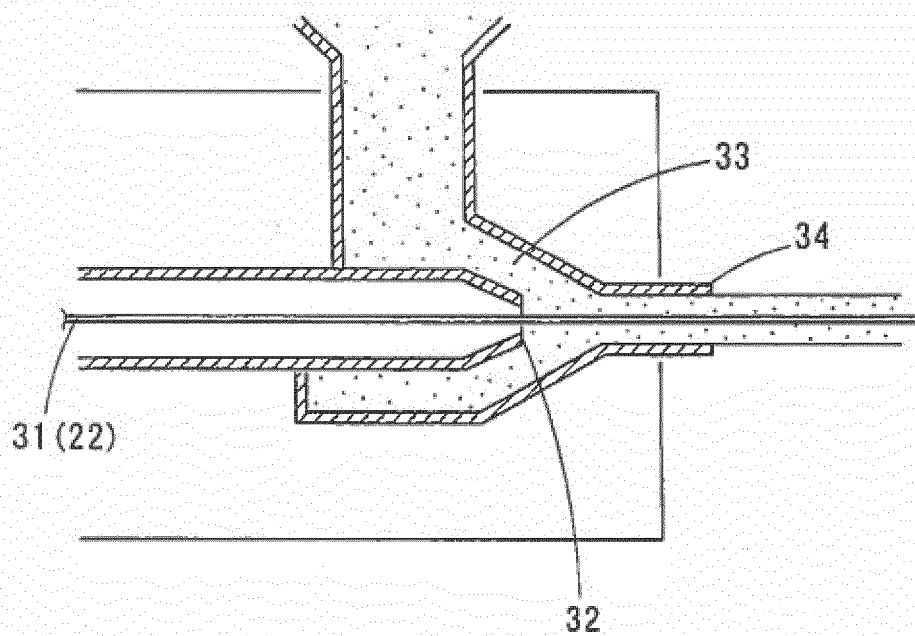


FIG. 3B

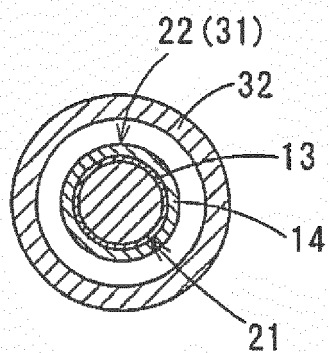


FIG. 4

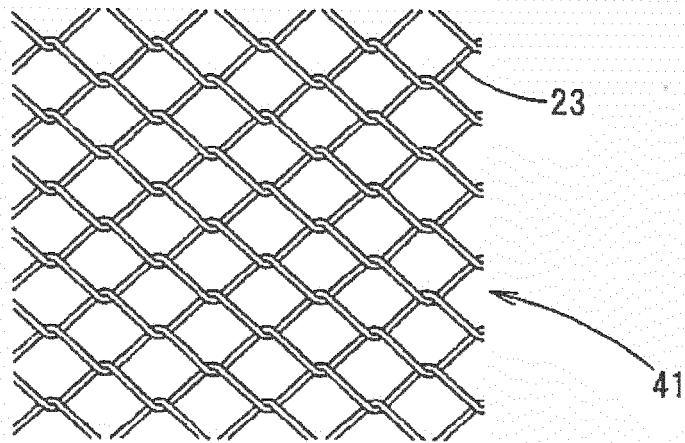


FIG. 5

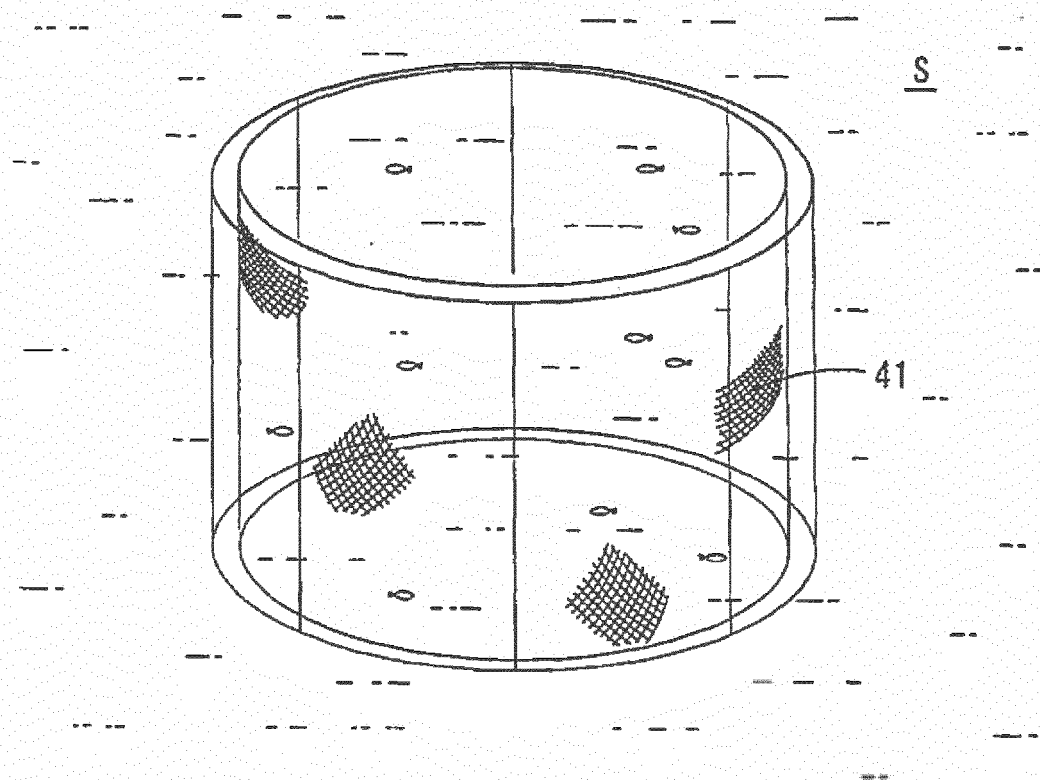


FIG. 6

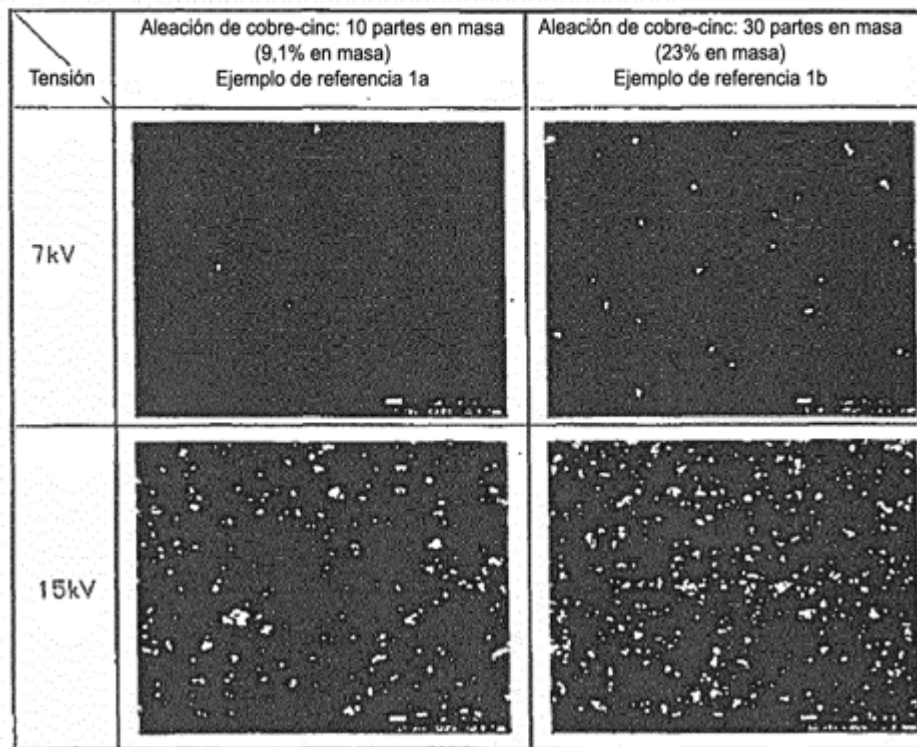


FIG. 7

