



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 083**

51 Int. Cl.:
C09D 7/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08787515 .9**
96 Fecha de presentación : **27.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2185662**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **TiO₂ fotoactivo en materiales de recubrimiento.**

30 Prioridad: **28.08.2007 EP 07115107**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Seeber, Alexandra;**
Schindler, Götz-Peter;
Freitag, Katrin;
Jahns, Ekkehard;
Raffaele Addamo, Antonino;
Kleine Jaeger, Frank y
Klingler, Dirk

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 083 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

TiO₂ fotoactivo en materiales de recubrimiento.

5 La presente invención se refiere a un material de recubrimiento, que comprende, al menos, un agente aglutinante y, al menos, una partícula fotocatalíticamente activa, a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de este material de recubrimiento y al empleo de este material de recubrimiento.

Ya son conocidos por el estado de la técnica materiales de recubrimiento, que contienen partículas fotocatalíticamente activas.

10 La publicación JP 11 181339 A divulga un agente de recubrimiento hidrófilo para metales, polímeros, hormigón, que comprende partículas fotocatalíticamente activas de dióxido de titanio. Las partículas de dióxido de titanio, de conformidad con la publicación JP 11 181339 A, presentan un diámetro de partícula comprendido entre 1 y 100 nm, contienen partículas constituidas por SnO₂ y están recubiertas con sílice y/o con una silicona. El espesor de capa de este recubrimiento, constituido por sílice y/o por silicona, no ha sido divulgado. El material de recubrimiento evita el ensuciamiento de una superficie, que está recubierta con este material. Por otra parte, una
15 superficie, tratada de este modo, tiene propiedades de autolimpieza, cuando entre en contacto la lluvia con la misma. Por lo tanto, los materiales de recubrimiento de conformidad con la publicación JP 11 181339 A son adecuados para llevar a cabo el recubrimiento de superficies de edificios, de marcos de ventanas y de otros productos.

20 La publicación JP 2006-18 14 90 divulga un método de recubrimiento para llevar a cabo el recubrimiento de materiales. Con esta finalidad, es aplicado sobre la superficie, que debe ser protegida, un fotocatalizador, que está constituido por dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de cinc, óxido de estaño, óxido de cerio, óxido de antimonio, óxido de indio dopado con estaño, óxido de estaño dopado con antimonio con un disolvente no acuoso. En una forma preferente de realización, un fotocatalizador, que está constituido por dióxido de titanio, está recubierto con cerámicas tales como la apatita, la sílice, el carbón activado, la alúmina activada o vidrio poroso, con objeto de
25 fijar al fotocatalizador sobre la superficie, que debe ser tratada. El procedimiento de conformidad con este documento es complicado debido a la necesidad de tener que aplicar, al menos, dos capas.

La publicación JP 2006-233343 divulga una composición líquida de fotocatalizador para llevar a cabo el recubrimiento de artículos textiles, cuya composición contiene partículas de fotocatalizador con un diámetro de partícula ajustada de antemano y con un recubrimiento. El tamaño de estas partículas de fotocatalizador está comprendido entre 0,5 y 10 μm. En una forma preferente de realización, el núcleo de la partícula de fotocatalizador está constituido por dióxido de titanio, y la envoltura está constituida por sílice. No han sido divulgados ni el espesor ni, respectivamente, la porosidad de la envoltura de la partícula fotocatalíticamente activa.

35 La publicación JP 11228873 A divulga una composición de pintura, que comprende partículas de dióxido de titanio, que están recubiertas con sílice porosa, que presentan propiedades fotocatalíticas. Por otra parte, la composición contiene dióxido de titanio a título de pigmento y una resina orgánica a título de agente aglutinante. En la publicación JP 11228873 A no se ha divulgado el diámetro de partícula que presentan las partículas activas fotocatalíticas, ni cual es el espesor de capa, que presenta la capa de sílice.

40 La publicación WO 2005/100459 A1 divulga un material de recubrimiento con un agente aglutinante y, al menos, una carga que presenta un tamaño de partícula y/o con una rugosidad superficial con un valor de 100 μm o por debajo de este valor así como con un agente catalíticamente activo, siendo degradado el agente aglutinante, al menos en parte, por el efecto fotocatalítico y se forma una superficie microestructurada, autolimpiadora. A título de agente fotocatalíticamente activo es empleado, de conformidad con la publicación WO 2005/100459, un óxido de titanio, de cinc, de hierro, de manganeso, de molibdeno y/o de tungsteno, que contiene, al menos, un aditivo elegido entre C, N, S y/o entre un óxido y/o halogenuro de los metales de transición. La publicación WO 2005/100459 A1 no
45 divulga el tamaño de partícula, que presentan las partículas fotocatalíticamente activas.

La publicación EP 1 956 041 A1 divulga composiciones híbridas acuosas órgano-acuosas, que contienen un óxido metálico (A) con un diámetro de partícula comprendido entre 1 y 400 nm y una partícula polímera (B) con un diámetro de partícula comprendido entre 10 y 800 nm. El óxido metálico puede ser elegido entre el dióxido de silicio, el óxido de aluminio, el óxido de antimonio, el dióxido de titanio, el óxido de indio, el óxido de estaño y otros. De igual modo, estos fotocatalizadores pueden estar recubiertos con óxido de silicio. El polímero, que está presente en la composición, de conformidad con este documento, contiene obligatoriamente monómeros, que contienen grupos silano, monómeros, que contienen vinilamida y, en caso dado, otros monómeros vinílicos. Los disolventes adecuados son el agua, en caso dado en combinación con disolventes orgánicos, tales como por ejemplo alcoholes.

55 La publicación JP 2005 028575 A divulga películas de óxido porosas, ultradelgadas, que son preparadas por medio de una laminación alternativa de un óxido estratificado a escala nanométrica y de hidróxidos de aluminio sobre una capa de sustrato. Por otra parte, también han sido divulgadas partículas de tipo núcleo-corteza, que presentan una película de óxido, porosa, ultradelgada, a título de recubrimiento sobre una bola polímera.

La publicación WO 99/01766 A divulga partículas metálicas, que comprenden un núcleo metálico y una corteza, que contienen silano, comprendiendo el núcleo un metal elegido entre el grupo formado por el oro, la plata, el platino, el paladio, el rodio, el rutenio, el osmio, el iridio y las mezclas de los mismos y la corteza contiene un resto mercaptosilano, que está enlazado sobre el este núcleo metálico. Por otra parte, este documento divulga, así mismo, un material que comprende un material de matriz o un material de soporte, pudiendo estar incrustadas en el mismo las partículas metálicas, que han sido descritas, eligiéndose el material de matriz o el material de soporte entre el grupo constituido por polímeros, por vidrios porosos, por vidrios coloreados, por dióxido de titanio poroso, por zeolitas, por sílice y otros.

Los materiales de recubrimiento, que están descritos en el estado de la técnica, contienen partículas fotocatalíticamente activas, que presentan el inconveniente de que no solamente son degradadas de forma fotocatalítica las impurezas, que están presentes sobre el material de recubrimiento en el momento de su humectación, lo cual es deseable, sino que también es degradado de forma fotocatalítica el agente aglutinante, que está presente en el material de recubrimiento. Esto no es deseable y la destrucción fotocatalítica de la matriz orgánica, que ha sido descrita en el estado de la técnica, disminuye la fotoactividad de la superficie generada. De este modo, tanto la fotoactividad así como, también, la durabilidad o bien la resistencia de los materiales de recubrimiento solamente son insuficientes, conformidad con el estado de la técnica.

La tarea de la presente invención consiste en proporcionar un material de recubrimiento, que se caracterice porque sean degradadas y eliminadas por medio del material de recubrimiento las impurezas presentes sobre el material de recubrimiento o porque se generen superficies superhidrófilas, y porque, al mismo tiempo, el material de recubrimiento presente una elevada resistencia frente a los efectos de la luz y de la intemperie.

Estas tareas son resueltas por medio de un material de recubrimiento, que comprende

(A) al menos un agente aglutinante a título de componente (A) y

(B) al menos una partícula fotocatalíticamente activa, que comprende un núcleo no poroso, que contiene, al menos, un óxido metálico o un óxido semimetálico, con un diámetro comprendido entre 0,1 nm y 1 μ m y, al menos, una envoltura porosa, que rodea al núcleo, al menos en parte, que contiene, al menos, otro óxido metálico u otro óxido semimetálico con un espesor medio de capa comprendido entre 0,1 y 10 nm, a título de componente (B).

En el ámbito de la presente invención, el concepto de material de recubrimiento significa una mezcla de productos, que es adecuada para ser aplicada sobre diversos materiales y para formar un recubrimiento sólido, correspondiente. Los materiales de recubrimiento usuales pueden contener otros componentes, además de los componentes citados, por ejemplo disolventes, tensioactivos, colorantes, cargas, distribuidores de los pigmentos, desespumantes y polímeros. Los materiales, que pueden ser recubiertos con los agentes de recubrimiento, que pueden estar previstos para aplicaciones de exterior o para aplicaciones en interior, son metálicos o están constituidos por materiales inorgánicos u orgánicos.

A continuación serán explicados con mayor detalle los dos componentes, que están presentes de manera obligatoria, y los componentes, que están presentes de manera opcional del material de recubrimiento de conformidad con la invención.

Componente (A):

El material de recubrimiento, de conformidad con la invención, contiene a título de componente (A), al menos, un agente aglutinante. En una forma preferente de realización, el agente aglutinante, que es empleado a título de componente (A), se elige entre el grupo constituido por las dispersiones de materiales sintéticos, basadas en agua o en disolventes orgánicos, a base de sistemas reticulantes no polímeros, de acrilatos, de caprolactama, de vinilcaprolactama, de N-vinilformamida, de ésteres de acrilato, de ésteres de estireno/acrilato y de acetatos de vinilo, de poliuretanos, de resinas epoxi, de resinas alquídicas y de mezclas de los mismos. Los sistemas reticulantes no polímeros, que son adecuados a título de componente (A), son metilolderivados multifuncionales de la urea y las ureas substituidas, la melamina, la dimetilolurea o la N,N'-bis(hidroximetil)urea, los metilolderivados de la melamina, que están constituidos por hasta seis grupos metilol, inclusive, por molécula, que están transformados de manera preferente en los grupos metilol de forma parcial o completa en grupos metoximetilo, la 1,3-bis(hidroximetil)tetrahydro-2-(1H)-pirimidinona, las triazonas tales como la hidroxietiltriazona, la 5-hidroxi-1,3-bis(hidroximetil)-hexahidro-s-triazin-2-ona, las uronas tal como la tetrahydro-3,5-bis(hidroximetil)-4H-1,3,5-oxadiazin-4-ona, los metilolderivados de los carbamatos, de manera preferente el carbamato de metilo y el carbamato de metoxietilo, los metilolderivados de la dihidroxietilenurea, las dimetiloldihidroxietilenureas (DMDHEU), las dimetiloldihidroxietilenureas, la 4,5-dihidroxi-1,3-dimetil-2-imidazolidinona, los ácidos policarboxílicos tal como el ácido cítrico y el ácido butanotetracarboxílico. Los poliácridatos, que son adecuados a título de componente (A), en el sentido de la presente invención pueden ser obtenidos, por ejemplo, por medio de una copolimerización de, al menos, un éster de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono del ácido (met)acrílico, por ejemplo el éster de metilo del ácido acrílico, el éster de etilo del ácido acrílico, el éster de n-butilo del ácido acrílico, el éster de n-butilo del ácido metacrílico, el éster 2-etilhexilo del ácido acrílico con, al menos, otro comonomero, por ejemplo con otro éster de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono del ácido (met)acrílico, el ácido (met)acrílico, la (met)acrilamida, la N-

metilol(met)acrilamida, el (met)acrilato de glicidilo o con un compuesto vinilaromático tal como, por ejemplo, el estireno. Los poliuretanos aniónicos, que son adecuados preferentemente a título de componente (A), en el sentido de la presente invención, pueden ser obtenidos, por ejemplo, por medio de la reacción de uno o de varios diisocianatos aromáticos o, de manera preferente, alifáticos o cicloalifáticos, con uno o con varios poliésterdioles y, de manera preferente, con uno o con varios ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo el ácido hidroxiacético, o preferentemente los ácidos dihidroxicarboxílicos, por ejemplo el ácido 1,1-dimetilolpropiónico, el ácido 1,1-dimetilolbutírico o el ácido 1,1-dimetiloleanoico. Los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílicos, que son especialmente adecuados a título de componente (A) pueden ser obtenidos, por ejemplo, por medio de la copolimerización de etileno, de ácido (met)acrílico y, en caso dado, al menos otro comonomero tales como por ejemplo los ésteres de alquilo con 1 a 10 átomos de carbono del ácido (met)acrílico, el anhídrido del ácido maleico, el isobuteno o el acetato de vinilo, de manera preferente por medio de la copolimerización a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 190 y 350°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 1500 y 3500, de manera preferente comprendidas entre 2000 y 2500 bares. Los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico, que son especialmente adecuados a título de componente (A) pueden contener incorporado por polimerización, por ejemplo, hasta un 90 % en peso, inclusive, de etileno y presentan una viscosidad en fusión situada en el intervalo comprendido entre 60 mm²/s y 10.000 mm²/s, de manera preferente comprendido entre 100 mm²/s y 5.000 mm²/s, medidas a 120°C. Los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico, que son especialmente adecuados a título de componente (A) pueden contener incorporado por polimerización, por ejemplo, hasta un 90 % en peso, inclusive, de etileno y pueden presentar una velocidad de flujo másico en fusión (MFR) situada en el intervalo comprendido entre 1 y 50 g/10 minutos, de manera preferente comprendido entre 5 y 20 g/10 minutos, de manera especialmente preferente comprendido entre 7 y 15 g/10 minutos, medida a 160°C y bajo una carga de 325 g de conformidad con la norma EN ISO 1133. Los copolímeros, que son especialmente adecuados a título de componente (A) de, al menos, un hidrocarburo vinilaromático con, al menos, un dieno conjugado y, en caso dado, con otros comonomeros, por ejemplo el agente aglutinante de estireno-butadieno, contienen incorporado por polimerización, al menos, un ácido carboxílico o un ácido dicarboxílico, etilénicamente insaturado, o un derivado adecuado, por ejemplo el correspondiente anhídrido. Los hidrocarburos vinilaromáticos especialmente adecuados son el para-metilestireno, el α -metilestireno y, de manera especial, el estireno. Los dienos conjugados, especialmente adecuados son el isopreno, el cloropreno y de manera especial el 1,3-butadieno. A título de ácidos carboxílicos o de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, o de derivados adecuados de los mismos, especialmente adecuados, deben ser citados, por ejemplo, el ácido (met)acrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico, el anhídrido del ácido maleico y, respectivamente, el anhídrido del ácido itacónico. Por otra parte pueden ser empleados el vidrio soluble potásico, de manera especial para pinturas al silicato, y otros agentes aglutinantes usuales y conocidos por el técnico en la materia para pinturas de exterior y para pinturas de interior, agentes de recubrimiento para aplicaciones industriales, para aparatos técnicos y para y recubrimientos especiales.

De manera general, el componente (A) está presente en una cantidad comprendida entre un 5 y un 99,9 % en peso. Cuando el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, sea empleado para aplicaciones en exterior, el componente (A) estará presente, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre un 5 y un 99,9 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad comprendida entre un 5 y un 98,5 % en peso. Cuando el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, sea empleado para aplicaciones de interior, el componente (A) estará presente, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre un 5 y un 99,5 % en peso, de manera especialmente preferente comprendida entre un 5 y un 98 % en peso.

Componente (B):

El material de recubrimiento, de conformidad con la invención, comprende a título de componente (B), al menos, una de las partículas fotocatalíticamente activas, que han sido descritas más arriba.

El componente (B) está presente en el material de recubrimiento de conformidad con la invención, en general, en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 10 % en peso. Cuando el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, sea empleado para aplicaciones de exterior, el componente (B) estará presente, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 8 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 5 % en peso. Cuando el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, sea empleado para aplicaciones de interior, el componente (B) estará presente, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre un 0,5 y un 10 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad comprendida entre un 2 y un 8 % en peso.

El núcleo no poroso de la partícula fotocatalíticamente activa contiene, al menos, un óxido metálico o un óxido semimetálico, y la envoltura, al menos única, de la nanopartícula contiene, al menos, otro óxido metálico u otro óxido semimetálico.

Los metales o los semimetales adecuados, cuyos óxidos están presentes en el núcleo no poroso de la partícula fotocatalíticamente activa, al menos única, que está presente a título de componente (B), so elegidos, en general, entre el grupo constituido por los elementos de los grupos I hasta XV del sistema periódico de los elementos (según la IUPAC), los lantánidos, los actínidos y las mezclas de los mismos, de maneras especialmente preferente son elegidos entre el grupo constituido por V, Ti, Zr, Ce, Mo, Bi, Zn, Mn, Si, Ba, Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh, La y las mezclas de los mismos.

Un óxido metálico o un óxido semimetálico especialmente preferente, que está presente en el núcleo no poroso del componente (B), es el TiO_2 , que se presenta esencialmente en la modificación anatasa, es decir que, de manera preferente, se presenta en una proporción mayor que un 50%, de manera especialmente preferente en una proporción comprendida entre un 60 y un 65% en la modificación anatasa.

5 En la envoltura porosa, al menos única, que se presenta en el componente (B) están presentes, en una forma preferente de realización, los óxidos metálicos o los óxidos semimetálicos, que contienen elementos de los grupos I hasta XV del sistema periódico de los elementos (según la IUPAC), los lantánidos, los actínidos y las mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente elegidos entre el grupo constituido por V, Ti, Zr, Ce, Mo, Bi, Zn, Mn, Si, Ba, Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh, La y las mezcla de los mismos. De una forma muy especialmente preferente, los óxidos metálicos o los óxidos semimetálicos, que están presentes en la envoltura, al menos única, del componente (B), son el SiO_2 , el ZnO , el CeO_2 , el TiO_2 , el SnO o las mezclas de los mismos.

En una forma preferente de realización del material de recubrimiento de conformidad con la invención, el componente (B) presenta un núcleo no poroso constituido por TiO_2 y una envoltura porosa, constituida por SiO_2 .

15 Las partículas fotocatalíticamente activas, que están presentes a título de componente (B) en el material de recubrimiento de conformidad con la invención, presentan, de manera preferente, una distribución estrecha de los tamaños de partícula. En el ámbito de la presente invención el concepto de una distribución estrecha de los tamaños de partícula significa que, de manera preferente una proporción $\geq 70\%$, de manera especialmente preferente $\geq 80\%$, de una forma muy especialmente preferente $\geq 90\%$ de los tamaños de partícula se encuentra situada en el intervalo que se desvía, como máximo, en 20 nm, de manera preferente que se desvía, como máximo, en 15 nm, de una manera muy especialmente preferente que se desvía, como máximo, en 10 nm con respecto a los tamaños medios de partícula.

20 Las nanopartículas de tipo núcleo-envoltura se caracterizan porque presentan un núcleo no poroso y un recubrimiento poroso. Por medio de la porosidad y del espesor, que pueden ser ajustados de forma específica, es posible ajustar la actividad catalítica del núcleo específicamente a los requisitos correspondientes al material de recubrimiento de conformidad con la invención. La porosidad de la capa de SiO_2 es medida por medio de la XPS (X-ray Photo Electron Spectroscopy - ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). De este modo, es posible ajustar la actividad de la partícula de tipo núcleo-envoltura de tal manera, que sean degradadas catalíticamente las impurezas, que están adheridas sobre el material de recubrimiento de conformidad con la invención pero que, sin embargo, no sea degradado catalíticamente, de manera esencial, el agente aglutinante, que está presente en el agente de recubrimiento de conformidad con la invención.

25 La fotoactividad frente a los productos nocivos líquidos, por ejemplo frente a las impurezas adheridas sobre el agente de recubrimiento, supone mas del 60% de la fotoactividad de un fotocatalizador estándar (Degussa P25), de manera especialmente preferente supone mas del 70%, de forma muy especialmente preferente supone mas del 80%. La fotoactividad frente a las matrices fijadas, es decir frente al agente aglutinante, al menos único, que está presente a título de componente (A) en el agente de recubrimiento de conformidad con la invención supone, de manera preferente, una proporción menor que el 50% de la fotoactividad de un catalizador estándar (Degussa P25), de manera especialmente preferente menor que el 40%, y de una forma muy especialmente preferente, menor que el 30%.

30 En una forma preferente de realización, en el material de recubrimiento de conformidad con la invención, el componente (B) es activo frente a las impurezas y no es activo frente a los materiales de la matriz.

35 El núcleo no poroso de la partícula fotocatalíticamente activa, que es empleado a título de componente (B), tiene un diámetro comprendido entre 0,1 nm y 1 μm y la envoltura de la partícula tiene un espesor medio de capa comprendido entre 0,1 y 10 nm. En este caso, el núcleo no poroso tiene un diámetro de 0,1 nm como mínimo. En una forma preferente de realización, el diámetro del núcleo no poroso está comprendido entre 1 y 200 nm, de manera especialmente preferente entre 5 y 50 nm. En otra forma preferente de realización, el espesor medio de la capa de la envoltura porosa está comprendido entre 0,1 y 5 nm, de manera especialmente preferente entre 1 y 3 nm.

40 La porosidad de la envoltura de la partícula fotocatalíticamente activa, que es empleada a título de componente (B) de conformidad con la invención, puede ser expresada por medio de la relación entre la proporción del metal en la envoltura, por ejemplo el Si, en porcentaje atómico, y la proporción del metal en el núcleo, por ejemplo el Ti, en porcentaje atómico y, de manera preferente, toma valores comprendidos entre 2 y 80, de manera especialmente preferente comprendidos entre 5 y 60, de manera particularmente preferente comprendido entre 8 y 40, respectivamente medida por medio de la XPS (X-Ray Photo Electron Spectroscopy-ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

45 Las partículas fotocatalíticamente activas, empleadas de manera preferente a título de componente (B) en el material de recubrimiento de conformidad con la invención, pueden ser preparadas de conformidad con todos los procedimientos, que son conocidos por el técnico en la materia, A modo de ejemplo deben citarse como procedimientos adecuados para llevar a cabo la obtención de las partículas fotocatalíticamente activas, que son empleadas de conformidad con la invención, los procedimientos en húmedo sol-gel y los procedimientos de síntesis a la llama. Estos procedimientos son conocidos por el técnico en la materia

Componente (C):

El material de recubrimiento, de conformidad con la invención, contiene a título de componente (C), en caso dado, un pigmento.

5 En el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, pueden ser empleados todos los pigmentos conocidos por el técnico en la materia y que sean adecuados para esta aplicación. En una forma preferente de realización, el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, contiene a título de componente (C), al menos, un pigmento, elegido entre el grupo constituido por el dióxido de titanio, el sulfato de bario, el óxido de cinc, los pigmentos de color, tales como los óxidos de hierro, el hollín, el amarillo de cinc, el verde de cinc, el azul ultramarino, los pigmentos luminiscentes o fluorescentes, o los pigmentos azóicos, de isoindolinona y de isoindolina, de ftalocianina, de quinacridona, de perinona, de perileno, de antraquinona, de dicetopirrololpirrol, de tioindigo, de dioxazina, de trifenilmetano, de quinoftalona y las mezclas de los mismos.

Un pigmento adecuado puede ser adquirido, por ejemplo, como TiO_2 en la modificación rutilo.

De manera preferente, el componente (C) está presente en una cantidad comprendida entre un 5 y un 30 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 10 y un 20 % en peso.

15 El material de recubrimiento, de conformidad con la invención, contiene, en general, desde un 30 hasta un 75 % en peso y, de manera preferente, contiene desde un 40 hasta un 65 % en peso de componentes no volátiles. Bajo este concepto se entenderán todos aquellos ingredientes del agente de recubrimiento, que no sean agua pero, al menos, la cantidad conjunto de agente aglutinante (componente (A)), en caso dado el pigmento, en caso dado la carga (componente (E)) y los agentes auxiliares polímeros.

Componente (D):

El material de recubrimiento, de conformidad con la invención, puede contener, en caso dado, un disolvente a título de componente (D).

A título de componente (D) pueden ser empleados en el material de recubrimiento, todos los disolventes y las mezclas de disolventes conocidos por el técnico en la materia y adecuados para la presente aplicación.

25 En una forma de realización preferente, el disolvente, que está presente a título de componente (D), está esencialmente constituido por agua. En este caso, el concepto de esencialmente significa que, de manera preferente, al menos el 75 % en peso del disolvente, de manera especialmente preferente al menos el 90 % en peso del disolvente es agua.

30 Con objeto de mejorar la formación de la película, de manera especial a bajas temperaturas con ocasión de la elaboración, pueden ser aportados a la formulación disolventes o agentes auxiliares para la formación de la película orgánicos volátiles. Ejemplos de disolventes o de agentes auxiliares para la formación de la película orgánicos son los hidrocarburos volátiles tales como las fracciones de bencina, los aceites blancos, las parafinas volátiles, los glicoles tales como el butilenglicol, el etilenglicol, el dietilenglicol y el propilenglicol, los glicoléteres tales como el glicolbutiléter, el dietilenglicol-monobutiléter, el 1-metoxi-2-propanol, el dipropilenglicolmetiléter, el dipropilenglicolpropiléter, el dipropilenglicol-n-butiléter, el tripropilenglicol-n-butiléter, el 2,3-fenoxipropanol, los ésteres y los éteres de glicol tales como el acetato de butilglicol, el acetato de dietilenglicol-mono-n-butiléter, el monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol y similares, así como los plastificantes orgánicos (líquidos orgánicos con un punto de ebullición situado por encima de $250^{\circ}C$), tales como el ftalato de dibutilo, el ftalato de dioctilo, el fosfato de tributoxiocilo, el diisobutirato de 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol y el polipropilenglicolalquilfeniléter y – en función de la obtención – incluso monómeros no polimerizados, que se denominan monómeros residuales. De conformidad con la finalidad de aplicación deberán ser elegidos el tipo y la cantidad del agente auxiliar para la formación de la película.

El componente (D) está presente, cuando lo esté, en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 75 % en peso.

45 En el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, está presente a título de componente (E), en caso dado, al menos, una carga. De manera general, esta carga, al menos única, tiene como tarea, en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, aumentar la viscosidad del material de recubrimiento, que debe ser aplicado sobre el material, que debe ser recubierto, de manera preferente en estado líquido, con objeto de garantizar una buena aptitud a la elaboración.

50 En una forma preferente de realización la carga, al menos única, es elegida entre el grupo constituido por los minerales, por ejemplo las sales inorgánicas de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, así como de los metales de transición y de los restantes metales y de los semimetales de los grupos principales del sistema periódico de los elementos, por ejemplo el Mg, el Ca y/o el Si. De manera preferente, las sales presentan, a título de aniones, aniones de tipo óxido, carbonato, hidrogenocarbonato, sulfato, halogenuro y nitrogenados, de manera preferente aniones de tipo cloruro y/o de tipo óxido. Las cargas adecuadas comprenden los alumosilicatos, tales como los feldespatos, los silicatos, tales como el caolin, el talco, la mica, la wollastonita, la magnesita, los carbonatos alcalinotérreos, tal como el carbonato de calcio, por ejemplo en forma de calcita o de creta, el carbonato

de magnesio, la dolomita, los sulfatos alcalinotérreos, tal como el sulfato de calcio, el dióxido de silicio etc. Las cargas pueden ser empleadas en forma de componentes individuales. En la práctica se han acreditado de manera especial las mezclas de cargas, por ejemplo de carbonato calcio / caolín, de carbonato de calcio / talco. Las cargas adecuadas, que pueden ser empleadas a título de componente (E) en el material de recubrimiento de conformidad con la, son conocidas por el técnico en la materia.

El componente (E) está presente en el material de recubrimiento de conformidad con la invención, cuando lo esté, en una cantidad comprendida entre un 10 y un 40 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 15 y un 30 % en peso, respectivamente referido al conjunto del material de recubrimiento

La concentración en volumen de los pigmentos PVK del material de recubrimiento de conformidad con la invención, está comprendida entre 20 y 65. A modo de ejemplo la PVK en el material de recubrimiento en forma de pinturas en dispersión para aplicaciones de exterior está comprendida, de manera preferente, entre 20 y 60, de manera particular está comprendida entre 30 y 60, y de manera especial está comprendida entre 35 y 59.

Con objeto de aumentar la fuerza de cobertura y con objeto de ahorrar pigmentos blancos son empleadas en las pinturas en dispersión con una formulación sobrecrítica (pinturas con elevada carga; PVK > PVK crítica) con frecuencia cargas finamente divididas, por ejemplo carbonato de calcio finamente dividido o mezclas de diversos carbonatos de calcio con diferentes tamaños de partícula. Con objeto de ajustar la fuerza de cobertura, la tonalidad del color y la intensidad del color son empleadas, de manera preferente mixturas constituidas por pigmentos de color y cargas.

En el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, está presente en caso dado, al menos, un distribuidor de los pigmento a título de componente (F).

El componente (F) es, en general, un homopolímero o un copolímero, que está formado a partir de monómeros etilénicamente insaturados, que son polimerizados por medio de radicales. Ejemplos de los monómeros adecuados son los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos α,β -insaturados, por ejemplo el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido itacónico, y sus monoésteres y diésteres con alcoholes alifáticos o aromáticos, monovalentes o polivalentes, con 1 hasta 12 átomos de carbono, tales como el metanol, el etanol, los propanoles, tales como el iso-propanol, el n-propanol, los butanoles, tales como el n-butanol, el iso-butanol, el terc.-butanol y el ciclohexanol. Otros monómeros adecuados son los monómeros aromáticos etilénicamente insaturados, tales como el estireno, el α -metilestireno. De igual modo, otros monómeros adecuados son las sales de los ácidos citados de cationes monovalentes, por ejemplo el acrilato de amonio.

De manera especialmente preferente serán empleados a título de componente (F) en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, los homopolímeros y los copolímeros a base de ésteres del ácido acrílico, por ejemplo el acrilato de butilo y/o el estireno. Los distribuidores de los pigmentos adecuados, que pueden ser empleados a título de componente (F) en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, son conocidos por el técnico en la materia.

El componente (F) está presente en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, cuando lo esté, en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 5 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 3 % en peso, respectivamente referido al conjunto del material de recubrimiento.

En el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, está presente, en caso dado, a título de componente (G), al menos, un espesante.

En caso dado, está presente el componente (G) en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, con objeto de ajustar la viscosidad del material y, de este modo, con objeto de mejorar, por ejemplo, la aptitud a la elaboración.

Ejemplos de sustancias, que pueden ser empleadas de conformidad con la invención a título de componente (G) son, por ejemplo, las soluciones acuosas a base de metilcelulosa o de celulosa. Estas soluciones acuosas presentan, en general, una concentración comprendida entre un 0,1 y un 10 % en peso. La viscosidad de las soluciones acuosas, que son empleadas a título de espesante, está comprendida, en general, a la temperatura ambiente entre 5000 y 30000 mPas, por ejemplo está comprendida entre 15000 y 25000 mPas. Los espesantes pueden ser aplicados también en sustancia, es decir sin disolvente, en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención.

Cuando el componente (G) sea aplicado en forma de solución acuosa en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, la cantidad de esta solución estará comprendida, en caso que lo éste, entre un 2 y un 20 % en peso, de manera preferente entre un 8 y un 15 % en peso, respectivamente referido al conjunto del material de recubrimiento. Cuando el componente (F) sea aplicado en sustancia, esto se producirá en una cantidad comprendida entre un 0,1 y un 2 % en peso, de manera preferente comprendida entre un 0,2 y un 1,5 % en peso, respectivamente referido al conjunto del material de recubrimiento.

En el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, pueden ser aplicados a título de componentes (H), uno o varios productos, elegidos entre el grupo constituido por los desendurecedores del agua, los

agentes dispersantes, los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los emulsionantes, los agentes para la conservación, los tensioactivos, los desespumantes, los polímeros y las mezclas de los mismos.

Los componentes, que cumplen las tareas citadas en el agente de recubrimiento, de conformidad con la invención, son conocidos por el técnico en la materia y pueden ser adquiridos en el comercio.

5 Ejemplos de los desendurecedores del agua, que actúan, de manera simultánea, como agentes auxiliares de la dispersión, son los fosfonatos y los fosfatos, por ejemplo el polifosfato de sodio.

Ejemplos de los agentes para llevar a cabo el ajuste del valor del pH son los ácidos o las bases orgánicos, acuosos o sólidos, de manera preferente las bases de fuerza media, por ejemplo el NH_3 en solución acuosa.

10 A título de emulsionantes pueden ser empleadas sustancias tensioactivas aniónicas, catiónicas o, de manera preferente, no iónicas. Ejemplos de los emulsionantes catiónicos adecuados son, por ejemplo, las sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, que presenten un resto alquilo, aralquilo o heterocíclico, con 6 hasta 18 átomos de carbono, las sales de alcanolamónio, las sales de piridinio, las sales de imidazolinio, las sales de oxazolinio, las sales de morfolinio, las sales de tiazolinio así como las sales de los óxidos de amina, las sales de quinolinio, las sales de isoquinolinio, las sales de tropilio, las sales de sulfonio y las sales de fosfonio. A modo de ejemplo, pueden citarse el acetato de dodecilamónio o el correspondiente hidrocloreuro, los cloruros o los acetatos de los diversos ésteres del ácido 2-(N,N,N-trimetilamino)etilparafínico, el cloruro de N-cetilpiridinio, el sulfato de N-laurilpiridinio así como el bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamónio, el bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamónio, el cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamónio así como el tensioactivo geminal constituido por el bromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son las sales de los metales alcalinos y de amonio de los sulfatos de alquilo (resto alquilo con 8 hasta 12 átomos de carbono), de los semiésteres del ácido sulfúrico de alcanoles etoxilados (grado de etoxilación: 4 hasta 30, resto alquilo: desde 12 hasta 18 átomos de carbono) y de los alquifenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 hasta 50, resto alquilo: desde 4 hasta 12 átomos de carbono), de los ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: con 12 hasta 18 átomos de carbono), de los ácidos alquilarilsulfónicos (resto alquilo: con 9 hasta 18 átomos de carbono) y de los sulfosuccinatos tales como, por ejemplo, los monoésteres o los diésteres del ácido sulfosuccínico.

En el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, pueden ser empleados tensioactivos, con objeto de aumentar la compatibilidad del material de recubrimiento con las superficies, que deben ser recubiertas y/o con objeto de mejorar la estabilidad al almacenamiento.

30 Los desespumantes, que están presentes en caso dado, son aportados con objeto de evitar una formación de espuma del material de recubrimiento, de conformidad con la invención, a la hora de llevar a cabo la elaboración y/o durante el transporte.

35 El componente (H) está presente en el material de recubrimiento, de conformidad con la invención, en caso que lo esté, en conjunto, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre un 1 y un 30 % en peso, de manera preferente entre un 2 y un 25 % en peso, respectivamente referido al conjunto del material de recubrimiento, de conformidad con la invención.

La cantidad de los componentes A, B y, en caso dado, C, D, E, F, G y/o H, que están presentes en el agente de recubrimiento, de conformidad con la invención, se suman para dar el 100 % en peso.

40 La presente invención se refiere, de igual modo, a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de un agente de recubrimiento, de conformidad con la invención, según el cual son mezclados los componentes (A) y (B) y, en caso dado, (C), (D), (E), (F), (G) y/o (H).

La formación de la mezcla tiene lugar en una forma preferente de realización a una temperatura comprendida entre 5 y 40°C, de manera especialmente preferente comprendida entre 15 y 35°C.

45 De conformidad con la invención, son mezcladas con el material de recubrimiento las partículas fotocatalíticamente activas (componente B) como paso previo a la elaboración, es decir como paso previo al recubrimiento de las superficies, que deben ser recubiertas, con el agente de recubrimiento y no son aplicadas sobre el material de recubrimiento, en primer lugar, después de la aplicación del material de recubrimiento sobre el material, que debe ser recubierto, por ejemplo por medio de una pulverización.

50 En otra forma preferente de realización son mezclado todos los componentes, que están presentes en el material de recubrimiento de conformidad con la invención, excepto las partículas fotocatalíticamente activas y es aplicada a la mezcla de los otros componentes, a título de componente final, la partícula fotocatalíticamente activa, al menos única.

De igual modo, la presente invención se refiere al empleo del material de recubrimiento de conformidad con la invención para llevar a cabo el recubrimiento de materiales metálicos, orgánicos e inorgánicos para aplicaciones de interior y para aplicaciones de exterior para aparatos técnicos.

55 De igual modo, la presente invención se refiere al empleo del material de recubrimiento, de conformidad con la invención, para llevar a cabo el recubrimiento de materiales metálicos, orgánicos e inorgánicos para aplicaciones

de interior y para aplicaciones de exterior en la química de la edificación

La presente invención se refiere al empleo del material de recubrimiento, de conformidad con la invención, en aplicaciones, que presentan efectos degradantes de la suciedad, desodorantes, purificadores del aire, purificadores del agua, antibacterianos, superhidrófilos y/o contra el empañamiento.

5 De manera especial, la presente invención se refiere al empleo del material de recubrimiento, de conformidad con la invención, para llevar a cabo el recubrimiento de materiales elegidos entre el grupo constituido por los materiales de construcción, los materiales para el embalaje, las instalaciones para la purificación del agua y del aire, los papeles pintados para paredes, los materiales sintéticos, las iluminaciones de interior y de exterior, los dispositivos, los artículos de vidrio, los aparatos domésticos, los materiales para los equipos agrícolas, las herramientas, los objetos agrícolas, los artículos de mesa tales como las vajillas y las cuberterías, los productos de baño, los artículos de tocador, los muebles, los filtros, las fundas para máquinas, las fundas para vehículos, los tejados, las cubiertas para tejados, los canalones para rejados, los marcos para ventanas y para puertas, las piezas para automóviles, los vehículos a motor, los vehículos ferroviarios, las aeronaves, las embarcaciones, los recipientes, las bicicletas, las motocicletas, los tableros publicitarios, los indicadores de tráfico, los papeles pintados para paredes, las mamparas protectoras contra el ruido, los invernaderos, los aislantes, las placas reflectantes, las células solares, los calentadores de agua solares, las estatuas, las vallas, las terrazas, los ventiladores, las instalaciones para el acondicionamiento del aire, los bancos, las persianas, los tableros indicadores, los espejos, las lentes, por ejemplo los cristales para gafas, las lentes ópticas, las lentes para aparatos fotográficos, las lentes endoscópicas, las lentes para llevar a cabo la fabricación de semiconductores, los prismas, los cascos, las máscaras, los emblemas, los artículos textiles (telas tejidas y no tejidas), los productos de cuero, los productos de papel, los aparatos para deporte, los instrumentos para la salud, los artículos para la medicina, los contenedores, los tubos, los cables, los productos sanitarios, y similares.

Un objeto especial de la presente invención consiste en el empleo de un material de recubrimiento, de conformidad con la invención, para llevar a cabo el recubrimiento de artículos textiles. En el sentido de la presente invención se entenderá por el concepto de artículos textiles, en el ámbito de la presente invención, las fibras textiles, los productos textiles semiacabados y acabados y los artículos acabados, que son fabricados a partir de los mismos, que comprenden, además de los artículos textiles para la industria de la confección, por ejemplo también alfombras y otros artículos textiles para el hogar así como las estructuras textiles, que sirven para finalidades técnicas. A estos pertenecen, así mismo, estructuras conformadas tales como, por ejemplo, copos, las estructuras en forma lineal tales como las cuerdas, las hebras, los hilos, los cordeles, los cordones, las maromas, los tronzales así como las estructuras corporales tales como, por ejemplo, los fieltros, los tejidos, los tricotados, las telas no tejidas (non-wovens) y las guatas. Los artículos textiles pueden ser de origen natural, por ejemplo, el algodón, la seda, la lana de cachemir, la lana, el cuero, el fieltro o el lino, o de origen sintético, por ejemplo la poliamida, el poliéster, el poliuretano, los poliésteres modificados, los tejidos mixtos de poliéster, los tejidos mixtos de poliamida, el poliacrilonitrilo, la poliolefina, el triacetato, el acetato, el policarbonato, el polipropileno, el cloruro de polivinilo o las microfibras de poliéster. Los artículos textiles en el sentido de la presente invención pueden ser productos orgánicos o bien pueden ser productos inorgánicos tales como, de manera especial, las fibras de vidrio, las fibras de carbono, las fibras metálicas y las telas tejidas de fibra de vidrio. Los artículos textiles, en el sentido de la presente invención, pueden ser empleados en interior o en el exterior. Ejemplos de artículos textiles en interior son los cortinajes, los muebles, las alfombras, los muebles acolchados, las mantelerías, los postigos, los acolchados, los cestos, las bolsas, los sacos, las pasamanerías, los artículos de juguetería, los paños de limpieza, las maletas, los tapices, las fundas para asientos, los colchones, las tapaderas, las fundas para los asientos de retrete, las alfombrillas blandas, las sábanas, los papeles pintados para paredes, las alfombras para corredores y escaleras, las prendas de vestir y los filtros. Ejemplos de artículos textiles en exterior son las marquesinas, los paraguas, las sombrillas, los balones de aire caliente, las lonas impermeables, las capotas de tela, los muebles de jardín, las tiendas de campaña, las banderolas, las colgaduras, los céspedes artificiales, las maromas, las redes, las prendas de vestir deportivas, los pabellones, las banderas, las velas, las prendas de vestir de trabajo, los trajes de neopreno, las fundas de cobertura, las placas, las cubiertas protectoras, las carpas de circo, las fundas para máquinas, las fundas para vehículos, las coberturas para estanques de peces, las fundas para piscinas y los artículos textiles técnicos para aplicaciones en náutica, en medicina, en la industria, en la aeronáutica y para el ocio

Ejemplos:

Ejemplo 1: Obtención de una pintura para paredes I de conformidad con la invención

Tabla 1

Nr.	Ingrediente	Función	Partes en peso
1	Agua	Disolvente	125,0
2	Poliacrilato de amonio 30%	Distribuidor de los pigmentos	3,0

Nr.	Ingrediente	Función	Partes en peso
3	Polifosfato de sodio	Desendurecedor del agua, agente dispersante	4,0
4	Amoníaco (concentrado)	Regulación del valor del pH	2,0
5	Combinación basada en agua constituida por clormetil-1-metilisotiazolonas y por N-/ O-formales ("Parmetol A 26 [®] ", Schülke & Mayr)	Agente para la conservación	3,0
6	Metilcelulosa, 20000 mPa s, solución al 2 %	Agente espesante	130,0
7	Bencina para ensayos (180-2100°C)	Disolvente, agente auxiliar para la formación de película	13,0
8	Éster de diisobutilo de una mezcla de ácidos dicarboxílicos	Disolvente, agente auxiliar para la formación de película	7,0
9	Oleil-E0 ₃₀ -H	Tensioactivo no iónico	10,0
10	Dióxido de titanio rutilo	Pigmento	150,0
11	Carbonato de calcio, aproximadamente 12 µm ("Omyacarb 5 GU [®] ", Omya)	Carga, 90% CaCO ₃	180,0
12	Carbonato de calcio precipitado, partículas primarias de aproximadamente 200 nm ("Social P 2 [®] ", Solvay)	Carga, 100% CaCO ₃	100,0
13	Talco	Carga, 60% SiO ₂ , 30% MgO	50,0
14	Combinación de hidrocarburos líquidos, ácido silícico hidrófugo, copolímeros sintéticos y emulsionantes no iónicos ("Agitan 280 [®] ", Münzing)	Desespumante	3,0
15	al 50 %, 100 nm Ø, aproximadamente 1000 mPas, MFT 20°G ("Acronal 290 D [®] ", BASF AG)	Dispersión acuosa de un polímero	220
	Total		1000,0
	Contenido en materia sólida	Ingredientes sólidos referido al peso total	60%
	PVK	Relación entre el (volumen del pigmento + volumen de la carga) y el (volumen del pigmento + volumen de la carga + volumen de la dispersión)	60%

La tabla 1 indica la composición de la pintura para paredes I.

El fotocatalizador empleado de conformidad con la invención era el TiO₂ en la modificación anatasa en el núcleo, rodeado por SiO₂ poroso a título de envoltura. El diámetro del núcleo estaba comprendido entre 5 y 20 nm, el espesor de la envoltura estaba comprendido entre 1 y 2 nm. La cantidad del Si con relación al conjunto de las partículas fue de un 1,1 % en peso. La porosidad de la envoltura fue de 11,9.

Este fotocatalizador fue aportado a la pintura para paredes a la temperatura ambiente y con una humedad

relativa del aire comprendida entre un 50 y un 60%. Esta pintura para paredes I, de conformidad con la invención, fue aplicada Copn una rasqueta (90 μm) sobre un sustrato de cristal. La concentración del fotocatalizador estaba comprendida entre 1 y 50 g/kg, en el ejemplo presenta era de 43 g/kg. La capa se secó entre 0,5 y 10 horas a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C.

5 De igual modo fueron preparadas pinturas para paredes respectivas agregándose un fotocatalizador estándar (Degussa P25) en lugar del fotocatalizador estratificado de conformidad con la convención.

Por otra parte, también se preparó una pintura para paredes sin aporte de un fotocatalizador.

Ejemplo 2: Ensayo de decoloración.

10 Se determinó la fotoactividad de las pinturas para paredes I preparadas, frente al colorante de las pinturas para paredes por medio de la determinación de la decoloración fotocatalítica con ayuda de mediciones UV-Vis. El tiempo conjunto de realización de II ensayo de la decoloración fotocatalítica de las pinturas para paredes bajo irradiación UV fue de 6 meses. Las pinturas para paredes, preparadas por medio del procedimiento, que ha sido descrito en el ejemplo 1, fueron aplicadas con una rasqueta (90 μm) sobre un sustrato de vidrio y fueron irradiadas durante seis meses con luz UV a la temperatura ambiente. La intensidad de la irradiación UV fue de 1,5 Mw./cm.

15 Se llevaron a cabo ensayos en blanco para la decoloración de las pinturas para paredes bajo irradiación UV con aporte de un fotocatalizador estándar (Degussa P25) en lugar del fotocatalizador estratificado de conformidad con la invención.

Se llevaron a cabo otros ensayos en blanco para la decoloración de las pinturas para paredes bajo irradiación UV sin aporte de un fotocatalizador.

20 Los resultados están representados en la tabla 2.

Tabla 2

Muestra de pinturas para paredes I	Evaluación óptica de la muestra
Muestra en blanco (pintura para paredes I sin catalizador)	Ninguna modificación del color verde
Pintura para paredes I con el catalizador estándar Degussa P25	Tiras blancas claras en el color verde
Pintura para paredes I con el fotocatalizador según la invención de TiO_2 recubierto con SiO_2	Ninguna modificación del color verde

Ejemplo 3: Obtención de una pintura para paredes II de conformidad con la invención

Tabla 3

Nr.	Ingrediente	Función	Cantidad en partes en peso
1	Agua	Disolvente	45,0
2	Hidroxietilcelulosa de elevado peso molecular (2000 mPas de una solución al 1%)	Espesante	0,6
3	Lejía de hidróxido de sodio al 20 %	Regulación del valor del pH	0,3
4	Copolímero constituido por acrilato de butilo y ácido acrílico, disuelto en agua amoníacal, 30%	Distribuidor de los pigmentos	2,4
5	Polifosfato de sodio	Desendurecedor del agua, agente auxiliar de la dispersión	0,3

Nr.	Ingrediente	Función	Cantidad en partes en peso
6	Combinación basada en agua constituida por clormetil-1-metilisotiazolonas y N-/ O-formales ("Parmetol A 26 ^{®n} " Schülke & Mayr)	Agente para la conservación	0,2
7	Mezcla de polisiloxanos destructores de la espuma y de materias sólidas hidrófugas en poliglicol ("Byk 022 ^{®n} ", Byk Chemie)	Desespumante	0,3
8	Dióxido de titanio anatasa, recubierto con SiO₂, de conformidad con la invención	Fotocatalizador	12,0
9	Dióxido de titanio rutilo	Pigmento	10,5
10	Silicato de aluminio muy finamente dividido con un 9,5% de Al como Al ₂ O ₃ y un 8% de Na como Na ₂ O con absorción medio de aceite y grado de blancura muy elevado ("Sipernat P 820 ^{®n} ", Degussa)	Carga, Al ₂ O ₃ 10%, SiO ₂ 80%	6,0
11	Talco ("Westmin 30 E ^{®n} ", Mondo Minerals), 12 µm	Carga, SiO ₂ 60%, MgO 30%	3,0
14	Mica ("Micro Mica W1 ^{®n} ", Norwegian Talc AIS), 3,4 µm	Carga, Al ₂ O ₃ 30%, SiO ₂ 50%, MgO 15%	7,5
15	Carbonato de calcio, de aproximadamente 3 µm ("Omyacarb 2 GU ^{®n} ", Omya)	Carga, CaCO ₃ 100%, partículas pequeñas	9,8
16	Carbonato de calcio, de aproximadamente 12 µm ("Omyacarb 5 GU ^{®n} ", Omya)	Carga, CaCO ₃ 100%, partículas medias	24,8
17	al 50 %, 150 nm Ø, aproximadamente 50 mPas, MFT 4°C ("Acronal DS 6255 ^{®n} ", BASF AG)	Dispersión acuosa de un polímero constituido por éster del ácido acrílico y estireno	27
18	Mezcla de componentes hidrófugos en aceite mineral parafínico, que contiene silicona ("Byk 038 ^{®n} ", Byk Chemie)	Desespumante para pinturas en dispersión	0,3
	Total		150,0

La tabla 3 representa los ingredientes de las pinturas para paredes II.

Ejemplo 4: Ensayo de ensuciamiento con la pintura para paredes II

5 Se midió la fotoactividad de la pintura para paredes II. La pintura para paredes fue aplicada con una rasqueta (125 µm) sobre una lámina de leneta. Al cabo de 24 horas se aplicó por encima, con ayuda de una rasqueta, otra capa con la misma altura de intersticio. La lámina se secó durante 7 días en la cámara climatizada. La pintura para paredes fue activada durante 25 horas bajo irradiación en el dispositivo Suntest (firma Atlas, modelo CPS+, patrón de placa negra 75°C, intensidad de la luz 765 W/m², sin filtro). Se aplicó superficialmente suciedad tal como café, mostaza, lápiz de labios y creta para paredes y se dejó actuar durante 30 minutos. La suciedad se retiró por medio de un paño y, a continuación, se eliminó por enjuagado con agua. La muestra se dejó secar durante 24 horas a la temperatura ambiente y fue irradiada durante 250 horas en el dispositivo Suntest.

Se llevaron a cabo ensayos en blanco para la degradación de suciedades bajo irradiación UV con aporte de un catalizador estándar (Degussa P25) en lugar del catalizador estratificado de conformidad con la invención.

15 Se llevaron a cabo otros ensayos para la degradación de las suciedades bajo irradiación UV sin aporte de un fotocatalizador. Los resultados están representados en la tabla 4.

Tabla 4

Muestra de pintura para paredes II	Propiedades de autolimpieza (% de degradación)			
	Mostaza	Café	Lápiz de labios	Creta para paredes
Muestra en blanco (pintura para paredes II sin catalizador)	La suciedad permanece inalterada sobre la superficie			
Pintura para paredes II con fotocatalizador estándar Degussa P25	>60%	>60%	>20%	>10%
Pintura para paredes II con fotocatalizador, de conformidad con la invención, de TiO ₂ recubierto con SiO ₂	>90%	>90%	>95%	>30%

Ejemplo 5: Ensayo de entizado

5 Se determinó el entizado de la pintura para paredes II por medio del método Kempf. Para llevar a cabo el hinchamiento de la capa de gelatina se dispuso papel fotográfico delgado con una superficie brillante durante 4 minutos en una cápsula con agua y, a continuación se secó con papel de filtro, que no desprende fibras. El papel fotográfico se aplicó con la capa de gelatina sobre la pintura que debe ser ensayada. Se aplicó sobre el papel un dispositivo con troquel y la pintura de la muestra, cubierta, se sometió sobre una superficie de 40 mm de diámetro a la sollicitación de una fuerza de 250 N (3 x pasadas). A continuación se retiró el dispositivo de troquel y el papel fotográfico fue levantado de la pintura y secado. Las muestras fueron irradiadas en un dispositivo Suntest (firma Atlas, modelo CPS+, patrón de placa negra 75°C, intensidad de la luz 765 W/m², sin filtro) durante un periodo conjunto de tiempo de 214 horas.. El grado de entizado fue evaluado a simple vista.

10 El grado de entizado fue evaluado de conformidad con la siguiente escala de desentizado:

0	=	6% de las partículas del pigmento sobre el papel fotográfico
1	=	17 % de las partículas del pigmento sobre el papel fotográfico
2	=	23 % de las partículas del pigmento sobre el papel fotográfico
3	=	30% de las partículas del pigmento sobre el papel fotográfico
4	=	54 % de las partículas del pigmento sobre el papel fotográfico
5	=	74 % de las partículas del pigmento sobre el papel fotográfico.

15 Se llevaron a cabo ensayos en blanco para la degradación de los polímeros bajo irradiación UV con aporte de un fotocatalizador estándar (Degussa P25) en lugar de fotocatalizador estratificado de conformidad con la invención.

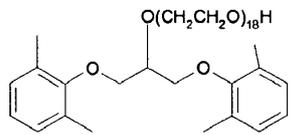
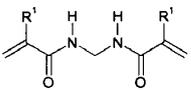
Se llevaron a cabo otros ensayos en blanco para la degradación de los productos orgánicos bajo irradiación UV sin aporte de un fotocatalizador. Los resultados están indicados en la tabla 5.

Tabla 5

Muestra de pintura para paredes II	Grado de entizado
Muestra en blanco (sin catalizador)	0
Pintura para paredes II con fotocatalizador estándar Degussa P25	3
Pintura para paredes II con fotocatalizador, de conformidad con la invención, de TiO ₂ recubierto	0

Muestra de pintura para paredes II	Grado de entizado
con SiO ₂	

Ejemplo 6: Obtención de un recubrimiento de conformidad con la invención para artículos textiles I**Tabla 6 Obtención de recubrimiento I para artículos textiles**

Nr.	Ingrediente	Función	Cantidad en partes en peso
1	Agua	Disolvente	153
2		Emulsionante	2
3	51 % en peso de un producto de reacción de diisocianato de hexametiló con n-C ₁₈ H ₃₇ (OCH ₂ CH ₂) ₁₅ OH en isopropanol / agua (partes en volumen 2:3)	Desespumante	3
4	Amoniaco (25%)	Regulación del valor del pH	2
5	Copolímero en emulsión estadístico de (en partes en peso): acrilato de etilo 70, acrilato de butilo 15, acrilonitrilo 10, acrilamida 2,6, metilolacrilamida 1,9, respectivamente referido al conjunto de la materia sólida, diámetro medio de partícula (promedio en peso) 180 nm, determinado por medio del Coulter Counter, T _g = 9 °G, peso molecular = 5000, contenido en materia sólida 51 %	Dispersión de acrilato	800
6	Dióxido de titanio	Pigmento/fotocatalizador	28
7		Espesante	12
	Agente espesante sintético constituido por copolímeros de 85 hasta 95 % en peso de ácido acrílico, de 4 hasta 14 % en peso de acrilamida y de 0,01 hasta un máximo de un 1 % en peso del derivado de la (met)acrilamida con pesos moleculares situados en el intervalo comprendido entre 100.000 y 2.000.000 g/mol, en los que los restos R ¹ pueden ser iguales o diferentes y pueden significar metilo o hidrógeno		
	Total		1000

5 El fotocatalizador empleado, de conformidad con la invención, era el TiO₂ en la modificación anatasa en el núcleo, rodeado por SiO₂ poroso a título de envoltura. El diámetro del núcleo estaba comprendido entre 20 y 30 nm, el espesor de la envoltura estaba comprendido entre 1 y 2 nm. La cantidad de Si, referido al conjunto de la partícula, fue de un 0,9 % en peso.

10 El fotocatalizador se aplicó al material de recubrimiento (bajo agitación durante 20 minutos en el Ultraturax a 1500 rpm) y fue aplicado con una cuchilla sobre un artículo textil (cuerpo de algodón). El espesor del recubrimiento

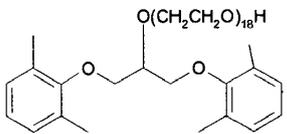
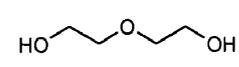
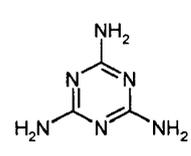
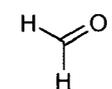
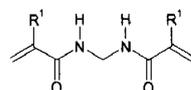
fue de 0,3 mm. La capa se secó durante 2 minutos a 100°C y se fijó durante 2 minutos a 150°C.

Se llevaron a cabo ensayos en blanco con aporte de un fotocatalizador estándar (Degussa P25).

Se llevaron a cabo otros ensayos en blanco sin fotocatalizador con aporte de un pigmento de dióxido de titanio en la modificación rutilo.

5 **Ejemplo 7: Obtención de un recubrimiento de conformidad con la invención para artículos textiles II**
[0097]

Tabla 7 Obtención de un recubrimiento para artículos textiles II

Nr.	Ingrediente	Función	Cantidad en partes en peso
1	Agua	Disolvente	128
2		Emulsionante	2
3	Al(OH) ₃ , Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃ , Al ₂ O ₃	80
4	Amoníaco (25%)	Regulación del valor del pH	2
5	Copolímero en emulsión estadístico de (en partes en peso): acrilato de etilo 70, acrilato de butilo 15, acrilonitrilo 10, acrilamida 2,6, metilolacrilamida 1,9, respectivamente referido al conjunto de la materia sólida, diámetro medio de partícula (promedio en peso) 180 nm, determinado por medio del Coulter Counter, Tg = 9 °G, peso molecular = 5000. Contenido en materia sólida 51 % en peso	Dispersión de acrilato	700
6	Dióxido de titanio	Pigmento/fotocatalizador	40
7	Polímero a base de:	Fijación	5
			
			
			
8		Espesante	8

Nr.	Ingrediente	Función	Cantidad en partes en peso
	Agente espesante sintético, constituido por copolímeros de 85 hasta 95 % en peso de ácido acrílico, 4 hasta 14 % en peso de acrilamida y 0,01 hasta un máximo de un 1 % en peso del derivado de la (met)acrilamida con pesos moleculares situados en el intervalo comprendido entre 100.000 y 2.000.000 g/mol, en los que los restos R ¹ pueden ser iguales o diferentes y pueden significar metilo o hidrógeno.		
9	4-(Octadecilamino)-4-oxo-2-sulfonatobutirato disódico, solución acuosa, contenido en materia sólida 40 % en peso.	Agente acidificante	2
10	Estearato de amonio	Agente acidificante	33
	Total		1000

5 El fotocatalizador empleado, de conformidad con la invención, era el TiO₂ en la modificación anatasa en el núcleo, rodeado por SiO₂ poroso a título de envoltura. El diámetro del núcleo estaba comprendido entre 20 y 30 nm, el espesor de la envoltura estaba comprendido entre 1 y 2 nm. La cantidad de Si, referido al conjunto de la partícula, fue de un 0,8 % en peso.

El fotocatalizador fue aportado al material de recubrimiento (bajo agitación durante 20 minutos en el Ultraturrax a 1500 rpm) y se aplicó con una cuchilla sobre un artículo textil (cuerpo de algodón). El espesor del recubrimiento fue de 1,0 mm. La capa se secó durante 3 minutos a 110°C y durante 5 minutos a 150°C.

Se llevaron a cabo ensayos en blanco con aporte de un fotocatalizador estándar (Degussa P25).

10 Se llevaron a cabo otros ensayos en blanco son fotocatalizador con aporte de un pigmento de dióxido de titanio en la modificación rutilo.

Ejemplo 9: Fotoactividad de las superficies recubiertas de los artículos textiles

15 Se determinaron las fotoactividades de los recubrimientos de artículos textiles I y II de conformidad con la invención por medio de la decoloración de una solución de azul de metileno. Se aplicaron 10 µL de soluciones de azul de metileno con concentraciones de 10, de 25 y de 100 µmol/L sobre las superficies recubiertas del artículo textil. El artículo textil, recubierto de este modo, fue irradiado respectivamente con luz UV (intensidad de la luz 1,5 mW/cm²). Se observó a través del tiempo la decoloración del colorante constituido por el azul de metileno.

Se llevaron a cabo ensayos en blanco para la decoloración del azul de metileno bajo irradiación UV con aporte de un fotocatalizador estándar (Degussa P25).

20 Se llevaron a cabo otros ensayos en blanco para la decoloración del azul de metileno bajo irradiación UV sin fotocatalizador con aporte de un pigmento de dióxido de titanio en la modificación rutilo.

Muestra del artículo textil	Tiempo necesario hasta la decoloración completa		
	10 µmol/L	25 mol/L	100 µmol/L
	Solución de MB	Solución de MB	Solución de MB
Muestra en blanco (recubrimiento II para artículos textiles sin fotocatalizador)	5 Días	10 Días	No se decolora por completo
Recubrimiento II para artículos textiles con catalizador estándar Degussa P25	1 Hora	5 Horas	No se decolora por completo
Recubrimiento II para artículos textiles con fotocatalizador de conformidad con la invención de TiO ₂ recubierto con SiO ₂	1 Hora	3 Horas	6 Semanas

Muestra del artículo textil	Tiempo necesario hasta la decoloración completa		
	10 $\mu\text{mol/L}$	25 mol/L	100 $\mu\text{mol/L}$
	Solución de MB	Solución de MB	Solución de MB
Recubrimiento I para artículos textiles con fotocatalizador de conformidad con la invención de TiO_2 recubierto con SiO_2	7 Horas	3 Días	9 Semanas

REIVINDICACIONES

- 1.- Material de recubrimiento, que comprende
- (A) al menos un agente aglutinante a título de componente (A) y
- 5 (B) al menos una partícula fotocatalíticamente activa, que comprende un núcleo no poroso, que contiene, al menos, un óxido metálico o un óxido semimetálico, con un diámetro comprendido entre 0,1 nm y 1 μm y, al menos, una envoltura porosa, que rodea al núcleo, al menos en parte, que contiene, al menos, otro óxido metálico u otro óxido semimetálico con un espesor medio de capa comprendido entre 0,1 y 10 nm, a título de componente (B).
- 10 2.- Material de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente (A) es elegido entre el grupo constituido por dispersiones de materiales sintéticos basadas en agua y/o en disolventes orgánicos, a base de sistemas reticulantes no polímeros, de acrilatos, de caprolactama, de vinilcaprolactama, de N-vinilformamida, de ésteres de acrilato, de estireno / ésteres de acrilato y de acetatos de vinilo, de poliuretanos, de resinas epoxi, de resinas alquídicas y de mezclas de los mismos.
- 15 3.- Material de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el componente (B) presenta un núcleo constituido por TiO_2 y una envoltura constituida por SiO_2 .
- 15 4.- Material de recubrimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el TiO_2 está presente de manera esencial en la modificación anatasa.
- 20 5.- Material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** a título de componente (C) contiene, al menos, un pigmento elegido entre el grupo que está constituido por el dióxido de titanio, el sulfato de bario, el óxido de cinc, los pigmentos de color, el hollín, el amarillo de cinc, el verde de cinc, el azul ultramarino, los pigmentos luminiscentes o fluorescentes, o los pigmentos azóicos, de isoindolinona y de isoindolina, de ftalocianina, de quinacridona, de perinona, de perileno, de antraquinona, de dicetopirrololpirrol, de tioindigo, de dioxazina, de trifenilmetano, de quinoftalona y las mezclas de los mismos.
- 25 6.- Material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el componente (B) es activo frente a las impurezas y no es activo frente a los materiales de la matriz.
- 25 7.- Procedimiento para llevar a cabo la obtención de un agente de recubrimientos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se mezclan los componentes (A) y (B).
- 30 8.- Empleo de un material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 para llevar a cabo el recubrimiento de materiales metálicos, orgánicos e inorgánicos para aplicaciones en interior y para aplicaciones en exterior en la química de la edificación.
- 30 9.- Empleo de un material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 para llevar a cabo el recubrimiento de artículos textiles.
- 30 10.- Empleo de un material de recubrimientos según una de las reivindicaciones 1 a 6 para llevar a cabo el recubrimiento de materiales metálicos, orgánicos e inorgánicos para aplicaciones en interior y para aplicaciones en exterior para aparatos técnicos.
- 35 11.- Empleo de un material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 en aplicaciones que presentan efectos degradantes de la suciedad, desodorantes, purificadores del aire, purificadores del agua, antibacterianos, superhidrófilos y/o contra el empañamiento.