



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 363 407**

51) Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**B32B 27/18** (2006.01)

**C08L 33/12** (2006.01)

**C09D 133/12** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96) Número de solicitud europea: **08801580 .5**

96) Fecha de presentación : **14.08.2008**

97) Número de publicación de la solicitud: **2180996**

97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54) Título: **Película con superficie fotocatalíticamente activa.**

30) Prioridad: **22.08.2007 DE 10 2007 039 590**

45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.08.2011**

45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.08.2011**

73) Titular/es: **RENOLIT SE**  
**Horchheimer Strasse 50**  
**67547 Worms, DE**

72) Inventor/es: **Heukelbach, Dirk y**  
**Thinnes, Klaus**

74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 363 407 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

Película con superficie fotocatalíticamente activa

La presente invención se refiere a películas con una superficie fotocatalíticamente activa y a su uso.

5 Desde hace muchos años, las películas encuentran aplicaciones también en exteriores. Por una parte, las películas encuentran aplicación, como tales, p. ej., como lonas, toldos, láminas para piscinas o persianas y, por otra parte, se emplean como revestimiento de perfiles o planchas para ventanas, puertas, persianas, contraventanas, elementos de fachada y otros elementos de construcción.

10 Las primeras ventanas a base de perfiles de poli(cloruro de vinilo) (PVC) duro se introdujeron en el mercado hace casi 50 años. Los perfiles de PVC tienen grandes ventajas en relación con la sencilla capacidad de fabricación mediante extrusión, bajos costes y buenas propiedades de uso. La proporción de ventanas de PVC asciende en Alemania a más del 50%, en Europa se encuentra algo por debajo de dicho porcentaje.

15 Es conocido aplicar sobre la superficie de objetos tales como, p. ej., perfiles de ventanas, puertas, estanterías, carcasas de material sintético, madera, materiales de madera, metales o materiales similares una película superficial de color o provista de motivos, con el fin de proteger de esta manera, por una parte, la superficie de los objetos frente a influencias nocivas, por ejemplo una decoloración por parte de la luz u otra influencia climatológica o frente a influencias mecánicas y, por otra parte, para configurar de forma más atractiva a la superficie. Por ejemplo, mediante un forrado de la superficie con una película provista de motivos se puede crear el efecto de una madera valiosa, también cuando en realidad se haya utilizado un material de partida el cual, en virtud de su naturaleza, estructura, superficie o color no fuese adecuado.

20 Películas superficiales de este tipo deben cumplir los más diversos requisitos. Así, ofrecen una protección mecánica, protección frente a ataques de agentes de todo tipo, p. ej. agua y humedad, en el caso de aplicaciones al aire libre, protección frente al clima y la luz.

25 En los últimos años se ha alcanzado en otros sectores tales como el vidrio o la cerámica otra mejora de la superficie, debido a que la superficie pudo ser provista, por medio de una estructuración precisa, de un efecto de autolimpieza, denominado también efecto loto. Basándose en la superficie encontrada en las plantas de loto, se aplican en este caso estructuras que, cooperando con la tensión superficial, impiden una humectación de la superficie con agua. Con ello, en el caso de lluvia o aclarado con agua, la superficie se limpia de todas las partículas adheridas y siempre o, al menos durante mucho más tiempo, tiene un aspecto limpio.

30 En relación con vidrios, cerámica, pero también pinturas para fachadas o enlucidos, este principio es absolutamente eficaz. Sin embargo, fracasaron intentos de una transferencia sobre las películas de forrado para ventanas. Ya después de un breve tiempo de solicitación, se destruyen en la práctica las estructuras superficiales en el material sintético.

35 Otro planteamiento para la creación de superficies de autolimpieza se basa en el empleo de la fotocatalisis, con la cual, en el caso de tejas o componentes a base de cemento, se elimina, o al menos se difumina la suciedad superficial mediante reacción química, iniciada por la luz solar y un catalizador adecuado. El catalizador más habitual es dióxido de titanio.

40 También este planteamiento fracasa en el caso de las películas de forrado habituales a base de poli(cloruro de vinilo) (PVC – siglas en inglés), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS – siglas en inglés) y materiales habituales similares, dado que éstos se despolimerizan mediante el ataque fotoquímico y, con ello, p. ej. amarillean, se vuelven quebradizos o rasgan. En el caso del empleo, ampliamente extendido, de dióxido de titanio en calidad de pigmento de color en materiales sintéticos se efectúa, por este motivo, un revestimiento con compuestos de silicio y aluminio, con el fin de evitar, en el caso de aplicaciones al aire libre, el ataque al material sintético.

45 Los requisitos establecidos a películas que deben adecuarse para el forrado de perfiles de ventanas y otras partes expuestas a la intemperie, son elevados. En particular, las influencias atmosféricas tales como un fuerte calentamiento a la luz del sol, irradiación UV, así como cambios de temperatura y humedad solicitan fuertemente a las películas. A pesar de ello deben de conservar un aspecto irreprochable a lo largo de decenios, deben poder ser unidos de manera fiable con los perfiles de PVC, o también de madera, metal u otros materiales sintéticos tales como poliolefinas y ABS, y deben resistir de forma duradera solicitaciones mecánicas, p. ej. ser resistentes a los arañazos.

Existe la misión de equipar películas de este tipo con una superficie autolimpiadora.

Sorprendentemente, se encontró ahora que es posible proporcionar películas de múltiples capas con una capa superficial fotocatalíticamente activa, cuando el fotocatalizador se incorpora en una película o en una capa de película a base de polímeros de metacrilato.

- 5 El problema anterior se resuelve, por lo tanto, mediante una película que comprende una capa de sustrato susceptible de ser unida con un perfil, una capa de bloqueo y una capa superficial basada en un polimetacrilato, conteniendo la capa la superficial 0,1 a 15% en peso de un fotocatalizador, referido al peso total de la capa.

10 La expresión “basada en” significa, en el marco de la presente invención, con relación a la composición de películas o capas de películas, que la película o capa de película mencionada se compone esencialmente del polímero mencionado o de la mezcla de polímeros mencionada, pudiendo estar añadidos aditivos habituales, materiales de carga, etc. en las cantidades en cada caso conocidas y en una proporción secundaria de hasta 50% en peso, por norma general no más de 20% en peso y, en particular, no más de 10% en peso de otros polímeros. Especialmente, (aparte de, p. ej., impurezas condicionadas por la fabricación) no están contenidos en absoluto otros polímeros.

15 En la medida en que no se indique otra cosa, el término polímero comprende homopolímeros y copolímeros, así como mezclas a base de dos o más polímeros. Por norma general, los polímeros presentan una masa molar de al menos 10.000, típicamente de algunas decenas de miles hasta algunas centenas de miles g/mol. En el caso de los copolímeros puede tratarse, p. ej., de copolímeros de bloques así como de injerto estadísticos y alternantes.

20 El término “película” designa en el marco de la presente invención estructuras planas, cuya anchura y longitud supera en un múltiplo el grosor. El grosor supone, por norma general, por debajo de un milímetro hasta unos pocos micrómetros.

25 En la medida en que no se indique nada especial, una película puede ser de una capa o de múltiples capas, p. ej. de dos, tres o cuatro capas. Las capas individuales o estratos pueden estar hechos mediante calandrado, extrusión, coextrusión, revestimiento por extrusión y/o mediante distintos procedimientos de laminación tales como pegado, termofusión o similares. La unión tiene lugar durante la estratificación a lo largo de toda o esencialmente toda la superficie.

30 Con el término “perfil” se entiende, en el marco de la presente invención, un componente constructivo tal como, p. ej., un perfil de ventana, marco de puerta, elemento de cerca, barandilla, carcasa, elemento de pared, mueble, etc. Los perfiles se basan preferiblemente en PVC pero también pueden basarse en otros materiales sintéticos o pueden consistir en madera, metal o en dos o más de los materiales mencionados. Así, en el caso de perfiles de ventanas, el aluminio y/o PVC es un material típico.

La película de acuerdo con la invención debe poder forrarse sobre perfiles de este tipo según procedimientos en sí habituales. Esto establece los requisitos a las propiedades mecánicas de la película y determina también los posibles materiales para la capa de la película más inferior, a unir con el perfil.

35 La película de acuerdo con la invención presenta al menos tres capas, una primera capa susceptible de ser unida con el perfil, que se designa capa sustrato, una capa superior, que forma la superficie externa de la película, y una capa intermedia que se designa capa de bloqueo. Pueden agregarse otras capas, asumiendo la función de una capa dos estratos o bien teniendo la o las otras capas funciones propias.

40 Además, se ha comprobado que las películas de acuerdo con la invención pueden utilizarse también, de manera en sí ventajosa, p. ej. como lonas. Así, lonas para camiones, toldos, lonas para tiendas de campaña y muchas lonas para aplicaciones al aire libre se pueden proveer de una función de autolimpieza. En este caso, la capa de sustrato asume las propiedades de soporte, es decir, asegura que se cumplan los requisitos mecánicos. Alternativamente, también puede estar prevista una capa de soporte adicional.

45 La capa de sustrato se elige de acuerdo con la invención en el caso de películas para forrado de manera que se pueda unir con el perfil en los procedimientos de forrado habituales. En función del material del perfil, se adecuan para ello, por naturaleza, diferentes polímeros. En el caso de perfiles de material sintético, la capa de sustrato contiene, en una forma de realización preferida, el mismo material sintético que el perfil.

Para perfiles que se basan en PVC, se adecuan particularmente capas de sustrato que se basan en PVC, acrilatos, polímeros de estireno, terpolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno o

poliolefinas. La capa de sustrato asume las funciones decorativas de la película de forrado y, por lo tanto, por norma general está pigmentada y/o estampada.

5 El grosor de la capa de sustrato se encuentra, por norma general, en el intervalo de 25 a 1000 µm, preferiblemente de 60 a 1000 µm. La capa de sustrato puede contener, junto a los pigmentos, también aditivos, materiales de carga, etc. habituales.

10 Son bien adecuadas, por ejemplo, capas de sustrato a base de PVC con un valor k en el intervalo de 60 a 90, o también mezclas de poli(cloruros de vinilo) de este tipo. Típicamente, se mezclan 65 a 100 partes de PVC con 35 a 0 partes de plastificante, y por cada 100 partes de esta mezcla se agregan 1 a 5 partes de estabilizador y/o 0,1 a 1,5 partes de agente deslizante. Para la pigmentación se aportan por mezcladura 1,0 a 15 partes en peso de pigmento o mezcla de pigmentos. Una receta típica es:

PVC (p. ej. valor k 65)	65 a 100 partes
Plastificante (p. ej. ftalato)	35 a 0 partes
Estabilizador (p. ej. Ba/Zn, Ca/Zn, Sn)	2 partes
Agente deslizante (p. ej. derivado de ácido graso)	0,7 partes

15 Pigmentos 1 a 15 partes

Son asimismo bien adecuadas capas de sustrato a base de acrilato, por ejemplo a base de una mezcla de poli(metacrilato de metilo) y poli(acrilato de butilo). En este caso se emplean típicamente, por cada 100 partes de polímero, 1 parte de antioxidantes y/o 1 parte de agente deslizante, así como 1 a 15 partes de pigmento o mezcla de pigmentos. Una receta típica es:

20 Mezcla de PMMA/PBA	95 partes
PMMA (peso molecular 80.000-200.000 g/mol)	5 partes
Antioxidantes	1 parte
Agente deslizante	1 parte
Pigmentos	1 a 15 partes

25 La capa de bloqueo se basa preferiblemente en un polimetacrilato. En calidad de polimetacrilato se adecuan, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) y otros polimetacrilatos, así como, en particular, mezclas de diferentes polimetacrilatos y/o copolímeros de metacrilato.

30 Preferiblemente, la capa de bloqueo contiene una o varias sustancias absorbentes de radiación UV tal como una pigmentación con absorbentes de UV orgánicos, ZnO finamente dividido y revestido, SiO<sub>2</sub>. Además, pueden estar contenidos aditivos tales como, p. ej., humectantes de pigmentos, agentes de igualación y/o materiales de carga. Una receta típica es:

PMMA (p. ej., peso molecular 300.000 g/mol)	75 partes
PMMA (p. ej., peso molecular 80.000 g/mol)	25 partes
Antioxidantes	1,5 partes
35 Absorbente de UV (orgánico)	1 parte
Absorbente de UV (inorgánico)	3,5 partes.

Esta capa de bloqueo se puede aplicar en forma de barniz, por ejemplo PMMA al 25% en peso, disuelto en una mezcla de acetato de etilo/metil-etil-cetona/acetato de butilo.

40 El espesor de la capa de bloqueo está dimensionado de manera que la energía entregada por el fotocatalizador a la capa superficial, al igual que la radiación UV de la luz solar no accede a la capa de sustrato situada por debajo. Con

ello, ésta se puede proteger de manera efectiva y puede adaptarse en el material a los requisitos mecánico-técnicos y decorativos. Se han acreditado grosores de 1 a 50 µm.

5 La capa superficial se basa en polimetacrilato y contiene el fotocatalizador. El grosor se encuentra típicamente en el intervalo de 10 a 50 µm. Junto al fotocatalizador también pueden estar contenidos aditivos habituales, absorbentes de UV, materiales de carga, etc., por ejemplo 0,1 a 2,0% en peso de ZnO revestido o no revestido y/o 0,1 a 5,0% en peso de SiO<sub>2</sub>. En caso deseado, también pueden estar contenidos pigmentos y/o colorantes. Una receta típica para la capa superficial es:

	PMMA (p. ej., peso molecular 300.000 g/mol)	80 partes
	PMMA (p. ej., peso molecular 80.000 g/mol)	20 partes
10	Fotocatalizador (dióxido de titanio)	3,5 partes
	Antioxidantes	1,5 partes

Esta capa se puede aplicar bien en forma de barniz, por ejemplo PMMA al 20% en peso disuelto en una mezcla de acetato de etilo/metil-etil-cetona/acetato de butilo.

15 En otra forma de realización, la capa superficial puede estar configurada por su parte con varias capas, p. ej. con dos capas, estando presente una capa superior con un contenido en fotocatalizador mayor y una capa situada por debajo con un contenido en fotocatalizador menor.

20 En este caso, una capa superior puede consistir, p. ej., en 100 partes de PMMA con un peso molecular de 80.000 g/mol y 10 partes de fotocatalizador. Una capa de este tipo se puede aplicar bien en forma de barniz, por ejemplo PMMA al 30% en peso disuelto en una mezcla de acetato de etilo/metil-etil-cetona/acetato de butilo. En una capa de este tipo también puede estar previsto un aditivo despolimerizante, con el fin de aumentar la actividad fotocatalítica mediante una liberación más rápida de partículas del catalizador.

El fotocatalizador es excitado por la radiación solar e inicia entonces la descomposición de impurezas adheridas o bien la formación de radicales a base de agua y oxígeno del aire que, a su vez, inician la descomposición de impurezas adheridas.

25 En calidad de fotocatalizador se adecua, en particular, dióxido de titanio finamente dividido, es decir dióxido de titanio en la modificación de rutilo o de anatasa con tamaños de partículas en el intervalo de 1 a 100 nm, preferiblemente de 10 nm a 100 nm. Naturalmente, el dióxido de titanio no puede estar provisto de un revestimiento (coating) que bloquee la actividad fotocatalítica, tratándose particularmente de dióxido de titanio no revestido. También es posible utilizar mezclas de diferentes fotocatalizadores.

30 Posibles decoloraciones por parte del fotocatalizador u otros componentes se pueden corregir de manera en sí conocida tal como mediante la adición de pigmentos.

La capa de sustrato y/o de bloqueo puede consistir asimismo en dos o más capas diferentes. Así, p. ej., la capa de bloqueo puede consistir en dos capas, siendo distintas las composiciones de las capas y, con ello, se optimiza la adherencia con la capa, en cada caso contigua.

35 Las películas de forrado de acuerdo con la invención son resistentes a la intemperie, es decir tampoco bajo la acción de la radiación UV, temperaturas altas y bajas así como humedad y agua muestran variaciones esenciales de las propiedades. Las películas presentan típicamente las siguientes propiedades.

Grosor (norma DIN EN ISO 2286-3, troquel de presión, diámetro 10 mm con superficie plana lisa, presión de 50 kPa, medición a través de estampación)	200 µm
Tensión a la rotura (norma DIN EN IO 527-3)	>15 MPa, preferiblemente > 20 MPa
Alargamiento a la rotura (norma DIN EN IO 527-3)	>10%, preferiblemente > 100%
Estabilidad dimensional (norma DIN 53377, 15 min/100°C)	Modificación < 4%, preferiblemente < 2%
Resistencia a la intemperie (norma EN 513- Procedimiento 1, escala de grises conforme a la norma ISO 105 – A03)	Variación del color ≤ escala de grises 4 a una radiación de 8 GJ /m <sup>2</sup> conforme al requisito RAL GZ 716/1 parte 7
Resistencia a la humedad (norma DIN 50017 KFW)	Variación del color ≤ escala de grises 3
Solidez al frotamiento (norma ISO 105 – X 12)	Nota 5

5 La producción de las películas de acuerdo con la invención tiene lugar de manera en sí conocida. La capa de sustrato puede producirse, p. ej., mediante calandrado o extrusión. Las otras capas pueden aplicarse mediante tamizado, mediante coextrusión, revestimiento por extrusión, mediante laminación o estampación. Es posible coextrudir dos capas y unir la tercera y demás capas mediante estampación, laminación.

En una primera variante preferida, todas las capas se coextruden.

En otra variante preferida, se coextruden la capa de sustrato y la de bloqueo y la capa superficial se aplica mediante barnizado o revestimiento por extrusión.

10 En una tercera forma de realización preferida, la capa de sustrato se calandra o extrude y la capa de bloqueo así como la capa superficial se aplican mediante barnizado.

15 Se prefiere que a continuación de la producción de la película se liberen las partículas de fotocatalizador en su superficie. Esto puede tener lugar por distintos procedimientos, en si conocidos, para el tratamiento superficial de películas, p. ej. irradiación UV, radiación de electrones, tratamiento corona, tratamiento a la llama, tratamiento al plasma, o procedimientos mecánicos, con arranques de virutas, para el tratamiento de superficies tales como chorreado con arena, amolado, etc. Mediante este tratamiento, el efecto catalítico se hace efectivo más rápidamente, dado que las partículas liberadas se presentan directamente en la superficie y, por consiguiente, se encuentran en contacto con las impurezas a eliminar.

20 En la forma de realización con una capa superficial de dos capas es ventajoso que, debido al contenido mayor en fotocatalizador, pueda renunciarse en la capa superior a un tratamiento de este tipo.

25 Las películas de acuerdo con la invención proporcionan, después del forrado sobre perfiles, componentes con una superficie de autolimpieza. Por lo tanto, la invención se refiere también al uso de láminas para la producción de componentes con una superficie de autolimpieza, que comprende una capa de sustrato susceptible de ser unida con un perfil, una capa de bloqueo y una capa superficial basada en un polimetacrilato, en donde la capa superficial contiene 0,1 a 15% en peso de un fotocatalizador, referido al peso total de la capa.

Esto es de gran ventaja para componentes tales como ventanas, cercas, etc., en las que la limpieza es a menudo laboriosa y, en el caso de ventanas, también en parte propensa a accidentes. Los componentes producidos de acuerdo con la invención tienen la propiedad de descomponer o difuminar impurezas adheridas por la luz del sol

incidente, de manera que es necesaria una limpieza con mucha menor frecuencia o puede renunciarse por completo a ella. Las ventajas conocidas de películas de forrado tales como resistencia al rayado, aspecto decorativo, etc. se mantienen por completo.

5 El proceso de forrado como tal es conocido por el experto en la materia. Habitualmente, el perfil y la película se aportan de forma continua a un dispositivo que une a ambos mediante un pegamento. Tanto la película como el perfil pueden eventualmente ser limpiados con anterioridad, ser sometidos a un tratamiento corona y/o ser calentados. Como pegamento se emplean actualmente, la mayoría de las veces, pegamentos por fusión, p. ej. pegamentos de poliuretano reactivos. Después de la aplicación del pegamento, se presiona la lámina y el perfil, obteniéndose el estratificado. Éste puede ser atemperado eventualmente todavía o puede ser tratado posteriormente de otro modo.

10 Como ya se ha mencionado, las películas de acuerdo con la invención se adecuan también, sin embargo, para otros fines.

Así, a partir de ellas pueden fabricarse lonas, p. ej. para camiones, toldos o tiendas de campaña. En este caso, la capa de sustrato no se adapta a un proceso de forrado, sino a las propiedades mecánicas necesarias de las lonas. Resulta una lona ventajosa, ya que es de autolimpieza.

15 Otra aplicación son películas para la construcción de piscinas. En el caso de esta aplicación, se puede reducir claramente el coste de la limpieza. Aquí es importante que la capa de sustrato garantice tanto la estanqueidad al agua así como, de nuevo, las propiedades mecánicas.

Los siguientes Ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención, pero sin limitarla a las formas de realización concretas descritas. En la medida en que no se indique otra cosa, todos los datos se refieren a % o partes en peso.

20 **Ejemplo 1**

Se fabricó una película con las siguientes tres capas:

Capa de sustrato:

	S-PVC	80 partes
	Plastificante	20 partes
25	Estabilizador Ba/Zn líquido	2,1 partes
	Dióxido de titanio, tipo rutilo, revestido	12 partes

La composición se calandra para formar una película con un espesor de capa de 80 µm.

Capa de bloqueo:

	PMMA (peso molecular 300.000 g/mol)	15 partes
30	Acetato de etilo	37 partes
	2-butanona	37 partes
	Acetato de butilo	11 partes
	Absorbente de UV orgánico	0,6 partes
	ZnO, tipo nano revestido	0,5 partes,
35	SiO <sub>2</sub>	0,5 partes

La capa se aplica sobre la capa de sustrato mediante aplicación de barniz en forma de disolución con rasqueta, anchura de rendija 30 µm. El espesor de capa después del secado asciende a 3 - 5 µm.

Capa superficial:

	PMMA (peso molecular 80.000 g/mol)	25 partes
	Acetato de etilo	30 partes
	2-butanona	30 partes
5	Acetato de butilo	15 partes
	TiO <sub>2</sub> tipo anatasa nano	1,0 partes
	ZnO, tipo nano no revestido	0,5 partes,
	SiO <sub>2</sub>	0,5 partes

10 La capa se aplica mediante aplicación de barniz en forma de disolución con rasqueta, anchura de rendija 30 µm, sobre la capa de bloqueo. El espesor de capa después del secado asciende a 5 - 7 µm.

Después del secado de la capa superficial, la película se trató en la capa superficial con una descarga corona (aparato de la firma Ahlbrandt System GmbH, Lauterbach, Alemania). Se realizaron 3 pasos de tratamiento, con una velocidad en cada caso de 10 cm/s.

### Ejemplo 2

15 Análogamente al Ejemplo 1, se produjo una película con las siguientes cuatro capas:

Capa de sustrato: extrudida

	Mezcla de PMMA/PBA - polvo	90 partes
	PMMA (peso molecular 80.000 g/mol)	10 partes
	Antioxidantes	2,0 partes
20	Agentes deslizantes	0,5 partes
	Dióxido de titanio, tipo rutilo, revestido	10 partes

Espesor de capa 130 µm

Capa de bloqueo:

	PMMA (peso molecular 300.000 g/mol)	15 partes
25	Acetato de etilo	37 partes
	2-butanona	37 partes
	Acetato de butilo	11 partes
	Absorbente de UV orgánico	0,6 partes
	ZnO, tipo nano revestido	0,5 partes,
30	SiO <sub>2</sub>	0,5 partes

Aplicación de barniz con rasqueta, anchura de rendija 15 µm. Espesor de capa seca 3 - 5 µm.

Capa superficial, capa inferior:

	PMMA (peso molecular 300.000 g/mol)	15 partes
	Acetato de etilo	35 partes
35	2-butanona	35 partes
	Acetato de butilo	15 partes
	TiO <sub>2</sub> tipo anatasa nano	1,0 partes

ZnO, tipo nano no revestido 0,5 partes,

SiO<sub>2</sub> 0,5 partes

Aplicación de barniz con rasqueta, anchura de rendija 30 µm. Espesor de capa seca 5 - 7 µm.

Capa superficial, capa superior:

5 PMMA (peso molecular 80.000 g/mol) 25 partes

Acetato de etilo 30 partes

2-butanona 30 partes

Acetato de butilo 15 partes

TiO<sub>2</sub> tipo anatasa nano 5,0 partes

10 ZnO, tipo nano no revestido 0,5 partes,

SiO<sub>2</sub> 0,5 partes

Aplicación de barniz con rasqueta, anchura de rendija 30 µm. Espesor de capa seca 5 - 7 µm.

Después del secado de la capa superficial, la superficie de la película se trató con una descarga corona (aparato de la firma Ahlbrandt System GmbH, Lauterbach, Alemania). Se realizaron 3 pasos de tratamiento, con una velocidad en cada caso de 10 cm/s.

15

**Ejemplos 3 a 8**

Análogamente al Ejemplo 1, se produjeron otras películas con las composiciones mencionadas en la siguiente Tabla 1.

Película nº	Capa de sustrato	Capa de bloqueo	Capa superficial	Pigmento en la capa superior	Contenido en TiO <sub>2</sub>
1	Película de PVC calandrada, pigmentada de blanco	.	.	TiO <sub>2</sub> rutilo revestido	12 %
2	Película de PVC calandrada, pigmentada de blanco	Capa de separación de PMMA de 5 µm	Capa de barniz de PMMA de 5 µm	Dióxido de titanio anatasa, a escala nano	1,0 %
3	Película de PVC calandrada, pigmentada de blanco	Capa de separación de PMMA de 5 µm	Capa de barniz de PMMA de 5 µm	Dióxido de titanio anatasa, a escala nano	2,0 %
4	Película de PVC calandrada, pigmentada de blanco	Capa de separación de PMMA de 5 µm	Capa de barniz de PMMA de 5 µm	Dióxido de titanio anatasa, a escala nano	4,0 %
5	Película de PVC calandrada, pigmentada de blanco	Capa de separación de PMMA de 5 µm	Capa de barniz de PMMA de 5 µm	Dióxido de titanio anatasa, a escala nano	10 %
6	Película de PVC calandrada, pigmentada de blanco	Capa de separación de PMMA de 5 µm	Capa de barniz de PMMA de 5 µm	Dióxido de titanio anatasa, a escala nano	40 %

20 Estas películas se sometieron a los siguientes ensayos.

5 Como medida de la capacidad de humectación general, se midió la tensión superficial indirectamente a través de una valoración del ángulo de borde con diferentes líquidos, las denominadas tintas de ensayo, de diferente tensión superficial. Estas tintas de ensayo son mezclas a base de agua y alcohol. Se configura un ángulo de borde únicamente cuando la tensión superficial del líquido de medición es mayor que la del sustrato sólido. Si la tensión superficial del líquido de medición es igual o menor que la tensión superficial del sustrato, tiene lugar una expansión completa (ángulo de borde = 0°).

10 Como medida de la capacidad de humectación, especialmente de agua, se midió el ángulo de borde entre la superficie de la película y el agua, disponiendo en el procedimiento “de gota sésil” una gota de agua – con tensión superficial conocida - con una pipeta sobre el sustrato de la película y se determinó ópticamente el ángulo de borde por medio de un goniómetro.

15 Como medida de la resistencia a la intemperie y de la autolimpieza se determinó con métodos colorimétricos la variación de color de la película. La colorimetría intenta, por medio de fórmulas matemáticas, representar numéricamente el resultado visual de una observación del color o de una comparación de color.  $\Delta E$  indica la distancia percibida de dos muestras de color. Con ello, debe proveerse con valores numéricos a las diferencias entre dos colores, por ejemplo entre una película original no manchada y una película manchada, de manera correspondiente a la percepción de lo intensa que sea la diferencia. El objetivo es obtener un valor numérico para una percepción diferencial con el fin de poder comunicar la diferencia de color. En este caso, un  $\Delta E$  de 1 corresponde a una diferencia pequeña, pero visible. Un  $\Delta E$  de 5 es claramente visible.

a) Exposición al aire libre:

20 Las películas a ensayar se expusieron a las condiciones climatológicas sobre un bastidor de ensayo durante 45 días. La inclinación del bastidor ascendió 45° hacia el sur y la disposición tuvo lugar en un sector con una atmósfera industrial.

b) Exposición simulada

25 La exposición simulada tuvo lugar en un aparato de ensayo Xenotest 1200 y la duración del ensayo ascendió a 500 h (aceleración: 1000 h corresponden a aproximadamente 1 año de exposición a la exposición al aire libre). En el aparato reinaban las siguientes condiciones: radiación: arco voltaico de xenón filtrado, aire filtrado, ciclo de luz/riego con agua durante 108/12 minutos.

30 Como medida de la capacidad para la autolimpieza en relación con las impurezas orgánicas, se llevó a cabo el ensayo de la resazurina. El colorante resazurina azul muestra, como indicador redox mediante una inversión irreversible del color hacia resazurina fluorescente de color rosa, una reacción química y una actividad, en este caso la reacción redox de la fotoactividad por parte de  $TiO_2$ .

Los resultados de los ensayos los recopila la siguiente Tabla.

	Película 1	Película 2	Película 3	Película 4	Película 5	Película 6
35 Tensión superficial de la tinta de ensayo [din/cm]	36	38	38+	41-	41	41
Ángulo de borde [°]	88	73	69	65	72	66
Variación de color delta E exposición al aire libre	5	0,5	0,5	0,5	0	0
Variación de color delta E Xenotest	0	0	0	0	0	0
Ensayo de resazurina	negativo	positivo	positivo	positivo	positivo	positivo

Se puede reconocer claramente que la película tomada como comparación sin capa superficial fotocatalítica se ensucia en una medida considerable durante la exposición al aire libre. Sin embargo, en este caso, la variación de color no se basa en un envejecimiento condicionado por la climatología, dado que en el Xenotest no se observa

5 variación de color alguna. El ensayo de resazurina confirma estos resultados; mientras que la película comparativa no muestra efecto alguno, tiene lugar una coloración rosa en todas las concentraciones en el fotocatalizador de las películas 2 a 6 de acuerdo con la invención, es decir las películas de acuerdo con la invención poseen una superficie fotocatalíticamente activa. En virtud de la superficie fotocatalíticamente activa tiene lugar una degradación de las impurezas adheridas en el caso de radiación con la luz solar y, con ello, una autolimpieza.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Película resistente a la intemperie, que comprende una capa de sustrato, una capa de bloqueo y una capa superficial basada en un polimetacrilato, caracterizada porque la capa superficial contiene 0,1 a 15% en peso de un fotocatalizador referido al peso total de la capa.
- 5 2.- Película según la reivindicación 1, caracterizada porque la capa de sustrato es una capa susceptible de ser unida con un perfil de material sintético, madera, metal o dos o más de los materiales mencionados.
- 3.- Película según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque la capa de sustrato se basa en poli(cloruro de vinilo), polímero de acrilato, polímero de estireno, terpolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato, terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliolefina o mezclas de diferentes poli(cloruros de vinilo), polímeros de acrilato, polímeros de estireno, terpolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliolefinas o mezclas de los polímeros mencionados.
- 10 4.- Película según la reivindicación 3, caracterizada porque la capa de sustrato consiste en 65 a 100 partes en peso de poli(cloruro(s) de vinilo) con 0 a 35 partes en peso de plastificantes y, por cada 100 partes en peso de esta mezcla, 1 a 5 partes en peso de estabilizadores y/o 0,1 a 1,5 partes de agentes deslizantes, así como 1,0 a 15 partes en peso de pigmento o mezcla de pigmentos.
- 15 5.- Película según la reivindicación 3, caracterizada porque la capa de sustrato se compone de 100 partes en peso de polimetacrilato o una mezcla de poli(acrilato) y 1 parte en peso de antioxidantes y/o 1 parte en peso de agentes deslizantes así como 1 a 15 partes en peso de pigmento o mezcla de pigmentos.
- 6.- Película según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la capa de bloqueo se basa en un polimetacrilato.
- 20 7.- Película según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la capa de bloqueo contiene una o varias sustancias absorbentes de la radiación UV y/u otros aditivos.
- 8.- Película según la reivindicaciones 6, caracterizada porque la capa de bloqueo se compone de 100 partes en peso de poli(metacrilato de metilo), así como 1 a 10 partes en peso de absorbente UV o mezcla de absorbentes UV y, eventualmente, 1-5 partes en peso de aditivos y/o 1-10 partes en peso de materiales de carga.
- 25 9.- Película según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la capa superficial se compone de 100 partes en peso de poli(metacrilato de metilo) o mezclas a base de poli(metacrilato de metilo) con otros polimetacrilatos y 1 a 10 partes en peso de fotocatalizador, así como, eventualmente, 1-5 partes en peso de aditivos y/o 1-10 partes en peso de materiales de carga.
- 30 10.- Película según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la capa superficial está constituida por dos capas, en donde el contenido en fotocatalizador en la capa superior es mayor que en la capa inferior.
- 11.- Película según la reivindicación 10, caracterizada porque el contenido en fotocatalizador en la capa superior es de 5 a 15% en peso, y en la capa inferior de 0,1 a 10% en peso.
- 35 12.- Uso de una película según una de las reivindicaciones 1 a 11 para el forrado de perfiles para ventanas, puertas y otras partes expuestas a la intemperie, caracterizado porque las superficies de las partes presentan una actividad fotocatalítica.
- 13.- Uso de una película según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de lonas, toldos, persianas o revestimientos para piscinas.
- 40 14.- Perfil de ventana a base de un perfil a base de material sintético, madera y/o metal con una película aplicada mediante forrado, caracterizado porque la película es una película según al menos a una de las reivindicaciones 1 a 11.